

مشخصات سیالات در گیر موجود در سیمان‌های کلسیتی مخازن نفتی (سازندهای بنگستان و آسماری) میدان کوپال، فروافتادگی دزفول، استان خوزستان

حمیده عبادالله‌زاده^{۱*}، علی کدخدائی^۲، علی اصغر کلاگری^۳، نصیر عامل^۴، محمد حسین حیدری فرد^۵، مریم میرشاهانی^۶

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد ژئوشیمی، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- دانشیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران ۳- استاد گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۴- استادیار گروه زمین شناسی، دانشکده علوم طبیعی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۵- کارشناسی ارشد زمین شناسی نفت، شرکت ملی نفت مناطق نفت خیز جنوب، اهواز، ایران

۶- دکترای رسوب شناسی و سنگ شناسی رسوبی، دانشگاه شهید بهشتی، پژوهشگاه صنعت نفت، ایران

*پست الکترونیک: ebadollahzadeh.h@gmail.com

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۲۷

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۰/۶

چکیده

سیالات در گیر دارای نفت، معمولاً در داخل مخازن نفتی و طول مسیر مهاجرت نفت در کانی‌ها و سیمان‌های دیاژنتیکی به دام می‌افتند. آن‌ها اطلاعات فیزیکی - شیمیایی از قبیل درجه حرارت و ترکیب سیالی را که از آن به دام افتاده در خود حفظ و نگهداری می‌کنند. با توجه به این که مخازن نفتی اغلب به وسیله نفتی که از چند منشأ مختلف تولید شده با بلوغ متفاوت در مراحل زمانی گوناگون تغذیه می‌شوند، میانبارهای نفتی می‌توانند در تعیین تاریخچه پرشدگی مخزن، محققان را یاری کنند. هدف از انجام این پژوهش بررسی پتروگرافی و فلوروسانس به همراه حرارت‌سنجی سیالات در گیر آبگین و نفتی موجود در سیمان‌های کلسیتی، رسوبات مخازن آسماری و بنگستان در میدان نفتی کوپال است. نتایج نشان می‌دهد بیشترین فراوانی دماهای یکنواختی برای میانبارهای نفتی سازند آسماری ۶۰ تا ۷۰ و ۷۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد و برای سازند سروک ۶۵ تا ۸۵ و ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. همچنین درجه شوری سیالات در گیر در نمونه‌های مطالعه شده از ۵ تا ۱۵ درصد معادل کلراید سدیم (wt% NaCl eq.) متغیر است. فلوروسانس نفت مخازن آسماری و گروه بنگستان (سروک) دو نوع رنگ فلوروسانس زرد و آبی را نشان می‌دهد. تطابق نتایج حرارت‌سنجی و فلوروسانس می‌تواند بیانگر تغذیه مخزن از دو منشأ مختلف یا پرشدگی مخزن طی چند مرحله دیاژنز باشد.

واژه‌های کلیدی: حرارت‌سنجی؛ میانبارهای سیال نفتی؛ فلوروسانس (UV)؛ فروافتادگی دزفول؛ میدان کوپال؛ مخزن بنگستان و آسماری.

مقدمه

سیالات در گیر دارای نفت^۱ نیز، معمولاً در داخل مخازن نفتی و طول مسیر مهاجرت نفت تشکیل می‌شوند. اندازه آن‌ها معمولاً از ۵۰ میلی میکرون تا حد میکرون متغیر است (England et al., 1987). مطالعات حرارت‌سنجی به

طبق تعریف، سیالات در گیر کپسول‌های در بسته‌ای هستند که اطلاعات سیال از زمان به دام افتادن را به‌طور محفوظ و بدون تغییر در خود ذخیره می‌کنند. مهم‌ترین این اطلاعات دما و ترکیب سیال در زمان به دام افتادن است (Roedder, 1986؛ Barker & Goldstein, 1990؛ Sisson et al., 1986).

1- Oil Bearing Fluid Inclusion

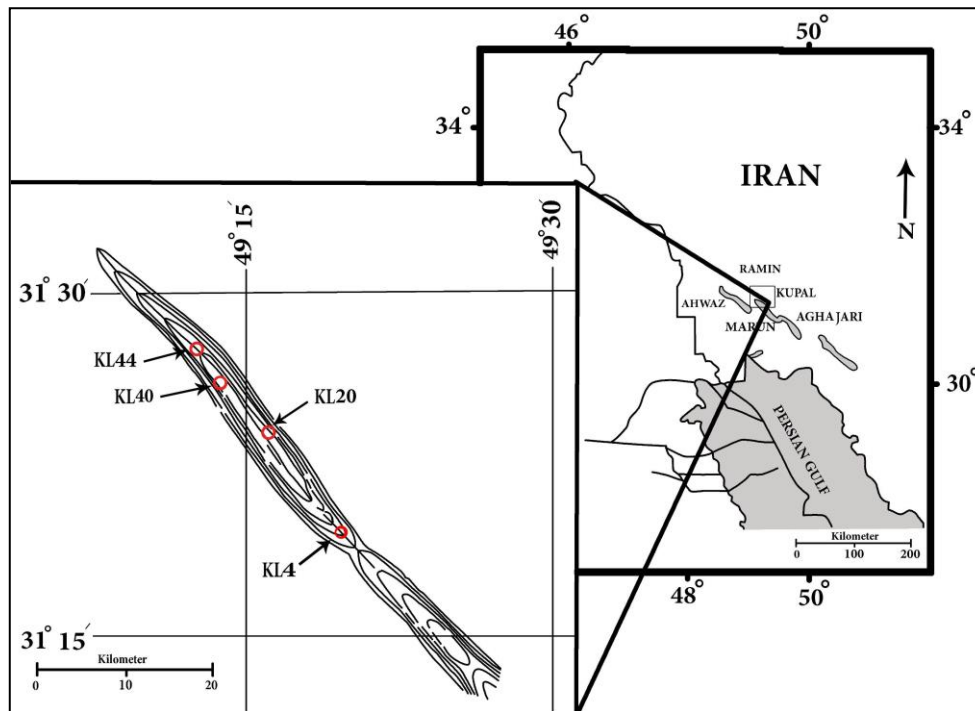
منظور تعیین بیشینه دمای تدفین، شیب زمین گرمایی دیرینه و بیشینه عمق تدفین صورت می گیرد (Burruss, 1987؛ Ceriani et al., 2002؛ Lowenstein & Brown, 1998؛ Ceriani et al., 2006؛ Ceriani et al., 2011).

هدف از انجام این پژوهش بررسی پتروگرافی و فلوروسانس به همراه حرارت سنجی سیالات در گیر آبگین و نفتی موجود در سیمانهای کلسیتی، رسوبات مخازن آسماری و گروه بنگستان در میدان نفتی کوپال است. اطلاعات به دست آمده از سیالات در گیر و ارتباط آنها نسبت به زمان رشد میانبارها، اهمیت ویژه‌ای در رابطه با تاریخچه تدفین سنگ‌ها و رسوبات پیدا کرده است (Bodnar, 1994). چون مخازن نفتی اغلب به وسیله نفتی که از چند منشأ مختلف تولید شده و با بلوغ متفاوت در مراحل زمانی گوناگون پر می‌شوند، میانبارهای نفتی می‌توانند در تعیین تاریخچه پرشدگی مخزن، محققان را یاری کنند. در طول زمان زمین‌شناسی پالس‌های نفتی مختلفی در مخزن وارد شده و تشکیل آمیزه‌ای از مرحله‌های نفتی را در مخزن می‌دهند (England et al., 1987). نفت تغذیه شده اولیه در مخزن ممکن است با یک مرحله گازی بعدی جایگزین شود و تفاوت ژئوشیمیایی جزئی در طول تغذیه، با گذشت زمان با مخلوط شدن از بین برود. این فرآیندها بازسازی دقیق تاریخچه پرشدگی مخازن نفتی را تنها با استفاده از آنالیزهای ژئوشیمیایی با مشکل مواجه می‌کند، اما میانبارهای نفتی اطلاعات نسبتاً قوی و قدیمی از مشخصات منشأ و بلوغ نفت‌های اولیه در طول مراحل اولیه پرشدگی در حوضه، به دست می‌دهند، چون این نفت‌ها از فرآیندهای ثانویه در طول زمان، حفظ شده‌اند و حالت و ترکیب آنها تغییر نمی‌کند (George et al., 2001؛ Volk et al., 2002). برای بررسی میکروسکپی سیالات در گیر نفتی از میکروسکپ فلوروسانس استفاده می‌شود. پدیده فلوروسانس در ماده آلی شامل انتشار فوتون

توسط مواد شیمیایی (فلوروفورس) می‌باشد. فلوروفورس‌ها با جذب انرژی تابشی به سطوح بالاتر برانگیخته می‌شوند و هنگام بازگشت به سطوح پایین‌تر یک پدیده لومینسانس مانند فلوروسانس تولید می‌کنند (Hercules, 1965؛ Mousseron et al., 1969). اساساً فلوروسانس مولکول‌های آلی به پدیده انتقال انرژی در باندهای $c = c$ مربوط می‌شود. سیستم‌های مزدوج به انرژی کمتری برای جدایی نیاز دارند و به آسانی در اثر تابش الکترومغناطیسی فعال می‌شوند، بنابراین ترکیبات آروماتیک و پلی‌آروماتیک مسؤل خواص فلوروسانس در مواد آلی رسوبات هستند (Wehry, 1967). میانبارهای نفتی نسبت به تغییر رنگ فلوروسانس به رنگ‌های نارنجی با درجه بلوغ^۲ ۱۵ تا ۲۰، زرد با درجه بلوغ ۲۰ تا ۳۰، سبز با درجه بلوغ ۳۰ تا ۴۰، آبی با درجه بلوغ ۴۰ تا ۵۰ و سفید با درجه بلوغ بالاتر از ۵۰ طبقه‌بندی شده‌اند (Lang & Gelfand, 1985).

زمین‌شناسی منطقه

منطقه مورد مطالعه میدان کوپال می‌باشد که یکی از میدان‌های بزرگ نفتی است و در فاصله ۶۰ کیلومتری شمال شرق اهواز در استان خوزستان در بخش مرکزی فروافتادگی دزفول شمالی با روند شمال غربی - جنوب شرقی قرار دارد (مالگرد، ۱۳۹۱) (شکل ۱). میدان کوپال شامل مخازن آسماری و گروه بنگستان است که هر دو مخزن، در مدار تولید نفت می‌باشند. سازند آسماری یکی از مهم‌ترین واحدهای سنگی دارای مخازن نفتی در حوضه زاگرس است و مخزن آسماری در این میدان شامل توالی‌های کربناته (سنگ آهک و دولومیت) همراه با میان‌لایه‌های نازکی از ماسه‌سنگ و شیل است که به طور هم‌شیب بر روی رسوبات عمیق سازند پابده قرار گرفته است (مطیعی، ۱۳۷۲).



شکل ۱: موقعیت میدان کوپال و چاه‌های مورد مطالعه (چاه‌های شماره ۴، ۴۴، ۲۰ و ۴۰) بر روی نقشه UGC رأس سازند آسماری (آمار تولید شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب، ۱۳۸۸ با کمی تغییرات).

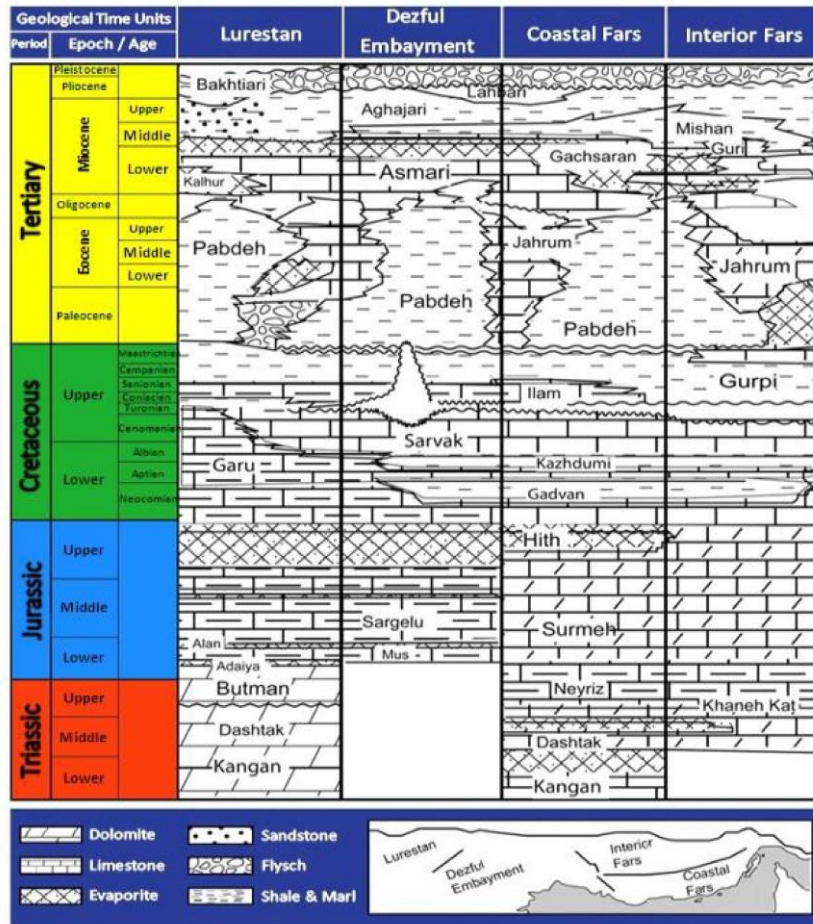
نمونه به دلیل سنگ‌شناسی یکنواخت (سنگ آهکی، دولومیتی، کربناته) چاه‌ها و دست‌یابی سخت به میانبرهای سیال در این نوع سنگ‌شناسی، متغیر بوده است. ابتدا از مغزه‌هایی که دارای رگه‌های کلسیتی بودند، ۳۱ مقطع نازک در دانشگاه تبریز تهیه شد و نوع بافت، کانی‌های غالب و سیمان‌های موجود با میکروسکپ مدل OLYMPUS-BH2 در دانشگاه تبریز مورد مطالعه قرار گرفتند. برای انجام مطالعات پتروگرافی و فلوروسانس و حرارت‌سنجی سیالات درگیر، ۲۴ مقطع دوبر صیقل با ضخامت ۱۵۰ تا ۲۰۰ میکرومتر در کارگاه مقطع‌گیری دانشگاه تربیت مدرس تهران و دانشگاه شیراز تهیه شد.

برای مطالعات پتروگرافی سیالات درگیر در این پژوهش از میکروسکپ نوری ZEISS با بزرگ‌نمایی ۸۰۰ و ۵۰۰ برابر و جهت حرارت‌سنجی سیالات درگیر از Stage:THMS600 گرم‌کننده و منجمدکننده مدل Linkam با تغییرات دمایی ۱۹۰- تا ۶۰۰+ درجه‌سانتی‌گراد

پس از سازند آسماری بیشترین میزان نفت موجود در فروافتادگی دزفول در گروه بنگستان قرار دارد و مخزن بنگستان در میدان کوپال شامل سازندهای سروک و ایلام می‌باشد. سازند سروک عمدتاً از سنگ آهک‌های قهوه‌ای رنگ توده‌ای همراه با قطعات رودیست تشکیل یافته است و سازند ایلام عمدتاً از سنگ آهک‌های رسی دانه ریز خاکستری با میان‌لایه‌های نازک شیلی تشکیل شده است (آقائاتی، ۱۳۸۹). شکل ۲ تطابق چینه‌شناسی مزوزوئیک - سنوزوئیک سازندهای زاگرس (از جمله سازندهای مورد مطالعه) را از لحاظ تغییرات رخساره‌ای و سنگ‌شناسی نشان می‌دهد (Sepehr & Cosgrove, 2004).

روش مطالعه

در این پژوهش نمونه‌ها از سنگ‌های رسوبی و مغزه‌های چاه‌های شماره ۴۰ و ۴۴ مخزن آسماری و چاه‌های شماره ۲۰ و ۴ مخزن سروک برداشت شده‌اند. فاصله برداشت



شکل ۲: تطابق چینه‌شناسی مزوزوئیک و سنوزوئیک سازندهای پهنه زاگرس از لحاظ تغییرات رخساره‌ای و سنگ‌شناسی (Sepehr & Cosgrove, 2004).

(با فیلتر ۳۴۶ نانومتر) با عدسی ۵۰x و ۱۰۰x در پژوهشگاه صنعت نفت تهران استفاده شد. جدول ۱ مشخصات نمونه‌های مورد استفاده در حرارت‌سنجی را نشان می‌دهد.

بحث و بررسی

پetroگرافی سیالات درگیر

بر اساس مطالعات پتروگرافی تمامی میانبارهای مطالعه شده در سیمان کلسیتی اسپاری یا پرکننده حفرات قالب‌های فسیلی و به صورت اولیه و ثانویه حضور دارند. میانبارهای اولیه طی رشد بلور از یک سیال به‌دام می‌افتند و اغلب به صورت پراکنده و یا به صورت میانبارهای منفرد شکل می‌گیرند. میانبارهای ثانویه پس از تبلور کامل بلور و در ریزشکستگی‌های داخل بلور به‌دام می‌افتند و معمولاً دارای

که بر روی میکروسکپ ZEISS نصب شده، در آزمایشگاه کانی‌شناسی مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران در کرج، استفاده شده است. کالیبراسیون Stage در گرمایش با دقت ± 0.6 درجه سانتی‌گراد بوده که با نیترا ت سزیم^۳ با نقطه ذوب 414°C صورت پذیرفت و در انجماد با دقت $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ و با ماده استاندارد ان-هگزان^۴ با نقطه ذوب $94/3^{\circ}\text{C}$ انجام گرفت. ۸ مقطع نازک دوبر صیقلی جهت مطالعات حرارت‌سنجی مناسب بودند که این نمونه‌ها بهترین شرایط دیاژنزی را برای مطالعه سیالات درگیر دارا بودند. برای اثبات حضور سیالات نفتی و تفکیک سیالات نفتی از آبگین از میکروسکپ Olympus مجهز به نور uv

3- Cesium nitrate
4- n-Hexane

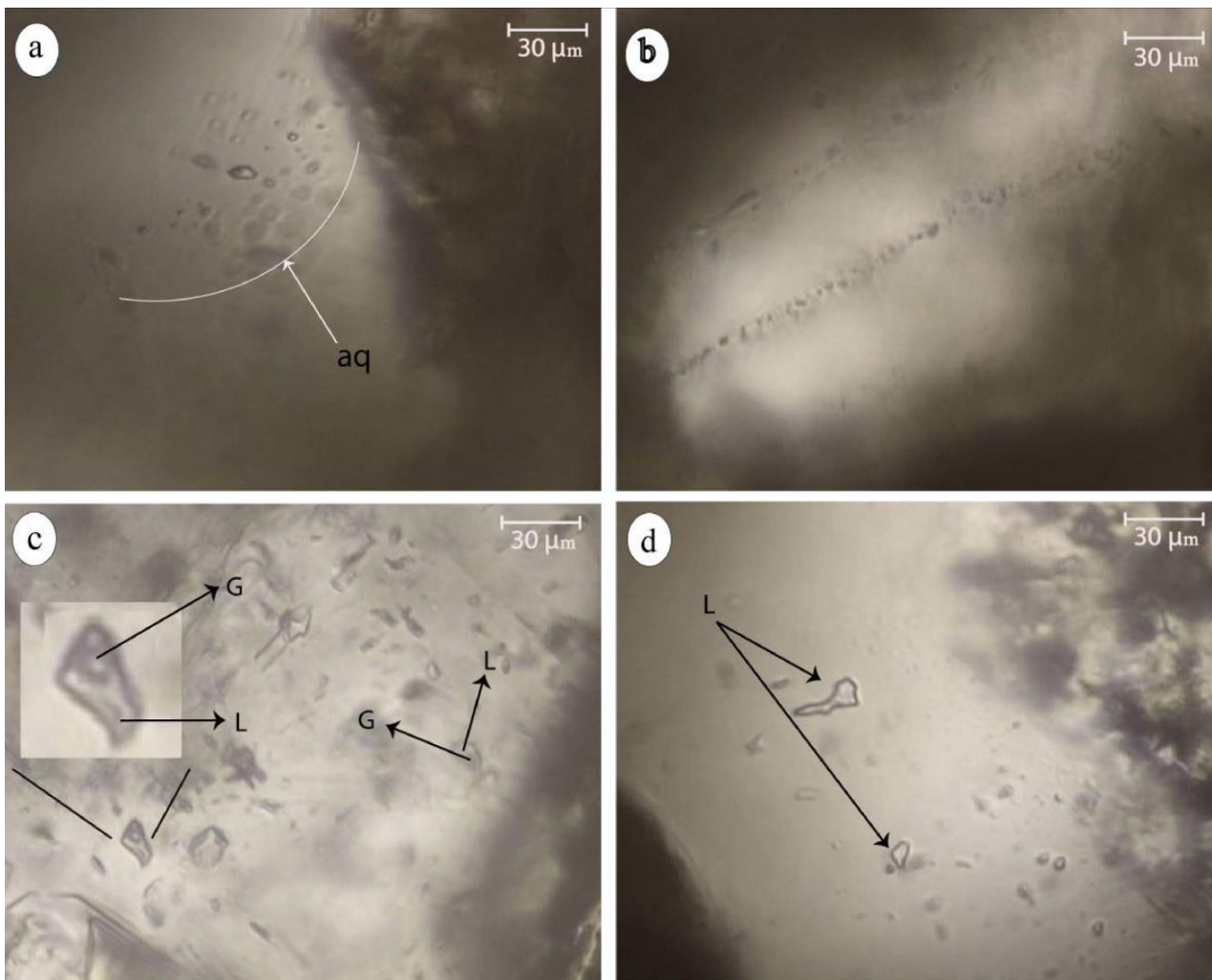
درگیر را مرحله مایع دربر می‌گیرد و مرحله گازی ۱۰ تا ۳۵ درصد حجم سیالات درگیر مطالعه شده را دربر می‌گیرد. بیشترین نوع سیال درگیر مطالعه شده در نمونه‌ها از این نوع می‌باشند. الگو دوم سیالات درگیر که به صورت تک‌مرحله مایع (آبگین یا نفتی) بودند که تقریباً ۱۰٪ میانبارها در نمونه‌های سازند آسماری را شامل می‌شود. در مجموع اگر میانبارها در دمای اتاق فاقد حباب باشند و همچنین حاصل تغییر شکل باریک شدگی نباشند، می‌توان گفت این میانبارهای سیال در دمای کمتر از ۵۰ درجه سانتی‌گراد به تله افتاده است.

روند خطی بوده و در امتداد شکستگی‌ها، سطح بلور را قطع می‌کنند (شکل ۳a,b). به طور کلی در نمونه‌های مطالعه شده، ۲ نوع سیال درگیر از نظر مرحله‌های درونی (شکل ۳c,d) به شرح زیر قابل مشاهده است:

۱- میانبارهای سیال دو مرحله‌ای غنی از مایع که به سه نوع Lwater-V، Loil-V و Lwater-Loil-V تقسیم می‌شوند.

۲- میانبارهای سیال تک‌مرحله‌ای مایع (L) که به دو نوع Lwater و Loil تقسیم می‌شوند.

در سیالات درگیر الگو اول مرحله مایع (نفتی یا آبگین) همراه با مرحله حباب‌گاز وجود دارد. بیشترین حجم سیال



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی میانبارهای سیال: (a) میانبارهای اولیه به صورت پراکنده؛ (b) میانبارهای ثانویه در امتداد ریز شکستگی‌ها؛ (c) میانبارهای دو فازی اولیه؛ (d) میانبارهای تک‌فازی مایع؛ (aq: میانبارهای آبگین، V: فاز گازی، L: فاز مایع).

از نظر ریخت‌شناسی، سیالات درگیر دارای اشکال بسیار متنوعی می‌باشند که تا حدودی توسط بلورشناسی کانی کنترل می‌شود. بسیاری از میانبارها بی‌قاعده و پهن می‌باشند. در کانی‌های نرم و سست با رخ‌هایی واضح، همانند کربنات‌های رمبوند، دیواره سیالات درگیر اغلب در طول

سطوح رخ کانی میزبان توسعه یافته‌اند. میانبارهای سیال نمونه‌های مورد مطالعه شکل‌هایی نظیر، مستطیل، بیضی، مثلث و نامنظم را نشان می‌دهند. اندازه میانبارهای سیال بین ۵ تا ۳۰ میکرومتر متغیر است.

جدول ۱: عمق و سنگ‌شناسی سازندهای نمونه‌گیری شده.

نمونه	لیتولوژی	سازند	شماره چاه	عمق برداشت نمونه (متر)	Host
A ₂₄	Sandy Dolomite	آسماری	۴۴	۳۴۶۸/۴۰	سیمان کلسیت اسپاری
A ₂₀	Limestone	آسماری	۴۰	۳۵۱۰/۶	سیمان کیست حفره پرکن
A ₁₈	Limestone	آسماری	۴۴	۳۵۲۲	سیمان کیست حفره پرکن
A ₁₀	Dolomitic Limestone	آسماری	۴۰	۳۶۱۲/۷۰	سیمان کیست حفره پرکن
B ₄	Limestone	سروک	۲۰	۴۶۱۰/۴۰	سیمان کلسیت اسپاری
B ₉	Limestone	سروک	۴	۴۲۶۹	سیمان کلسیت اسپاری
B ₇	Limestone	سروک	۴	۴۴۶۸	سیمان کلسیت اسپاری

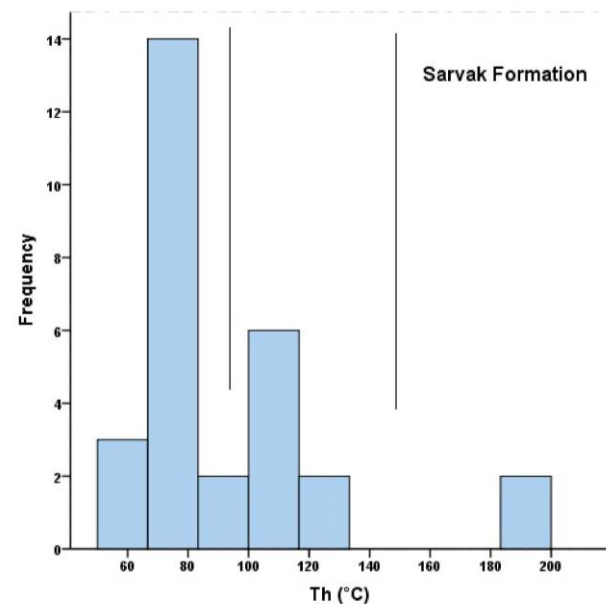
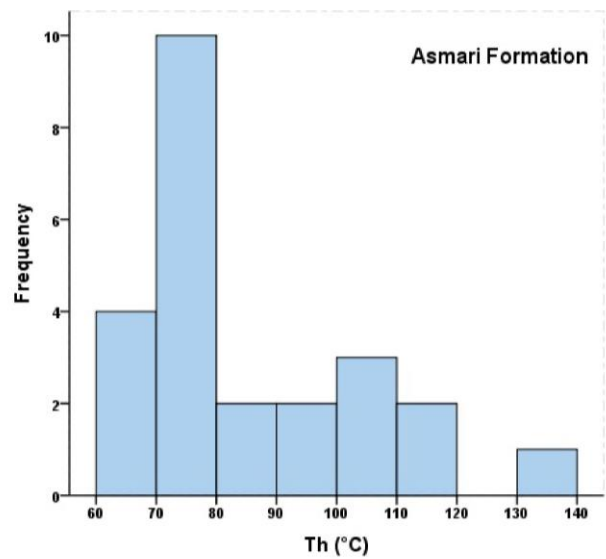
فراوانی دمای یکنواختی متعلق به میانبارها بین ۶۵°C تا ۸۵°C و ۱۰۰°C تا ۱۲۰°C است. دماهای بالاتر نظیر ۱۳۰°C تا ۱۴۰°C در سازند آسماری و بالاتر از ۱۷۰°C در سازند سروک احتمالاً به یافته‌های حرارتی گرفته شده از شکستگی‌های پهن تر دیاژنز تدفینی و مراحل نهایی دفن مرتبط می‌باشند. بر اساس مطالعات انجام شده بر روی نمونه‌های مخزن آسماری و سروک، میزان دمای ذوب یخ (T_{mice}) سازندها متغیر بوده و محدوده بین ۲°C تا ۱۴°C را نشان می‌دهند. بالاترین فراوانی T_{mice} مخزن آسماری بین ۸°C تا ۱۰°C و در مخزن سروک بین ۶/۵°C تا ۷/۵°C می‌باشد. با توجه به این که T_{mice} داده‌ها در محدوده پایین تر از ۲°C قرار گرفته‌اند می‌توان گفت که سیمان کلسیتی از سیالی با شوری بیشتر از شوری آب دریا شکل گرفته است (شکل ۵).

در نمودار ۶ دمای یکنواختی در مقابل شوری برخی از سیالات درگیر نمونه‌های مورد مطالعه نشان داده شده است.

حرارت سنجی سیالات درگیر

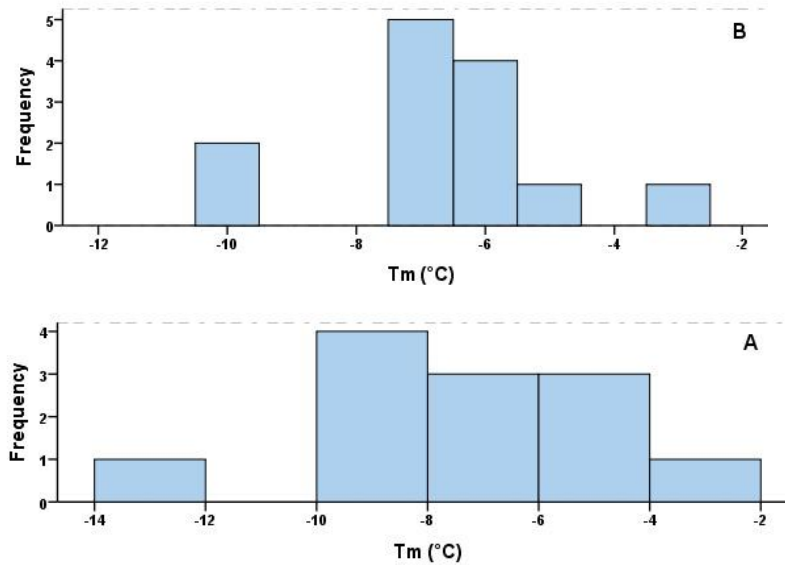
در نمونه‌های سازند آسماری ۲۴ میانبار و در نمونه‌های سازند سروک ۲۸ میانبار نفتی و نفتی - آبگین مورد حرارت‌سنجی قرار گرفتند و برای ۲۶ میانبار نفتی - آبگین نیز آخرین دمای ذوب یخ جهت تعیین شوری به دست آمد. در همه اندازه‌گیری‌ها میانبارهای سیال به مرحله مایع همگن شدند که این نشانگر به‌دام افتادگی در مرحله مایع می‌باشد. با توجه به شکل ۴ دمای یکنواختی برای میانبارهای نفتی درون مخازن آسماری محدوده گسترده از ۶۰°C تا ۱۲۰°C را نشان می‌دهد. بالاترین فراوانی دمای یکنواختی برای میانبارهای نفتی اولیه در سیمان کلسیتی سازند آسماری ۶۰°C تا ۷۰°C، ۶۰°C تا ۸۰°C و ۱۰۰°C تا ۱۱۰°C است. یافته‌های حرارت سنجی سازند سروک (مخزن بنگستان) سه نسل از میانبارهای سیال با دمای همگن‌شدگی بین ۵۰°C تا ۸۷°C و ۱۰۰°C تا ۱۳۷°C و گروه سوم بالاتر از ۱۷۰°C را نشان می‌دهند که بیشترین

ایلیت است (Einsele, 1992; Al-Aasm *et al.*, 1993). سیالات ارگانیکی با شوری بیشتر از آن در آب‌های دریایی (بیشتر از ۳/۵ wt% NaCl) از منشأ حوضه عمیق محتمل‌تر به نظر می‌رسد (Goldstein, 2001). در این سیستم فشار بالای سیال و فشار سازندی می‌تواند عامل اصلی مهاجرت نفت از سنگ منشأ کژدمی به مخزن سروک و آسماری باشد، همچنین سیمان‌های کلسیتی دارای میانبراهای نفتی با رنگ فلوروسانس زرد و آبی در مخازن آسماری و سروک و دمای یکنواختی متناسب با دمای زایش نفت (تقریباً 60°C تا 120°C) دارند. با توجه به نمودار Th در مقابل شوری سیالات درگیر (شکل ۶) میانگین دما در کل از سازند آسماری به سمت سازند سروک افزایش می‌یابد و روند افزایش دمای میانبراهای نفتی مطابق با گرادیان زمین‌گرمایی سازند است. برای تخمین شیب زمین‌گرمایی گذشته^۵ که سنگ‌ها طی تاریخچه تدفین متحمل شده‌اند از حداکثر دمای همگن شدن به دست آمده می‌توان استفاده کرد (Lowenstein, 1998; Burruss, 1987). به منظور بررسی این الگو با در نظر گرفتن دمای سطحی 20°C در سطح در چاه ۴۰ سازند آسماری و چاه ۲۰ سازند سروک نمودار حداکثر دمای همگن شدن در مقابل عمق، ترسیم شد (شکل ۷). با توجه به شکل ۷ تغییرات حرارت نسبت به عمق در میدان کوپال گرادیان حرارتی خیلی ثابت نیست. شیب حرارتی در چاه ۴۰ سازند آسماری تقریباً ملایم تر و حدود $28^{\circ}\text{C}/\text{km}$ است. اما شیب حرارتی در چاه ۲۰ بنگستان بیشتر از آسماری و تقریباً برابر $33^{\circ}\text{C}/\text{km}$ می‌باشد. در کل گرادیان حرارتی در چاه ۲۰ بالاتر از گرادیان حرارتی در چاه ۴۰ است.

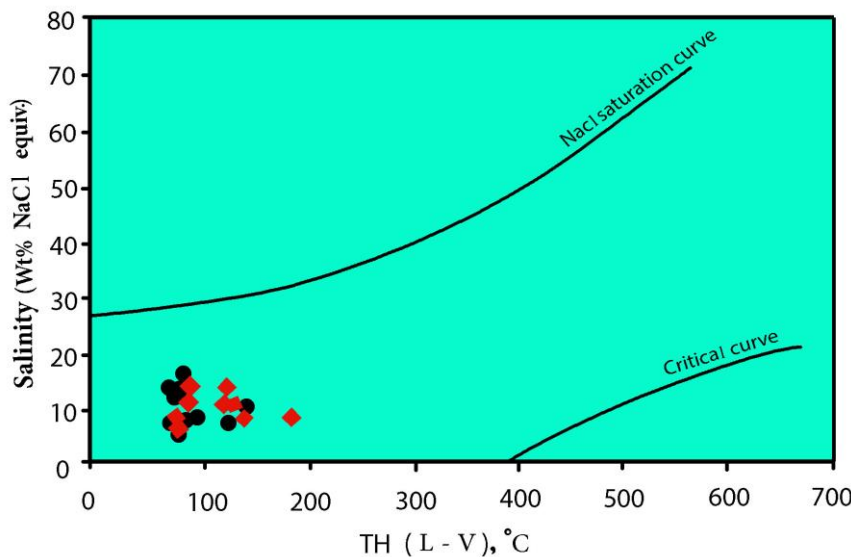


شکل ۴: نمودار ستونی مربوط به دمای همگن شدن در مقابل فراوانی برای سیالات درگیر سازند آسماری و سیالات درگیر سازند سروک.

تغییرات دما و شوری در نمونه‌های سازند سروک به ترتیب بین 80°C تا 140°C و ۸ تا ۱۲ درصد معادل کلراید سدیم (wt% NaCl) و در نمونه‌های سازند آسماری دما و شوری به ترتیب بین 60°C تا 100°C و ۸ تا ۱۴ درصد معادل کلراید سدیم (wt% NaCl) است. میانگین شوری در سیمان‌های کلسیتی سازند آسماری و سروک ۱۰ wt% NaCl است که این مقدار بیشتر از انتظار از یک سیال منشأ گرفته از آب زدایی تبدیل مونتورینیت به



شکل ۵: نمودار ستونی نقطه ذوب آخرین بلور یخ در مقابل فراوانی برای سیالات درگیر؛ (A) سازند آسماری؛ (B) سازند سروک.

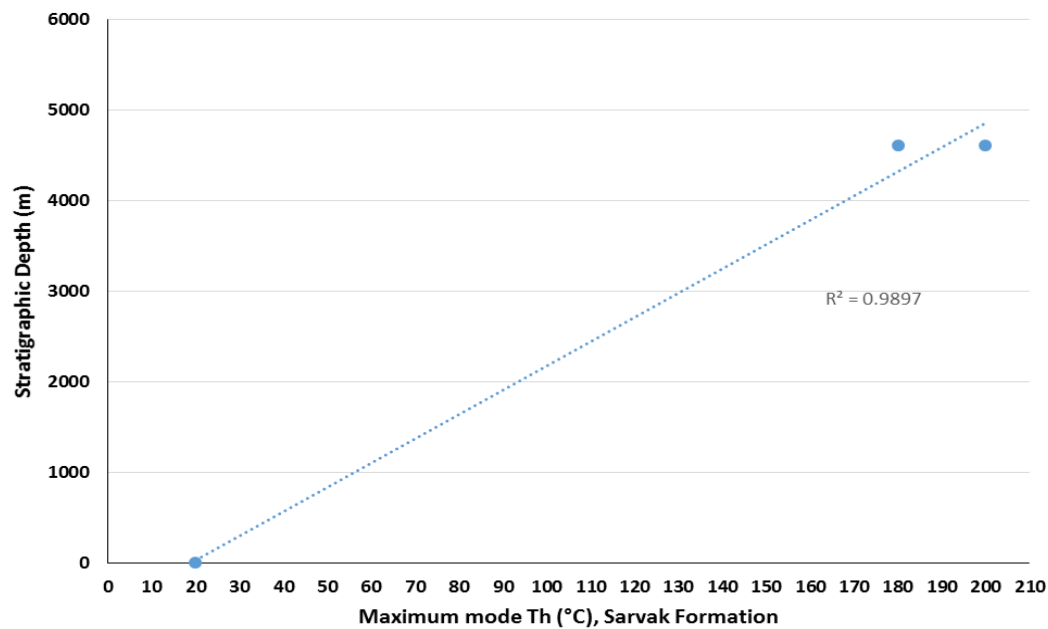
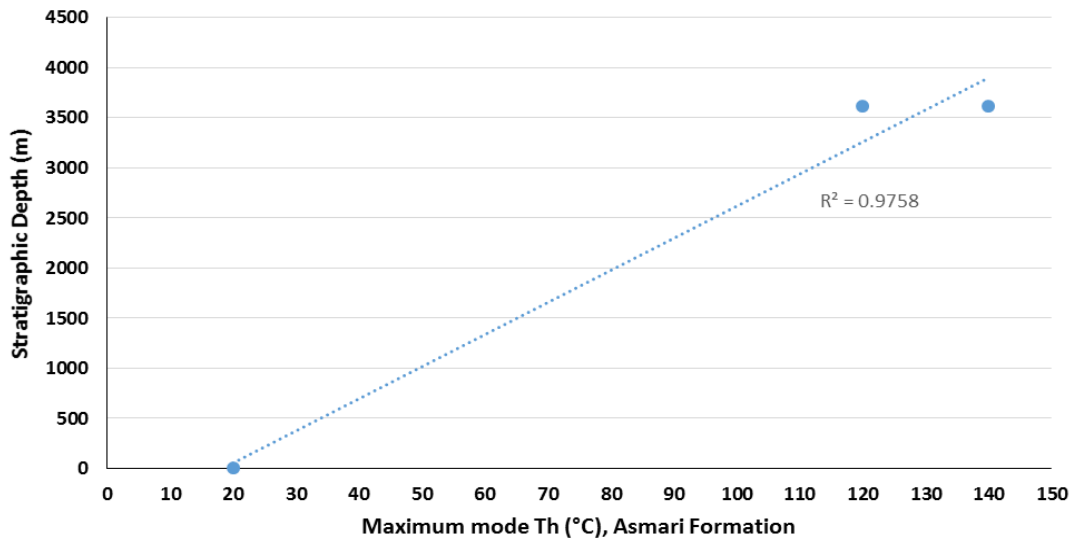


شکل ۶: نمودار شوری سیالات درگیر در برابر دمای همگن‌شدگی (Wilkinson, 2001); دایره‌های مشکی مربوط به سازند آسماری و مربع‌های قرمز رنگ مربوط به سازند سروک می‌باشند.

Goldstein., 2001؛ 2001) نتایج نشان می‌دهد که نفت مخازن آسماری و سروک دارای دو رده رنگ فلوروسانس زرد و آبی بوده که بیانگر تغذیه مخزن از دو منشأ مختلف است. رنگ‌های فلوروسانس آبی با منشأ نفت نسبتاً بالغ و سبک (۴۰-۵۰ API) دارای آلکان‌های سبک‌تر و آروماتیک‌های کمتر و رنگ فلوروسانس زرد با منشأ نفت نسبتاً نابالغ و سنگین (۲۰-۳۰ API) با زنجیره طولانی آلکان‌ها و آروماتیک‌ها می‌باشد.

فلوروسانس سیالات درگیر

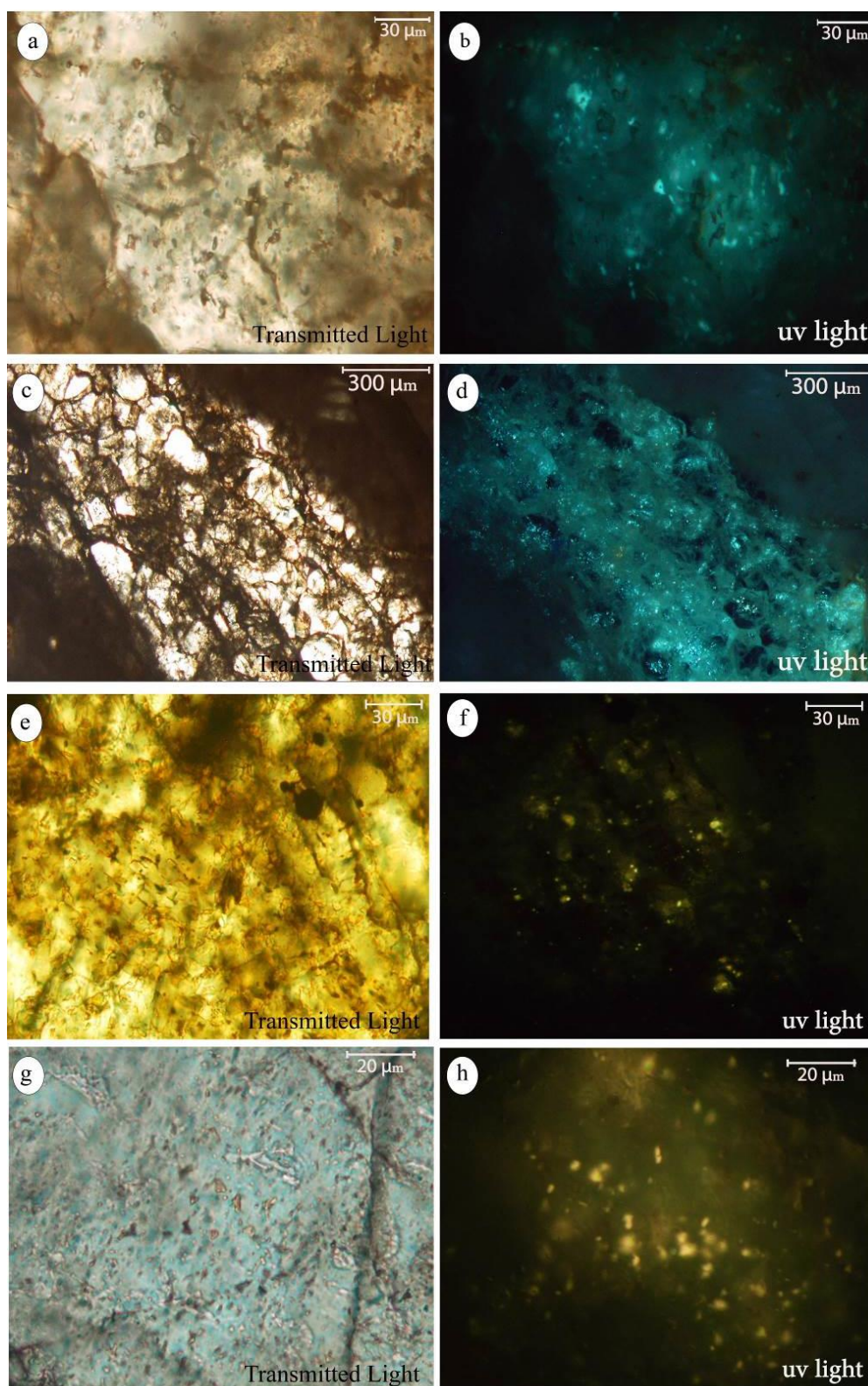
مطالعه فلوروسانس مقاطع دوبر صیقل از سازندهای آسماری و سروک نشان داد که اکثر میانبارهای سیال، نفتی بوده و معمولاً در رگه‌های سیمانی یا حفره‌هایی که با کلسیت پر شده حضور داشته‌اند (شکل ۸ و ۹). میانبارهای آبگین در زیر نور ماوراءبنفش (uv) هیچ نوری ندارند و حضور آن‌ها همراه با میانبارهای نفتی نشان‌گر هم منشأ بودن سیال‌های نفتی و آبگین است. بر اساس رنگ‌های فلوروسانس میانبارهای نفتی (Munz., Burruss., 1991)؛



شکل ۷: نمودار حداکثر دمای همگن شدن در برابر عمق برای چاه شماره ۴۰ سازند آسماری و چاه شماره ۲۰ سازند سروک.

در محیط حاضر بوده است (شکل ۸a-d). در برخی مقاطع سیمان پرکننده بین ذرات و قالب‌های فسیلی اغلب دارای میانبارهای آبدگین بوده و فقط در چندین نقطه از سطح سیمان‌ها میانبارهای نفتی با فلوروسانس زرد قابل مشاهده است. در واقع می‌توان گفت که مرحله مهاجرت نفت هم‌زمان با تشکیل این سیمان بوده است (شکل ۸e-h).

نمونه‌های مربوط به مخزن سروک، حاوی اجتماع زیاد میانبارهای نفتی آبی رنگ به صورت نقاط ریز در سطح است که نشان می‌دهد، سیال نفتی هم‌زمان با سیال دیاژنزی پرکننده سیمان رگه‌ای در محل حاضر بوده است. همچنین شکستگی‌های ریز در این مقاطع فاقد میانبارهای نفتی بودند و تنها شکستگی‌های پهن دارای میانبارهای نفتی بودند که این مسأله نیز نشان می‌دهد، مرحله دیاژنز دو مرحله شکستگی داشته که در زمان تشکیل رگه پهن تر سیال نفتی

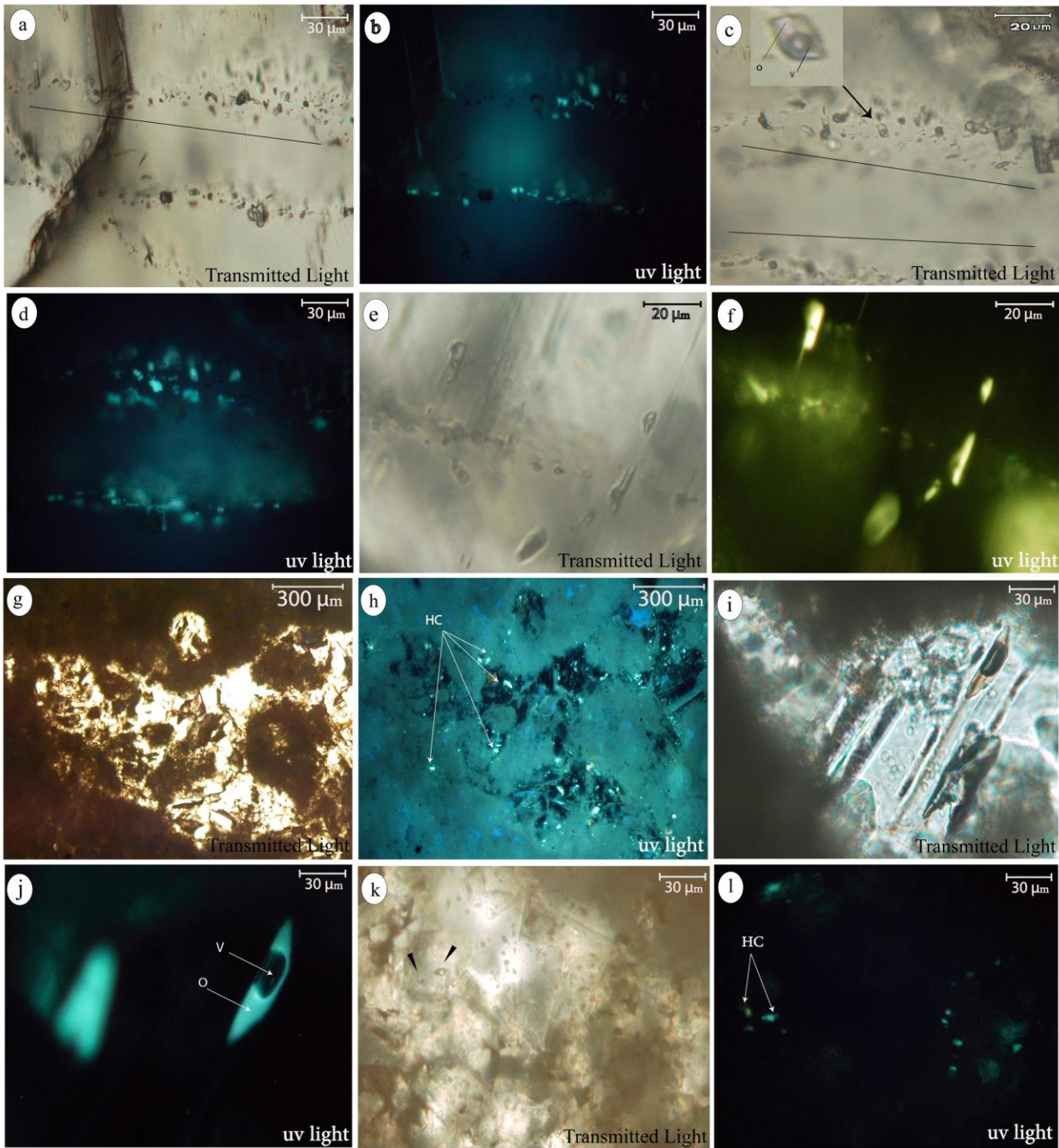


شکل ۸: تصاویر میکروسکوپی انواع میانبارهای نفتی واقع در سیمان‌های کلسیتی در مقاطع دوبرصیقل سازند سروک؛ (a,c) تصاویر قسمت‌های مختلف از سیمان رگه‌ای دارای میانبارهای آبگین و نفتی؛ (b, d) تصاویر a,c در نور uv که میانبارهای نفتی اولیه با فلوروسانس آبی رنگ در سطح رگه قابل مشاهده می‌باشد (از عمق ۴۶۱۰/۴۰ متری)؛ (e,f) سیمان پرکننده بین ذرات دارای میانبارهای نفتی اولیه با رنگ فلوروسانس زرد (از عمق ۴۴۶۸ متری)؛ (g,h) سیمان پرکننده حفرات و قالب فسیل‌ها، دارای میانبارهای نفتی اولیه و ریز به ریز رنگ فلوروسانس زرد (از عمق ۴۲۶۹ متری).

نتیجه‌گیری

سیالات درگیر در نمونه‌های مورد مطالعه به صورت اولیه و ثانویه حضور داشته‌اند. اکثر میانبارهای موجود در سیمان‌های کلسیتی به صورت دو مرحله‌ای (Lwater-Loil-V، V، Loil-V و Lwater-V) و تک مرحله‌ای مایع (L) می‌باشند. الگو دوم سیالات درگیر که به صورت تک مرحله مایع (آبگین یا نفتی) بودند در نمونه‌های سازند آسماری مشاهده شدند. در مجموع می‌توان گفت این میانبارهای سیال در زیر دمای 50°C تشکیل شده‌اند. بیشترین دمای یکنواختی در مخزن آسماری بین 60°C تا 70°C و 70°C تا 80°C می‌باشد. همچنین یافته‌های حرارت‌سنجی سازند سروک (مخزن بنگستان) سه نسل از میانبارهای سیال با دمای همگن‌شدگی بین 65°C تا 85°C و 100°C تا 120°C و گروه سوم بالاتر از 170°C را نشان می‌دهند. بالاترین دمای همگن شدن به دست آمده می‌تواند تخمینی از بیشینه دمای تدفین باشد. بر اساس این الگو، شیب حرارتی در چاه ۴۰ سازند آسماری تقریباً ملایم‌تر و حدود $^{\circ}\text{C}/\text{km}$ ۲۸ است. اما شیب حرارتی در چاه ۲۰ بنگستان بیشتر از آسماری و تقریباً برابر $^{\circ}\text{C}/\text{km}$ ۳۳ می‌باشد. در کل گرادیان حرارتی در چاه ۲۰ بالاتر از گرادیان حرارتی در چاه ۴۰ می‌باشد. بر اساس رنگ‌های فلوروسانس میانبارهای نفتی، نتایج نشان دادند که نفت مخازن آسماری و سروک دارای دو نوع رنگ فلوروسانس زرد و آبی می‌باشد. رنگ فلوروسانس آبی به منشأ نفت نسبتاً بالغ و سبک ($40-50$ API) و رنگ فلوروسانس زرد با منشأ نفت نسبتاً نابالغ و سنگین ($20-30$ API) مربوط می‌شود. ارتباط بین پارامترهای فلوروسانس و انطباق آن با یافته‌های ژئوشیمیایی، API و چند گروه Th متفاوت در هر سازند، تشخیص و توصیف نسل‌های مختلفی از هیدروکربن‌های به‌دام افتاده در کانی‌ها و قسمت‌های مختلف سیمان در طول دیاژنز و رسوب سنگ را فراهم می‌کند.

حضور میانبارهای نفتی با فلوروسانس آبی و زرد در سازند سروک نشان می‌دهد که نفت موجود در مخزن دارای دو منشأ است که یکی سنگ منشأ کژدمی و دیگری نفت‌زایی شیل‌های موجود در سازند ایلام یا پابده می‌باشد. اشکان (۱۳۸۳) بر اساس مطالعات ژئوشیمیایی در میدان کوپال وجود شاخص اولئان در نفت سنگ مخزن سروک به اثبات رسانده است. اولئان از نهان‌دانگان و گیاهان عالی با سن کراتاسه بالایی جوان‌تر مشتق شده است. Ekweozor & Telnaes (1989) پیشنهاد کردند که شاخص اولئان عموماً از مقادیر پایین در سنگ‌های نابالغ تا یک ماکزیمم در بالای پنجره زایش نفت افزایش می‌یابد (Hunt, 1996). پس با توجه به وجود اولئان در سازند سروک منشأ میانبارهای نفتی با فلوروسانس زرد، نفت‌زایی شیل‌های موجود در سازند ایلام یا سازند پابده محتمل‌تر است. همچنین می‌توان توجه نمود که مخزن در چندین مرحله تغذیه شده است که در مرحله اول از سنگ منشأ کژدمی نفت با بلوغ پایین به‌دام افتاده، سپس در مرحله دوم با افزایش عمق و حرارت، نفت با بلوغ بالاتری در مخزن زایش کرده که فلوروسانس آبی را نشان می‌دهند ولی با توجه به وجود اولئان احتمال اول قوی‌تر است. این فرضیه نیاز به مطالعه بیشتر روند دیاژنز مخازن و انجام مطالعات تکمیلی مانند GC-MS میانبارهای سیال و مقایسه ژئوشیمیایی آن با سنگ منشأهای منطقه مورد مطالعه می‌باشد. میانبارهای نفتی با فلوروسانس آبی و زرد در مخزن آسماری نیز دو منشأ مختلف برای نفت این مخزن نشان می‌دهد (شکل ۹)، به این صورت که احتمالاً میانبارهایی با فلوروسانس آبی از سنگ منشأ کژدمی با بلوغ حرارتی بالاتر به‌دام افتاده و میانبارهایی با فلوروسانس زرد رنگ می‌تواند از سنگ منشأ ناشناخته که نفت آن عمق و حرارت کمتری تحمل کرده و بلوغ پایین‌تری دارد، به‌دام افتاده باشد.



شکل ۹: تصاویر میکروسکوپی انواع میانبارهای نفتی واقع در سیمان‌های کلسیتی در مقاطع دو بر صیقل سازند آسماری؛ (a-d) میانبارهای نفتی و آبی به صورت ثانویه و در امتداد درز و شکاف (از عمق ۳۵۲۲ متری)؛ (e,f) میانبارهای نفتی دو فازی، با اندازه تقریباً ۱۰ میکرون و با رنگ فلوروسانس زرد (از عمق ۳۶۱۲ متری)؛ (g,i) سیمان پرکننده حفره دارای میانبار نفتی با حباب بخار بزرگ و رنگ فلوروسانس آبی (از عمق ۳۶۱۲ متری)؛ (k,l) سیمان رگه‌ای دارای میانبارهای نفتی به رنگ فلوروسانس زرد و آبی کنار هم (از عمق ۳۴۹۰/۶ متری) (o) فاز نفتی، v: فاز بخار یا گازی، HC: میانبارهای نفتی).

سپاس‌گزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از شرکت ملی مناطق نفت‌خیز جنوب، به ویژه بخش ژئوشیمی جهت فراهم نمودن نمونه‌ها و تأمین بودجه مورد نیاز انجام این پروژه

تحقیقاتی و همچنین دانشگاه تبریز، پژوهشگاه صنعت نفت تهران و مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران در کرج به منظور استفاده از امکانات آزمایشگاهی جهت آنالیز نمونه‌ها تشکر و قدردانی نمایند.

منابع

- آورجانی، ش.، طاهری، م.، امیری بختیار، ح.، رحمانی، ع.، ۱۳۸۸. آمار تولید شرکت ملی مناطق نفت خیز جنوب اهواز. یازدهمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، مشهد، ۱۱.
- آقاناتی، س.ع.، ۱۳۸۹. زمین‌شناسی ایران. سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، ۵۸۶ ص.
- اشکان، م.ع.، ۱۳۸۳. اصول مطالعات ژئوشیمیایی سنگ منشأ هیدروکربوری و نفت‌ها. انتشارات روابط عمومی شرکت ملی نفت ایران، ۳۵۵ ص.
- مطیعی، ه.، ۱۳۷۲. زمین‌شناسی نفت زاگرس. سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، تهران، ۵۳۶ ص.
- مالگرد، ش.، ۱۳۹۱. مطالعه زمین‌شناسی و مدل‌سازی مخزن آسماری میدان کوپال. گزارش محرمانه شرکت نفت‌خیز جنوب.
- Al-Aasm, I.S., Muir, I., & Morad, S., 1993. Diagenetic conditions of fibrous calcite vein formation in black shales: petrographic and chemical evidence. *Canadian Journal of Petroleum Geology* 41: 46-56.
- Barker, C.E., & Goldstein, R.H., 1990. Fluid inclusion technique for determining maximum temperature and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer. *Geology*, 18: 1003-1006.
- Bodnar, R.J., 1994. Philosophy of fluid inclusion analysis. In: De Vivo B., & Frezzotti, M.L., (eds.), *Fluid Inclusions in Minerals, Methods and Applications*. Virginia Tech, Blacksburg, A: 1-6.
- Burruss, R.C., 1991. Practical aspects of fluorescence microscopy of petroleum fluid inclusions. Luminescence microscopy and spectroscopy: Qualitative and quantitative applications. In: Barker, C.E., Kopp, O.C. (eds.), *Mechanics of Sediment Movement Short Course 25*: 1-7.
- Burruss, R.C., 1987. Diagenetic paleotemperatures from aqueous fluid inclusions re-equilibration of inclusions in carbonate cements by burial heating. *Mineral Magazine*, 51: 477-481.
- Ceriani, A., Calabro, R., Di Giulio, A., & Buonaguro, R., 2011. Diagenetic and thermal history of the Jurassic Tertiary succession of the Zagros Mountains in the Dezful Embayment (SW Iran): constraints from fluid inclusions. *International Journal of Earth Sciences*, 100 (6): 1265-1281
- Ceriani, A., Di Giulio, A., Fantoni, R., & Scotti, P., 2006. Cooling in rifting sequences during increasing burial depth due to heat flow decrease. *Terra Nova*, 18:365-371.
- Ceriani, A., Di Giulio A., Goldstein, H., & Rossi, C., 2002. Diagenesis associated with cooling during burial: An example from Lower Cretaceous reservoir sandstones (Sirt basin, Libya). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86 (9): 1573-1591.
- Einsele, G., 1992. Sedimentary Basins. *Springer-Verlag*, Berlin, 628 p.
- England, W.A., Mackenzie, A.S., Mann, D.M., & Quigley, T.M., 1987. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of Geological Society*, London 144: 327-347.
- Ekweozor, C.M., & Telnaes, N., 1989. Oleanane parameter: verification by quantitative study of the biomarker occurrence in sediments of the Niger delta. *Organic Geochemistry*, 16 (1-3): 401-413.
- George, S.C., Ruble, T.E., Dutkiewicz, A., & Eadington, P.J., 2001. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colors. *Applied Geochemistry* 16: 451-473.
- Goldstein, R.H., 2001. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos*, 55: 159-192.
- Hercules, D.M., 1965. Theory of luminescence processes. In: Hercules, D.M., (ed.), *Fluorescence and phosphorescence analysis*. Wiley Interscience, New York.
- Hunt, J.M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd edition, *Freeman and Company*, 734 p.
- Lang, W.H., & Gelfand, J.C., 1985. The evaluation of shallow potential in a deep field wildcat. *Log Analyst* 26: 13-22.
- Lowenstein, T.K., Li, J., & Brown, C.B., 1998. Paleotemperatures from fluid inclusions in halite: method verification and a 100,000 year paleotemperature record, Death Valley, CA. *Chemical Geology*, 150, 223-242.
- Mousseron, M., Canet, M., & Mani, J., 1969. Photochimie et Reactions Moleculaires. Dunod, Paris, 244 p.
- Munz, I.A., 2001. Petroleum inclusions in sedimentary basins: systematics, analytical methods and applications. *Lithos*, 55: 193-210.

- Roedder, E., 1986. The origin of fluid inclusions in gemstones. In: Gübelin, E., & Koivula, J., (eds.), Photoatlas of Inclusions in Gemstones, *ABC Edition*, Zurich, 62-87.
- Sepehr, M., & Cosgrove, J.W., 2004. Structural framework of the Zagros Fold-Thrust Belt, Iran. *Marine and Petroleum Geology*, 21: 829–843.
- Sisson, V.B., Lovelace, R.W., Maze, W.B., & Bergman, S.C., 1993. Direct observation of primary fluid-inclusion formation. *Geology*, 21: 751-754.
- Volk, H., George, S.C., Killips, S.D., Lisk, M., Ahmed, M., & Quezada, R.A., 2002. The use of fluid inclusion oils to reconstruct the charge history of petroleum reservoirs — an example from the Taranaki Basin. *Proceedings of the 2002 New Zealand Petroleum Conference, Auckland, Crown Minerals, Auckland*, 1: 221–233.
- Wehry, E.L., 1967. Structural and environmental factors in fluorescence. In: Guilbaut, G.G., (ed.), Fluorescence, theory, instrumentation and practice. *Marcel Dekker, Inc.*, New York.
- Wilkinson, J.J., 2001. Fluid inclusions in hydrothermal ore deposits. *Lithos*, 55: 229-2725.

Characterization of oil-bearing fluid inclusions in calcite cement of oil reservoirs of Kupal oil field (Asmari and Bagestan Formations), Dezful embayment, Khuzestan province

Ebadollahzadeh, H.^{1*}, Kadkhodaie, A.², Calagari, A.A.³, Amel, N.⁴, Heidarifard, M.H.⁵, Mirshahani, M.⁶

1- M.Sc. Student of geochemistry, Department of Geology, Faculty of Nature Science, Tabriz University, Iran

2- Associate professor, Department of Geology, Faculty of Nature Science, Tabriz University, Iran

3- Professor, Department of Geology, Faculty of Nature Science, Tabriz University, Iran

4- Assistant professor, Department of Geology, Faculty of Nature Science, Tabriz University, Iran

5- M.Sc. of Petroleum Geology, Head of Geochemistry, Department of Geology, National Iranian South Company, Iran

6- Research Institute of Petroleum Industries, Shahid Beheshti University, Iran

*E-mail: Ebadollahzadeh.h@gmail.com

Introduction

Oil-bearing fluid inclusions within oil reservoirs are usually trapped in the course of migration and during the formation of diagenetic neomorph mineral phases and associated cements. Their size often varies from 2 μ m to 50 μ m (England *et al.*, 1987). They preserve the physico-chemical data such as temperature and composition of the fluids at the time of entrapment (Roedder, 1986; Barker & Goldstein, 1990; Sisson *et al.*, 1993). Since the oil reservoirs are commonly filled by oils of many origins with different maturity at various stages, investigation of the oil inclusions can help researchers determine the history of accumulation of oil within the reservoirs (England *et al.*, 1987). Microthermometric studies have been done in order to determine the maximum burial temperature, paleogeothermal gradient and maximum depth of burial (Burruss, 1987; Lowenstein & Brown, 1998; Ceriani *et al.*, 2002; Ceriani *et al.*, 2006; Ceriani *et al.*, 2011)

The main objective of this research is to use the petrographic and fluorescence spectroscopy along with oil and aqueous inclusions microthermometry in cements of Asmari and Bagestan sedimentary formations of the Kupal oil field.

For recognition of oil inclusions fluorescence microscopy was applied. The phenomenon of fluorescence in organic matter consists of the emission of photons by chemical entities. Fluorophores are able to absorb part of the incident energy, rising from a fundamental energy state of higher energy. The return to the ground state may then produce a luminescence phenomenon such as fluorescence (Hercules, 1965; Mousseron *et al.*, 1969). Essentially the fluorescence of organic molecules is related to the energy transition phenomena in the C=C bands. The conjugated system requires a lower excitation energy therefore, aromatic and polyaromatic compounds are mainly responsible for the fluorescence properties of sedimentary organic matters (Wehry, 1967).

Oil inclusions are classified with respect to changes in color of fluorescence: Orange colors with maturity (API): 15-20, Yellow colors with maturity (API): 20-30, blue colors with maturity (API): 30-40, white colors with maturity (API): 40-50 and White with maturity (API) > 50 (Lang & Gelfand, 1985).

Geologic setting

Kupal oil field is one of the main oil fields which is located about 60 km northeast of Ahwaz, Khuzestan Province. The area is located in central part of northern Dezful embayment. This oil field includes Asmari and Bagestan reservoirs both of which are currently producing oil.

Methods

In this study, samples were collected from sedimentary rocks and core logs of the Asmari reservoir (No. 40 and 44) and Sarvak reservoir (No. 20 and 4).

To carry out this study, wafers of doubly polished sections (150 -200 μ m) were prepared for fluorescence studies and discrimination of inclusions (aqueous and petroleum) was done by using Olympus microscope equipped with

UV light (with 340 nm filter). The microthermometric measurements were performed using a Linkam THMS600 heating - freezing stage.

Discussion

Fluid inclusions petrography: Based on petrographic studies, The majority of the studied fluid inclusions are hosted by sparry calcite cements and calcites filling the solution casts and cavities. The sparry calcite cements exhibit a variety of primary and secondary fluid inclusions. Most of them are hydrocarbon bearing fluid inclusions.

Fluid inclusions micro thermometry: The obtained results showed that the highest frequency of homogenization temperatures in oil inclusions are 60-70 °C and 70-80 °C in Asmari Formation and 65-85 °C and 100-120 °C in Sarvak Formation. Also the salinity of fluid inclusions in the studied samples vary from 5 to 15 wt% NaCl eq.

Fluid inclusions fluorescence: The fluorescence studies on oil reservoirs of Asmari and Bangestan (Sarvak) Formations illustrate two types of fluorescent colors, yellow and blue. Combination of the results obtained from micro-thermometry and fluorescence studies indicate that Asmari and Bangestan (Sarvak) reservoirs were fed by two different sources or were filled through several stages of diagenetic processes. The blue fluorescent color indicates the higher degree of maturity (API: 50-40) while yellow fluorescent color reflects relatively immature and heavy (API: 30-20) oil. Aqueous fluids are non-fluorescent.

Conclusion

The sparry calcite cements exhibit a variety of primary and secondary fluid inclusions. Most of them are hydrocarbon bearing fluid inclusions. Highest frequency of homogenization temperatures in oil inclusions are 60-70 °C and 70-80 °C in Asmari Formation and 65-85 °C and 100-120 °C in Sarvak Formation. The results of fluorescence studies showed that the oils from Asmari and Bangestan (Sarvak) reservoirs have two types of fluorescent colors (yellow and blue) that indicating the reservoirs were fed by two different sources. The blue fluorescent color indicates the higher degree of maturity (API: 50-40) while yellow fluorescent color reflects relatively immature and heavy (API: 30-20) oil. Combination of fluorescent, geochemical, and microthermometric data in Asmari and Bangestan Formations revealed that there were various generations of hydrocarbons filling the reservoirs.

Acknowledgments

The authors would like to thank the National South Oil Company for providing samples and funds for this research project. Our appreciation also extend to University of Tabriz, Research Institute of Petroleum Industries, and Iran Mineral Processing Research Center for furnishing laboratory facilities for this research.

Keywords: Asmari and Bangestan Formation; Dezful embayment; Fluid inclusion; Microthermometry; Fluorescence; Kupal oilfield.

Reference

- Barker, C.E., & Goldstein, R.H., 1990. Fluid inclusion technique for determining maximum temperature and its comparison to the vitrinite reflectance geothermometer. *Geology*, 18: 1003-1006.
- Burruss, R.C., 1987. Diagenetic paleotemperatures from aqueous fluid inclusions re-equilibration of inclusions in carbonate cements by burial heating. *Mineral Magazine*, 51: 477-481.
- Ceriani, A., Calabro, R., Di Giulio, A., & Buonaguro, R., 2011. Diagenetic and thermal history of the Jurassic Tertiary succession of the Zagros Mountains in the Dezful Embayment (SW Iran): constraints from fluid inclusions. *International Journal of Earth Sciences*, 100 (6): 1265-1281
- Ceriani, A., Di Giulio, A., Fantoni, R., & Scotti, P., 2006. Cooling in rifting sequences during increasing burial depth due to heat flow decrease. *Terra Nova*, 18:365–371.
- Ceriani, A., Di Giulio, A., Goldstein, H., & Rossi, C., 2002. Diagenesis associated with cooling during burial: An example from Lower Cretaceous reservoir sandstones (Sirt basin, Libya). *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 86 (9): 1573-1591.
- England, W.A., Mackenzie, A.S., Mann, D.M., & Quigley, T.M., 1987. The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. *Journal of Geological Society*, London 144: 327–347.
- Hercules, D.M., 1965. Theory of luminescence processes. In: Hercules, D.M., (ed.), *Fluorescence and phosphorescence analysis*. Wiley Interscience, New York.

- Lang, W.H., & Gelfand, J.C., 1985. The evaluation of shallow potential in a deep field wildcat. *Log Analyst* 26: 13-22.
- Lowenstein, T.K., Li, J., & Brown, C.B., 1998. Paleotemperatures from fluid inclusions in halite: method verification and a 100,000 year paleotemperature record, Death Valley, CA. *Chemical Geology*, 150, 223-242.
- Mousseron, M., Canet, M., & Mani, J., 1969. *Photochimie et Reactions Moleculaires*. Dunod, Paris, 244 p.
- Roedder, E., 1986. The origin of fluid inclusions in gemstones. In: Gübelin, E., & Koivula, J., (eds.), *Photoatlas of Inclusions in Gemstones, ABC Edition*, Zurich, 62-87.
- Sisson, V.B., Lovelace, R.W., Maze, W.B., & Bergman, S.C., 1993. Direct observation of primary fluid-inclusion formation. *Geology*, 21: 751-754.
- Wehry, E.L., 1967. Structural and environmental factors in fluorescence. In: Guilbaut, G.G., (ed.), *Fluorescence, theory, instrumentation and practice*. *Marcel Dekker, Inc.*, New York.