

## A Comprehensive Geochemical Study of Al-Debaneh Source Rock in Al-Mhash Block, Central Euphrates Depression, Syria

Dr. Bashar Baghdadi\*

(Received 26 / 5 / 2024. Accepted 26 / 6 /2024)

### □ ABSTRACT □

This study presents a geochemical analysis of the Debaneh formation in the Al-Mhash block located in the Central Euphrates depression of Syria. The primary objective of this research was to assess the organic matter within the rock formation, focusing on its origin, composition, maturation, and its Total Organic Carbon content. Specifically through unconventional geochemical parameters, which has not been previously done. The organic matter was extracted for analysis. Trace elements (V, Cr, Co, Ni, Sr) were meticulously examined and compared in terms of their distribution patterns and content between both the rock and the organic matter. In Addition, the organic carbon content was estimated, and various elemental ratios such as V/V+Ni, Ni/Co, H/C, and TOC were studied. The results suggest that both the rock and the organic matter share a common origin and were deposited at the same time. In addition, it is noted that the organic matter is of terrestrial origin (terrestrial plant debris input dominance) with a level of maturation is relatively not very well developed. It should be noted that the methodology used in this study differs from traditional methods as it incorporates (mainly) inorganic geochemistry in many aspects to address a topic that has historically been addressed only by organic geochemistry (biomarkers, etc.). This innovative technology is relatively new in the region and represents pioneering work in this field.

**Keywords:** Geochemistry, Trace Elements, Al-Debaneh, Hydrocarbon Potential.

---

\* Associate Professor, Department of Geology, Faculty of Sciences, Damascus University, Damascus, Syria.  
[bashar.baghdadi@damascusuniversity.edu.sy](mailto:bashar.baghdadi@damascusuniversity.edu.sy)

## دراسة جيوكيميائية شاملة لصخر الدبانة المولد في تركيب المهاش من الجزء المركزي من منخفض الفرات في سورية

د. بشار بغدادي\*

(تاريخ الإيداع 26 / 5 / 2024. قُبل للنشر في 26 / 6 / 2024)

### □ ملخص □

تُقدم هذه الدراسة تحليلاً جيوكيميائياً لتشكيلة الدبانة في تركيب المهاش الواقع في مركز منخفض الفرات في سورية. إن الهدف الأساسي من هذا البحث هو إجراء تقييم للمادة العضوية من التشكيلة الصخرية، مع التركيز على منشأها وتركيبها ونضجها ومحتواها من الكربون العضوي الكلي، وهو ما لم يتم إجراؤه من قبل. تحديداً عبر معاملات جيوكيميائية غير تقليدية. تم استخلاص المادة العضوية للتحليل. تم فحص العناصر الأثر (V، Ni، Co، Cr، Sr) بدقة ومقارنتها من حيث نماذج توزعها ومحتواها بين كل من الصخر والمادة العضوية. بالإضافة إلى ذلك، تم تقدير محتوى الكربون العضوي، ودراسة نسب العناصر المختلفة مثل V/V+Ni، Ni/Co، H/C، و TOC وغيرها. وتشير النتائج إلى أن كلاً من الصخر والمادة العضوية يتشاركان المنشأ وتم ترسيبهما في نفس الوقت. بالإضافة إلى ذلك، يُلاحظ أن المادة العضوية ذات منشأ قاري (سيطرة مجلوبات حطامية نباتية قارية) وأن مستوى النضج متواضع نسبياً. تجدر الإشارة إلى أن المنهجية المتبعة في هذه الدراسة تختلف عن الطرق التقليدية لأنها تقوم على دمج الجيوكيمياء اللاعضوية (بصورة رئيسية) في كثير من جوانبها لمعالجة موضوع يتم تناوله تاريخياً بواسطة الجيوكيمياء العضوية (العلامات الحيوية وغيرها) فقط. وتُعتبر هذه التقنية المبتكرة جديدة نسبياً في المنطقة وتمثل عملاً رائداً في هذا المجال.

الكلمات المفتاحية: جيوكيمياء - العناصر الأثر - الدبانة - الكمونية الهيدروكربونية

**مقدمة:**

تُعتبر الصخور المولدة أساساً من أجل فهم كمون (قدرة) توليد الهيدروكربون وتوجيه عمليات الاستكشاف. وتحتوي سورية على العديد من الأحواض الرسوبية الرئيسية التي تُعتبر أهدافاً واعدة للتنقيب عن المواد الهيدروكربونية ولكنها لا تزال غير مفهومة إلى حد كبير (عبيدي والبب، 2019). وعلى الرغم من أهميتها فإن العديد من التشكيلات الصخرية المولدة في سورية عموماً بقيت حتى الآن غير موصّفة جيوكيميائياً، ما يحدّ من القدرة على تقييم مصادر النفط والغاز. يُعتبر تركيب المهاش النفطي في منخفض الفرات من المناطق الواعدة نفطياً، وهو يحتوي على العديد من التشكيلات الصخرية المؤهلة إمّا لتوليد أو ل تخزين الهيدروكربون وكذلك على صخور مغطّية لذلك الهيدروكربون، علماً أنّ التشكيلات الصخرية وتحديداً العائدة للميوسين في الجزء المركزي من منخفض الفرات (المهاش) قد خضعت لدراسة رسوبية بنرولوجية مثل دراسة (عبيدي والبب، 2019) إلا أنها لم تُدرس جيوكيميائياً. ومن التشكيلات غير المدروسة تفصيلياً في ذلك التركيب تشكيلة الدبانة وخصوصاً لناحية خصائصها الجيوكيميائية، حيث يُمكن أن توفر جيوكيمياء الصخور المولدة رؤىً جوهرية حول نوع المادة العضوية وغناها ونضجها، مما يساعد في تقييم الصخر المدروس. لذلك فإنّ هذه الدراسة تركز على تشكيلة صخر مولد في سورية لم تتم دراسته من وجهة نظر جيوكيميائية حتى الآن. وستعتمد هذه الدراسة منهجية غير تقليدية في معالجة مثل هكذا نوع من المسائل ولا سيما في المنطقة العربية. حيث تُعتبر الجيوكيمياء اللاعضوية من المقاربات الحديثة نسبياً كمنهجية في الدراسات الجيوكيميائية النفطية، سيما وأن تحاليل العناصر الأثر قد قدمت مفتاحاً ترسيبياً "جديداً" في الستينيات والسبعينيات من القرن العشرين، والذي تكامل مع العلامات الحيوية (Biomarkers) من خلال الكشف عن معطيات الأكسدة والإرجاع وإمكانية تطبيقها على عينات عالية النضج، مما أدى إلى تطوير تقييم الصخور المولدة (Calvert and Price, 1970; Hallberg and ) (Xاللبرج 1976; Holland, 1979; Wu et al., 2017). وإنّ اتّباع هذه المقاربة يأتي من الإمكانيات التي تتمتع بها تلك المنهجية وما يُمكن أن تخرج به من نتائج مهمة حول أصل ومنشأ المادة العضوية وتطورها وكل ذلك من خلال دراسة سلوك عدد من العناصر الكيميائية، ومكاملتها ببعض المعطيات فيما يخص المحتوى من الكربون العضوي والهيدروجين والكبريت.

لقد أثبتت عناصر مثل V، Ni، Co، Cr أنها مؤشرات قوية لظروف الأكسدة والإرجاع الترسيبية المرتبطة بالمادة العضوية (Jones and Manning, 1994). في حين لم تكشف العلامات الحيوية بمفردها عن هذه المعلومات بشكل مباشر. فالعناصر الأثر أكثر مقاومة للنضج الحراري وأقل عرضة للتغيير من المؤشرات الحيوية، وقد سمح هذا باستخدامها حتى في الصخور المصدرية شديدة النضج. علاوةً على ذلك فقد أدى الجمع بين معطيات العناصر الأثر والعلامات الحيوية إلى توفير رؤية أكثر شمولاً للبيئة الترسيبية والنضج الحراري ونوع المادة العضوية مقارنةً باستخدام أي منهما بمفرده.

إذاً، فالعناصر الأثر مفاتيح ومؤشرات حساسة لظروف الأكسدة القديمة وإمكانية حفظ المادة العضوية، حيث يُمكن لعناصر مثل V و Ni و Co و Cr و Sr توفير معلومات مهمة حول تشكيلات الصخور المولدة وإمكانية توليد الهيدروكربون (Calvert and Pedersen, 1993; Tribovillard et al., 2006).

إنّ هذا النمط من الدراسات يُعتبر حديث نسبياً في المنطقة العربية عموماً، ويُعتبر تنفيذه في سورية عملاً ريادياً من شأنه أن يؤسس لمرحلة جديدة في طبيعة الدراسات الجيوكيميائية النفطية.

**أهمية البحث وأهدافه:**

إنّ تقييماً جيوكيميائياً شاملاً لتشكيلة الدبانة المولدة هو عمل لم يتم إنجازه مسبقاً بالرغم من الأهمية النفطية لمنطقة الدراسة (المهاش) الحاوية على التشكيلة المذكورة. بالتالي فهو أمر هام لأسباب عدة:

- من خلال تحليل العناصر المعدنية (العناصر الأثر) مثل V, Cr, Co, Ni و Sr بالإضافة للكبريت والمحتوى من الكربون العضوي TOC فإنّ معطيات فيما يخص مواصفات وملاح نمط المادة العضوية، النضجية، وقدرتها على توليد الهيدروكربون يُمكن أن يتم إنجازها والحصول عليها.
- إنّ المعطيات الجيوكيميائية يمكن أن توفر معلومات قيمة فيما يخص بيئة الترسيب، والظروف السائدة من أكسدة وإرجاع.

إنّ فهم خصائص الصخر المولد سوف يقود جهود الاستكشاف المستقبلية في سورية بما يسمح بمقاربات أكثر استهدافاً وأكثر توجيهاً من أجل تحديد الخزانات الهيدروكربونية المحتملة.

يجدر التأكيد أنّه لم يسبق وأن خضعت تشكيلة الدبانة في تركيب المهاش لدراسة جيوكيميائية، بالتالي، ومن شأن هذه الدراسة توفير معطيات جيوكيميائية جديدة تحقق توصيفاً لغنى بالمادة العضوية وظروف حفظها في الصخور الأم في تشكيلة الدبانة من تركيب المهاش/سورية. حيث ستساعد عمليات إعادة بناء شروط بيئة الترسيب القديمة لناحية شروط الأكسدة/إرجاع والمواد العضوية في تقييم التشكيلة لناحية الاحتمالية أو الكمونية الهيدروكربونية. ويُمكن للتحليلات المتكاملة مستقبلاً تحديد المواقع الصخرية المولدة ذات النضج الأعلى لتوجيه الاستكشاف. وستعمل النتائج على تعزيز فهم الأنظمة النفطية وإمكانات الموارد في سورية. وإنّ المقاربة العلمية المتبعة في هذه الدراسة تُمثل بحد ذاتها قيمة مضافة في طبيعة الدراسات الجيوكيميائية (القليلة أصلاً) والمتبعة تقليدياً في هذا النمط من الأعمال وبالتحديد في سورية.

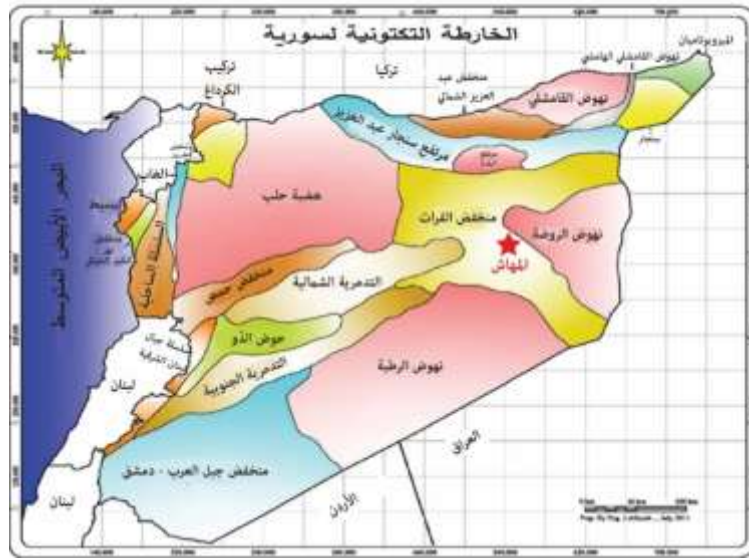
بالتالي، تتركز أهداف هذه الدراسة في تحقيق النقاط الآتية:

- تحديد تراكيز العناصر الأثر الحساسة للبيئة المرجعة: الفاناديوم (V)، النيكل (Ni)، الكوبالت (Co)، الكروم (Cr)، بالإضافة للسترونسيوم (Sr) في عينات من صخور مولدة من تشكيلة الدبانة في تركيب المهاش.
- تقييم تشكيلة الدبانة من حيث غناها بالكربون العضوي والمادة العضوية القابلة للاستخلاص.
- مقارنة العناصر الأثر والمحتوى من الكربون العضوي واستقراء ملاح ظروف أكسدة/إرجاع البيئة القديمة واستنتاج خصائص ونوع المادة العضوية المترسبة.
- اختبار ملاح النضج باستخدام مؤشرات النضجية.
- مكاملة المعطيات الجيوكيميائية من أجل فهم أفضل لبيئة ترسيب الصخر المولد.

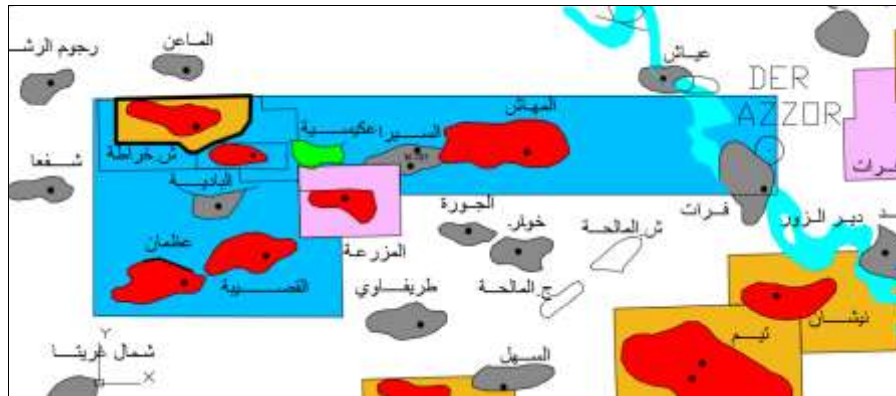
**منطقة الدراسة**

بحسب الشركة السورية للنفط (تقرير داخلي غير منشور)، يقع تركيب المهاش (حوالي 15 كم غرب دير الزور) في الجزء المركزي من منخفض الفرات (الشكل، 1) بمحاذاة كتلة جبل البشري، إلى الشرق من تركيب السيرا والعكيسية (الشكل 2)، ويبعد حوالي 16 كم عن شمال غرب حقل التيم. وتبلغ مساحته حوالي 45 كم<sup>2</sup>.

في الواقع فإن تركيب المهاش عبارة عن بلوك فالقي محدد بفوالق ثلاث من الجنوب والشمال والغرب، وتتقسم هذه البنية الى بنيتين شرقية وغربية بواسطة فالق عرضي. كما يتضمن تركيب المهاش ثلاثة إغلاقات رئيسية (إغلاق شرقي، إغلاق متوسط، إغلاق غربي) تأخذ هذه الإغلاقات اتجاه شرق - غرب (الشركة السورية للنفط).

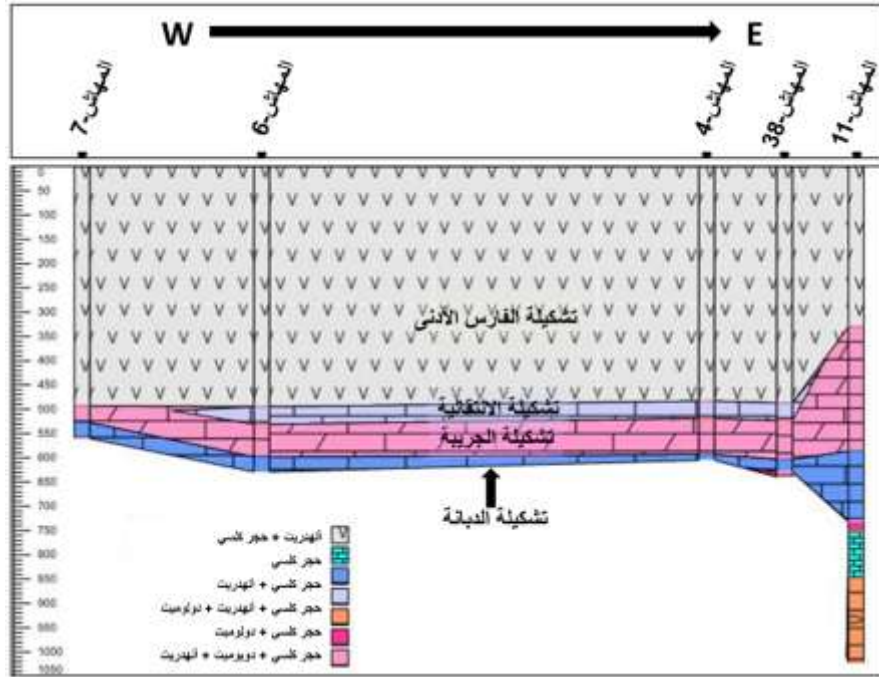


الشكل 1. خارطة الوحدات التكتونية الرئيسية في سورية (معدل عن الشركة السورية للنفط). تم تمييز موقع تركيب المهاش بالنجمة.



الشكل 2. موقع تركيب المهاش بالعلاقة مع التراكيب الحقول النفطية الأخرى في المنطقة (الشركة السورية للنفط)

بحسب المقطع الليتولوجي للتشكيلات الخازنة في المهاش (الشكل، 3)، ووصف الشركة السورية للنفط، يُمكن من النيوجين تمييز ما يلي:



الشكل 3. مقطع رسوبي في تركيب المهاش (الشركة السورية للنفط)، يُظهر مواقع البئرين المهاش-7، والمهاش-11 اللذين تم أخذ العينات منهما، كما يُظهر التركيب الليتولوجي للطبقات المختزقة وتشكيلة الدبانة المستهدفة في الدراسة.

- 1 - تشكيلة الدبانة: تعود للنيوجين (طابق الميوسين الأسفل)، ثخانتها (30 - 40) م. وهي عبارة عن سحنة أنهدريتيّة متداخلة مع توضعات كتلية من الدولوميت والحجر الكلسي، وتبدأ من الأعلى بطبقة من الأنهدريت وتنتهي بطبقة أنهدريت.
- 2 - تشكيلة الجريبة: تعود للنيوجين (طابق الميوسين الأوسط)، ثخانتها (65 - 85) م. تبدأ من الأعلى بتوضعات حجر كلسي حطامي عضوي ودولوميت يتحول أحيانا ليصبح صخر حطامي عضوي دولوميتي مع وجود فجوات كبيرة وطبقات رقيقة من الأنهدريت أو الدولوميت الأنهدريتي أسفل هذا النطاق الكربوناتي العضوي. يتألف الجزء السفلي من الجريبة من حجر كلسي.
- 3- تشكيلة الانتقالية: تعود للنيوجين (طابق الميوسين الأعلى)، ثخانتها (34 - 48) م. تتكون من الأعلى من طبقات من الدولوميت ناعم جداً يتداخل معها طبقات من حجر كلسي دولوميتي ودولوميت متطابق مع الأنهدريت، بسماكة وسطية تبلغ حوالي 15 م. يلي ذلك طبقات من الأنهدريت (ثلاث نطاقات) تفصل بينها نطاقات من الدولوميت والحجر الكلسي الدولوميتي وتنتهي تشكيلة الانتقالية بطبقة أنهدريت سماكتها 3-5 م.

### رائق البحث ومواده:

تقوم هذه الدراسة على ما توفر من عينات لبائية وفُتاتية من الآبار التي أمكن الحصول منها على فتات من تركيب المهاش وهما البئرين 7 و 11 من مستودعات الشركة السورية للنفط (الجدول، 1).

الجدول 1. العينات المدروسة من تشكيلة الدبابة والآبار مع الرموز والأعماق والتركيب الليتولوجي.

رقم البئر	نوع العينة	العينة	العمق	الليتولوجيا
المهاش-7	لباب	M12	545	حجر كلسي +
		M11	548	
		M13	549	
		M9	554	
		M7	558.5	
المهاش-11	فُتات	M2	596	أنهدريت
		M6	650	
		M3	728	

يشير الرمز M إلى المهاش، ويشير الرقم المجاور إلى رقم العينة.

حيث تم إنجاز التحاليل الجيوكيميائية الخاصة بالمادة العضوية عدا العناصر الأثر بتطبيق طريقة TIC-NPOC (Engleman et al., 1985; Hedges and Stern 1984; Verardo et al., 1990)، وهي تقنية جيوكيميائية مخبرية تُستخدم من أجل قياس كمية الكربون اللاعضوي والكربون العضوي في عينة. حيث يُقاس محتوى الكربون الكلي بالحرق عند حرارة عالية ومن ثم قياس الكربون اللاعضوي في العينة بالتحميض وتحويل الكربون اللاعضوي إلى غاز CO<sub>2</sub> وقياسه. وفي النهاية يتم حساب الكربون العضوي بالفرق بين الكربون الكلي والكربون اللاعضوي. فيما يخص العناصر الأثر، فقد تم إجراء التحاليل للعناصر المختارة في كل من المادة الصخرية، والمادة العضوية، كل على حدى، وذلك بعد فصل واستخلاص المادة العضوية من الصخر. والغاية من ذلك دراسة نمط توزيع تلك العناصر في كل من الصخر والمادة العضوية بشكل مستقل ومقارنتهما واستنتاج مدى تطابقهما، وكذلك معرفة محتوى كل من هذين الجزئين من العناصر الأثر ودراسته وتفسيره. وقد تم استخلاص المادة العضوية من العينات الصخرية مخبرياً (مخبر الجيوكيمياء التقيبائية، جامعة دمشق) باستخدام مُحلات عضوية مع التسخين، ومن ثم طحن جزء من العينة الصخرية ومن ثم نخلها، وأخذ كمية (5 غ) من العينة واستخلاص المادة العضوية لتحليلها بجهاز الامتصاص الذري. حيث تم تحديد محتوى كل من العينات الصخرية والمادة العضوية المستخلصة والنفط من العناصر الأثر (V, Cr, Co, Ni, Sr) باستخدام جهاز الامتصاص الذري NOVA 400 بالطريقة السائلة (في الشركة العامة لمصفاة حمص). تم تحديد المحتوى من الكبريت عبر المعالجة بالحموض المناسبة وإجراء الحسابات اللازمة.

### النتائج والمناقشة:

المحتوى من الكربون العضوي الكلي TOC، المادة العضوية القابلة للاستخلاص EOM والكمونية الهيدروكربونية يتم استخدام المحتوى الكلي من الكربون العضوي (TOC) على نطاق واسع لتقييم إمكانية توليد الهيدروكربون في الصخور المولدة للنفط (Alsharhan and Salah, 1997; Gentzis, 2013; Mustapha and Abdallah, )

(2013). حيث إنَّ المحتوى الكلي من الكربون العضوي لصخر مولد يُعتبر معياراً في استكشاف وفهم الكميونية الهيدروكربونية لخامات النفط والغاز. وقد أظهرت نتائج حساب TOC في العينات المدروسة أنها تتراوح بين 1.2% و 2% (بوسطي قدره 1.5%) (الجدول، 2). وهذه القيم تضع الصخر المولد لتشكيلة الدبانة ضمن مجال الصخر المولد الجيد بحسب تصنيف (Peters and Cassa, 1994) للصخور المولدة، حيث وبحسب ذلك التصنيف يُعتبر الصخر ذو TOC بين 1 و 2% صخر مولد جيد. ويعني ذلك أن الصخر يُبدي كمية مهمة من المادة العضوية ذات القدرة الكامنة لعملية التوليد الهيدروكربوني. أما عن التقدير الكمي للمادة العضوية القابلة للاستخلاص من الصخر EOM فقد بينت النتائج أن تلك الكمية تتراوح بين 546 و 1678 ppm بوسطي قدره 1052 ppm (الجدول، 3)، وتُعتبر هذه القيمة جيدة علماً أنه لا يوجد تصنيف لجودة الصخر الأم يعتمد على EOM بمفرده، لكن يمكن أن يتم الاعتماد على EOM بالعلاقة مع TOC كارتباط يمكنه توفير معلومات أكثر حول تقييم الصخر المولد (Egbobawaye, 2017). حيث يمكن لتحليل النسبة EOM/TOC أن تتبى بالقدرة التوليدية للصخر المولد. وقد تبين أن قيمة النسبة EOM/TOC لتشكيلة الدبانة تتراوح بين 0.03 و 0.13، أي بوسطي قدره 0.08 وهي قيمة أدنى بقليل، أو عند الحد 0.1 الذي يشير إلى كيروجين من النمط الثالث متواضع القدرة التوليدية قاري المنشأ من مادة حطامية خشبية (لغنين/سيللوز) في الغالب، يميل لتوليد الغاز (Tissot and Welte, 1984;). إنَّ جوهر هذا البحث يقوم على دراسة لمجموعة مختارة من العناصر V, Cr, Co, Ni, Sr ضمن الصخر الأم من جهة، وضمن المادة العضوية المستخلصة من ذلك الصخر من جهة أخرى، وعلى المقارنة بين معطيات هذه التحاليل واستنتاج ملامح الخصائص الجيوكيميائية والمنشأ، النضج، القدرة التوليدية للصخر المولد ومادته العضوية في تشكيلة الدبانة. وهي من الطرائق الحديثة نسبياً في الدراسات الجيوكيميائية النفطية (Jegede et al., 2018; Wignall and Myers, 1988). يُظهر الجدولين (2 و 3)، تراكيز العناصر المذكورة في كل من الصخر والمادة العضوية على الترتيب.

الجدول 2. تحليل العناصر الأثر والكبريت (ppm)، والكربون العضوي في الصخر (تشكيلة الدبانة - حقل المهاش M)

العينة	العمق	V	Cr	Co	Ni	Sr	المجموع	TOC%
M12	545	174	98	17	116	423	828	1.9
M11	548	159	85	13	106	309	672	1.6
M13	549	200	130	21	148	390	889	1.3
M9	554	173	92	17	114	307	703	2
M7	558.5	145	79	12	98	437	771	1.5
M2	596	292	228	39	250	1065	1874	1.10
M6	650	305	240	45	261	1202	2053	1.3
M3	728	212	154	22	170	980	1538	1.2

الارتياح للعناصر الأثر بين  $0.3 \pm$  و  $0.5 \pm$ . يُشير كل من الرمز M والرقم المرافق له إلى رمز

العينة (مهاش) ورقمها. TOC: الكربون العضوي الكلي.



الجدول 3. تحليل العناصر الأثر والكبريت (ppm)، والكربون العضوي والهيدروجين في المادة العضوية (تشكيلة الدبانة - حقل المهاش M).

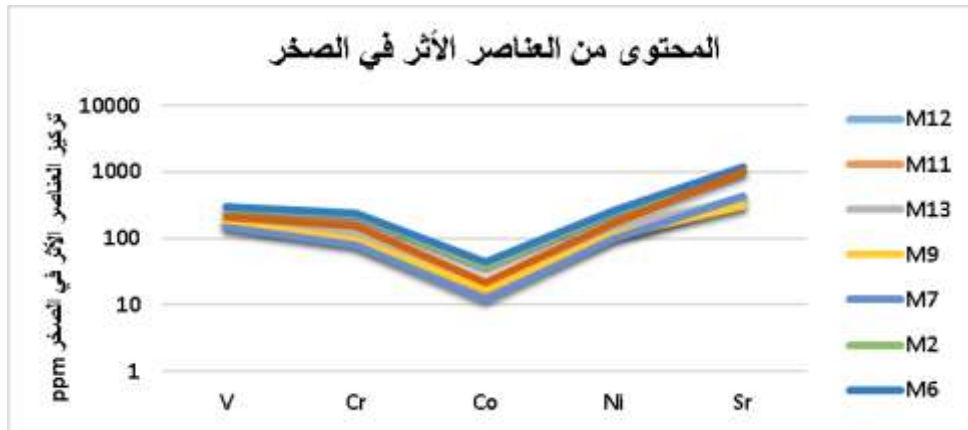
العينة	العمق	V	Cr	Co	Ni	Sr	المجموع	S	TOC %	H %	EOM (ppm)
M12	545	1935	1875	58	1890	1245	7003	3200	1.9	0.44	875
M11	548	2403	2357	62	2376	1346	8544	2800	1.6	0.32	546
M13	549	1300	1242	51	1265	1245	5103	4900	1.3	0.20	976
M9	554	1056	983	39	1004	1768	4850	3000	2	0.54	979
M7	558.5	1210	1150	46	1173	1243	4822	2600	1.5	0.26	976
M2	596	2356	2285	63	2311	1245	8260	4000	1.10	0.26	1027
M6	650	2455	2398	66	2410	1245	8574	4600	1.3	0.23	1678
M3	728	2312	2256	61	2275	1456	8360	3900	1.2	0.17	1357

الارتياب للعناصر الأثر بين  $0.3 \pm$  و  $0.5 \pm$ . يُشير كل من الرمز M والرقم المرافق له إلى رمز العينة (مهاش) ورقمها. EOM: المادة العضوية القابلة للاستخلاص من الصخر. TOC: الكربون العضوي الكلي (نفسها الواردة في الجدول 2).

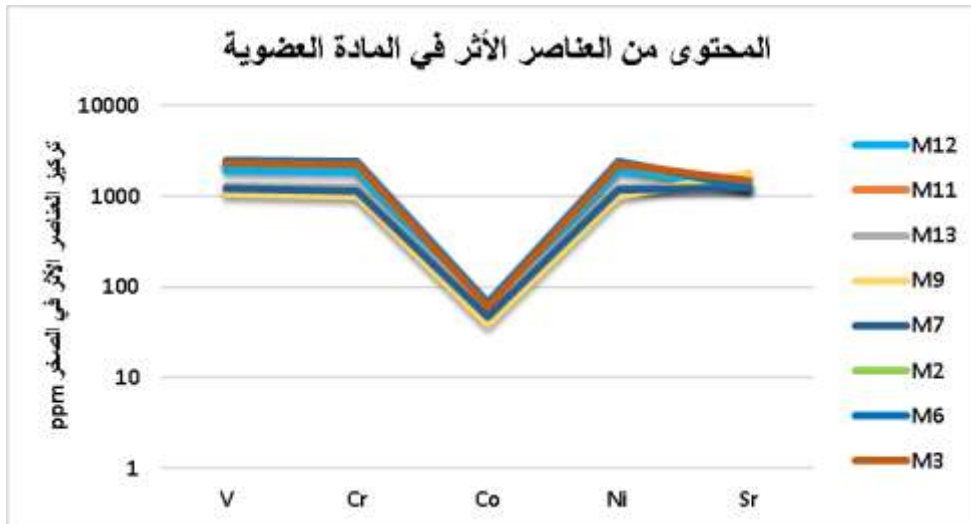
### نموذج التوزع والمحتوى من العناصر الأثر

لكي يكون لشكل نمط توزع العناصر المدروسة معنى فقد تم ترتيبها في المخطط من اليسار إلى اليمين (الشكل، 4 و 5) في كل من الصخر والمادة العضوية كل على حدى، وذلك بحسب ميلها للوسط المرجع وقابليتها للحركة (Algeo and Tribovillard, 2009) على النحو الآتي:

- الفاناديوم: يُبدي حالات تكافؤية متعددة من  $V^{2+}$  إلى  $V^{5+}$  ويترسب عادةً في الشروط المرجعة، ويمكن أن تتحفز حركيته في تلك الشروط أيضاً.
- الكروم: يُبدي حالات تكافؤية متعددة من  $Cr^{2+}$  إلى  $Cr^{6+}$  ويمكن أن يكون متحركاً في كل من الظروف المؤكسدة والمرجعة، تبعاً للبيئة، إلا أنّ حركيته إجمالاً أقل من تلك الخاصة بالفاناديوم.
- الكوبالت: يُمكن أن يُظهر أيضاً حالات تكافؤية متعددة ( $Co^{2+}$  و  $Co^{3+}$ )، إلا أنّ سلوكه أقل تأثراً بالشروط المرجعة مقارنةً بالفاناديوم والكروم. ينحو الكوبالت لأن يكون أكثر ارتباطاً بالصخر.
- النيكل: مثل الكوبالت، يتواجد في حالات تكافؤية قليلة ( $Ni^{2+}$  و  $Ni^{3+}$ )، إلا أنّ حركيته أقل تأثراً بالتغيرات المرجعة. يُبدي عموماً ميلاً أعلى للصخر.
- السترونسيوم: يتواجد بشكل أساسي في الحالة التكافؤية  $Sr^{2+}$  ويُبدي تأثراً طفيفاً بالشروط المرجعة. هو عموماً أقل حركية وينحو لأن يبقى مرتبطاً بالصخر أو بالفلزات مثل الكربونات.



الشكل 4 . نموذج توزع العناصر الأثر في العينات الصخرية من تشكيلة الدبانة مرتبة بحسب ميلها للوسط المرجع (الأكثر قابلية لليسار وأقلها لليمين) وقابلية الحركة بدلالة تراكيزها. لاحظ الافتقار النسبي بالكوبالت، والاعتناء النسبي بالسترونسيوم والميل للنموذج بين السترونسيوم والنيكل، والأقل حدة بين V و Cr.



الشكل 5 . نموذج توزع العناصر الأثر في المادة العضوية المستخلصة من تشكيلة الدبانة مرتبة بحسب ميلها للوسط المرجع (الأكثر قابلية لليسار وأقلها لليمين) وقابلية الحركة بدلالة تراكيزها. لاحظ التشابه بين نموذج التوزع في المادة العضوية هنا وذلك الخاص بالصخر (الشكل السابق)، مع افتقار نسبي أشد بالكوبالت، وعدم الاعتناء النسبي بالسترونسيوم مثلما هو الحال في الصخر. لاحظ المحتوى المرتفع من كافة العناصر مقارنة بالصخر.

يُبدى نمطي توزع العناصر شكلاً عاماً متشابهاً بين كل من الصخر والمادة العضوية (الشكل، 4 و 5)، بالأخص لناحية التقعر الذي يظهر عند الكوبالت دلالة على الفقر النسبي بالكوبالت مقارنةً بباقي العناصر في كل من الصخر والمادة العضوية على السواء في نموذج التوزع المستخدم هنا.

في نمط توزع العناصر في الصخر يُظهر السترونسيوم غنىً نسبياً وميلاً من السترونسيوم باتجاه النيكل في حين أنّ نموذج توزع العناصر في المادة العضوية لا يُظهر هذا الغنى النسبي، بل على العكس يظهر نموذج المادة العضوية ذو ميل طفيف معاكس من Ni باتجاه Sr، ليتشارك بعدها نموذج توزع العناصر في المادة العضوية مع نموذج توزع

العناصر في الصخر بالتقعر الذي يظهر عند الافتقار النسبي بالكوبالت. كما يتشارك النموذجان بالشكل الأفقي (ذو ميل نسبي طفيف في الصخر من V باتجاه Ni) لنموذج التوزع بين الكروم والفاناديوم.

إنّ هذا التشارك في شكل نمط توزع هذه العناصر يشير إلى المنشأ/الأصل المشترك (Tyson, 1995; Calvert and Pederson, 1993; Galoski et al., 2023) لكل من الصخر والمادة العضوية. ويعني ذلك أنّ فلزات ذلك الصخر أو مكوناته أو ظروف بيئة الترسيب أثناء توضع المادة العضوية واحدة. أي أنّ المادة العضوية لم تأت من مصدر خارجي/منفصل، لكنها في الأصل جزء أو مرتبطة ببيئة تشكل الصخر ومواده.

أبدت العناصر هذه بمجموعها وبرغم أنها ذات سلوك قليل الحركية عموماً ارتباطاً (متفاوتاً) بالمادة العضوية نتج عنه اغتاء نسبي بها ضمن الجزء العضوي مقارنة بالصخر.

إنّ الاغتاء النسبي بالسترونسيوم بالنسبة للعناصر الأخرى في الصخر مقارنة بالمادة العضوية يُمكن أن يتم تفسيره بتواجد فلزات في مكونات الصخر غنية بالسترونسيوم، وعلى وجه الخصوص الكربونات والمتبخرات (مكونات صخور التشكيلة) اللذين يجد فيهما السترونسيوم مستقبلاً جيداً نظراً لتقارب نصف القطر الشاردي مع الكالسيوم (العنصر الرئيس في كل من فلزات الصخرين). وإنّ النسبة بين السترونسيوم إلى المجموع الكلي للعناصر مثلاً في الصخر تبلغ وسطياً 0.55 في حين أنّ نفس النسبة في المادة العضوية هي 0.20. ويشير ذلك إلى اغتاء المادة العضوية بباقي العناصر نسبياً مقارنة باغتائها بالسترونسيوم وهذا ما يفسر تغير ميل النموذج من السترونسيوم باتجاه النيكل ليصبح أكثر أفقية في المادة العضوية مقارنة بالصخر.

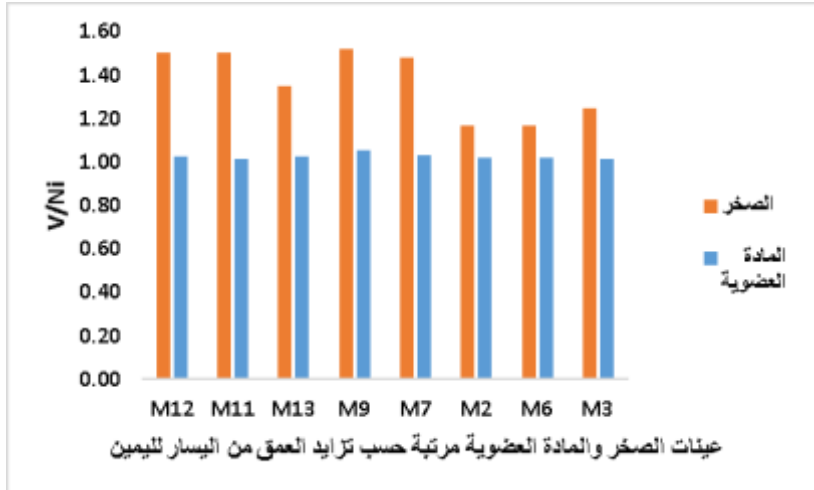
بالمقارنة بين الصخر والمادة العضوية فإنّ المادة العضوية تُبدي قيم مطلقة لمجموع تراكيز العناصر الأثر أعلى من تلك التي يبديها الصخر (الجدول، 2 و 3). محتوى المادة العضوية من مجموع العناصر الأثر يبلغ وسطياً 6929 ppm في حين أنه في الصخر يبلغ 1148 ppm، أي أنّ المحتوى في المادة العضوية يبلغ 6 أضعاف المحتوى في الصخر، بالتالي فإنّ المادة العضوية تُبدي غنى بمحتواها من العناصر الأثر المدروسة مقارنة بالصخر. وذلك يمكن أن يقود إلى الاعتقاد بأنّ الاغتاء الانتقائي للمادة العضوية هو المسؤول الرئيس عن ذلك التفاوت في المحتوى بين المادة العضوية والصخر الحاوي عليها، حيث تقوم المادة العضوية أثناء تشكلها بتركيز انتقائي لمجموع من العناصر الأثر من البيئة المحيطة وطبعاً هذه العناصر تصبح مرتبطة بالمجموعات الوظيفية ضمن المادة العضوية أو تشارك في بنيتها. ففي أثناء تشكل المادة العضوية يُمكن لها أن تركز بشكل انتقائي عدداً من العناصر من البيئة المحيطة من خلال عدد من العمليات كالمشاركة في بنية المادة العضوية، حيث أنّه وفي أثناء تشكل "الكبروجين" يُمكن لعدد من العناصر الأثر أن تُبدل مع الكربون أو ذرات أخرى ضمن بنية الجزيئات الضخمة العضوية (Kelemen et al., 2007)، أو من خلال الترسيب على شكل أطوار غير منحلة حيث يُمكن أن تترسب العناصر الأثر على شكل سولفيدات أو فوسفات غير منحلة أو على شكل كربونات سواء في غلاف المادة العضوية أو ضمنها أثناء الدياتينيز المبكر (Tribovillard et al., 2006)، أو عبر الجمع التفاضلي (Preferential scavenging) حيث يُمكن للمواد العضوية ذات الروابط شديدة التفاعلية المنحرة أثناء تفكك المادة العضوية أن تعقد بقوة وبطريقة انتقائية بعضاً من العناصر الأثر من المحاليل ضمن أطوار عضوية (Algeo and Lyons, 2006)، ويمكن أيضاً عبر الادمصاص، حيث يُمكن للعناصر الأثر أن تدمص على سطوح المادة العضوية عبر تبادل الشحنة، التعقد في مركبات، أو التناسق سطحياً مع مجموعات وظيفية كالكربوكسيل (Tipping, 2002).

بالتالي فإن هذا الغنى يُمكن اعتباره طبيعياً إذا ما استثنينا حالياً عامل النضج وأثره على المحتوى من العناصر (الذي ستتم مناقشته لاحقاً). فالفاناديوم يُمكن أن يتم الاغتناء به في المادة العضوية من خلال تعقده بالجزئيات العضوية في البورفيرين المعدني (Metalloporphyrins) (Manceau et al., 2002)، والكروم يُمكن أن يرتبط بالمادة العضوية من خلال تعقده او ادمصاصه على سطوح المادة العضوية (Kalbitz et al., 2000)، أما الكوبالت فإنه يمكن أن يتم أخذه في مادة عضوية محددة وعلى وجه الخصوص ضمن بيئات لا أوكسجينية (Morse and Luther, 1999)، والنيكل غالباً ما يُظهر ميل قوي نحو المادة العضوية ويمكن أن يتم الاغتناء به أثناء تشكل المادة العضوية (Morford and Emerson, 1999). أما السترونسيوم فلا يُبدي قوة في الاغتناء كباقي العناصر إلا أن بعض المواد العضوية المحددة قد تُشرك السترونسيوم في بنيتها (Tipping and Hurley, 1992). يُضاف إلى ذلك كله الأثر الذي يُمكن أن تتركه العمليات الدياجينية، فأثناء عمليات جيولوجية مثل الطمر فإن بعض العناصر يمكن ان يتم تحفيز حركيتها وتركيزها تفضيلاً في المادة العضوية. وهذا من شأنه تعزيز اغتناء المادة العضوية بتراكيز تلك العناصر قياساً بالصخر (Tribovillard et al., 2006).

بالمحصلة، فإن المحتوى العالي من العناصر الأثر في المادة العضوية يُمكن اعتباره مؤشراً على أن تلك المادة العضوية في مرحلة مبكرة من النضج أو على الأقل مرحلة ليست متقدمة من النضج، حيث أنّ نضج المادة العضوية وتوليد الهيدروكربون سيؤديان لفقدان العناصر الأثر تقاضياً مع الهيدروكربون المتولد والمطرد من الصخر (Hunt, 1984; Peters and Fowler, 1996)، وهذا يتعارض مع المشاهدات الحالية من حيث المحتوى المرتفع من العناصر الأثر وكذلك من حيث التشابه الكبير لنموذج توزع العناصر مع ذلك الخاص بالصخر، والفروقات النسبية بينهما في الشكل تشير لتبدل طفيف جداً في "تضحية" المادة العضوية مقارنة بالبصمة التي يُبديها الصخر لنفس العناصر الأثر.

#### النسبة V/Ni في المادة العضوية

تُمثل النسبة V/Ni أداة قيمة في جيوكيمياء المادة العضوية من أجل فهم العديد من الجوانب المهمة المتعلقة بمصدر المادة العضوية وبيئة الترسيب (Galarraga et al., 2008; Peters and Fowler, 1984). إنَّ قيم V/Ni في المادة العضوية أبدت جميعها قيماً مساوية للواحد تقريباً، في حين أنّ نفس النسبة في الصخر تراوحت بين 1.2 و 1.5 (يُمكن حسابها من الجدول، 2 و 3) (الشكل 6).



الشكل 6. نسبة الفاناديوم إلى النيكل في العينات المدروسة. لاحظ أن النسبة  $V/Ni$  في المادة العضوية دائماً أقل من 2 ودائماً مساوية أو قريبة من 1، في حين أن قيم  $V/Ni$  في الصخر دائماً أعلى. يشير الرمز M إلى تسمية العينة (مهاش) والرقم المرافق له هو رقم العينة.

وبالرابط بين قيم النسبة  $V/Ni$  وبين المادة العضوية، فإنّ المادة العضوية البحرية غالباً ما تُظهر قيماً أعلى من 2 مقارنة بالمادة العضوية قارية المنشأ (التي تبدي قيمة أقل من 2). أما في المادة العضوية ذات المنشأ القاري فإنّ النسبة  $V/Ni$  أقل من 2 (Algeo and Rowe, 2012; Tribovillard, et al., 2006). بالتالي فإنّ النسبة  $V/Ni$  في المادة العضوية والتي تُبدي في جميع العينات قيماً أدنى من 2، وعموماً تساوي الواحد تقريباً تُؤشر لمادة عضوية ذات منشأ قاري.

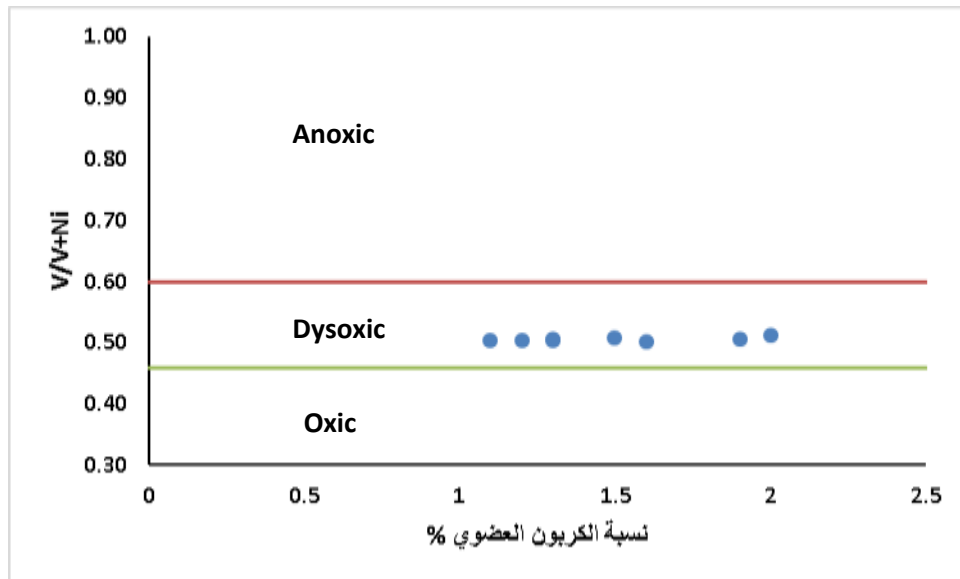
فيما يخص الصخر، فإنه يُبدي قيماً من  $V/Ni$  تتراوح بين 1.2 و 1.5 كما ذكر سابقاً مؤشراً لمنشأ قاري ويمكن ردّ ذلك لتواجد الغضاريات الغنية بالفاناديوم. (Algeo and Lyons, 2006; Jones and Jenkyns, 2001; Tribovillard et al., 2006).

#### النسبة $V/V+Ni$ ، $Ni/Co$ ، والمحتوى من الكربون العضوي TOC بالعلاقة مع $V/V+Ni$

عادةً ما تستخدم هذه النسبة  $V/V+Ni$  كمؤشر للظروف المرجعة القديمة أثناء توضع المادة العضوية (Tribovillard et al., 2005; Algeo and Lyons, 2006; Poulton and Raiswell, 2005). إنّ نسبة عالية (أكبر من 0.5) تشير لظروف لا أوكسجينية أو مرجعة، في حين أنّ نسب أدنى من 0.5 تشير إلى ظروف أوكسجينية أو عالية الأوكسجين.

إنّ النسبة في الحالة هنا ثابتة وتساوي النصف تقريباً، أي أن قيمة  $V/V+Ni$  تساوي 0.5 في كافة العينات المدروسة من المادة العضوية ما يعني أن الشروط التي ترسبت فيها المادة العضوية هي شروط منخفضة أو محدودة الأوكسجين. فالنسبة الأعلى من 0.5 تشير إلى أن الفاناديوم ينحو لأن يكون مرتفعاً في تلك الظروف، والنسبة الأدنى من 0.5 تعني أن النيكل هو المفضل في مثل تلك البيئة. وإنّ العلاقة الخطية ذات الميل (0) (الشكل، 7) التي أبدتها هذه القيمة مع TOC تُشير إلى أنّ مصدر الفاناديوم والنيكل في المادة العضوية لا يرتبط بكمية المادة العضوية، بل يعني أنّ المادة العضوية في جميع العينات المدروسة قد تكون ذات أصل أو مصدر ذو نسبة  $V/Ni$  ثابتة، وبغض النظر عن بيئة الترسيب. وإنّ من الجدير ملاحظة أنّ النسبة  $V/V+Ni$  لم تتبدل ولم تتأثر بعمليات ما بعد التوضع.

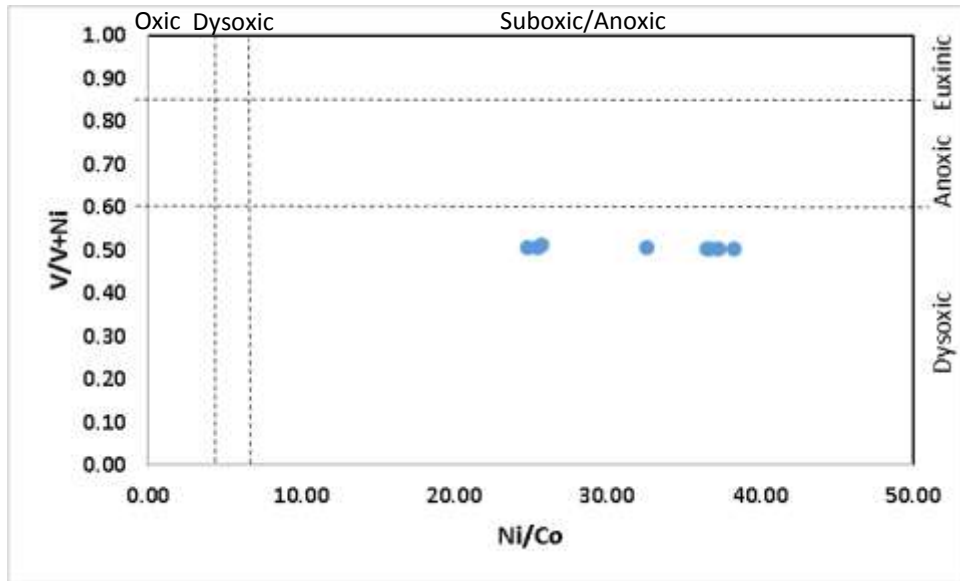
يوضح الشكل، 7 وقوع جميع العينات ضمن المجال محدود الأوكسجين، أي أنّ الظروف المسيطرة على ترسب وتوضع المادة العضوية هي ظروف متدنية الأوكسجين إلا أنّها ليست معدومة الأوكسجين تماماً بل تكاد تخلو منه (Dysoxic).



الشكل 7. علاقة TOC بالنسبة V/V+Ni. لاحظ العلاقة الخطية التي تبديها النسبة V/V+Ni بالعلاقة مع قيم المحتوى من الكربون العضوي (Wei, 2021). لاحظ القيم الثابتة للنسبة V/V+Ni (0.5). قيم المجالات الأوكسجينية التي يفصل بينها الخطان الأحمر والأخضر (0.46 – 0.6) بحسب (Hatch and Leventhal, 1992; Wang et al., 2023). التسميات: Oxic: مؤكسج، Dysoxic: ضعيف الأوكسجين، Anoxic: عديم الأوكسجين.

#### Ni/Co مع V/V+Ni بالعلاقة

يُمكن للنسبة V/V+Ni بالعلاقة مع النسبة Ni/Co أن تُستخدم كأداة قوية في تحديد ظروف مصدر المادة العضوية في تشكيلات الصخور المولدة (الشكل، 8) (Algeo and Lyons, 2006; Jones and Manning, 1994; Tribovillard et al., 2006; Tribovillard et al., 2012). يجدر الذكر أنّ التعامل مع النسبة Ni/Co يجب أن يكون بحذر، فهذه النسبة لا يتم استخدامها بمفردها عادةً كمؤشر لأصل المادة العضوية وشرط بيئة الترسيب، وعادةً ما يتم استخدامها بالتكامل مع "مفاتيح" جيوكيميائية أخرى مثل الـ V والـ Cr وغيرها (Ran et al., 2023; Yakubov et al., 2016).



الشكل 8. علاقة النسبة  $Co/Ni$  بالنسبة  $V/V+Ni$  بالعلاقة مع الشروط الإرجاعية القديمة (Rimmer, 2004). لاحظ وقوع قيم  $V/V+Ni$  ضمن المجال ضعيف الأوكسجين، في حين أن قيم  $Ni/Co$  تقع في المجال تحت المؤكسج (Suboxic). التسميات: Oxic: مؤكسج، Dysoxic: ضعيف الأوكسجين، Suboxic/Anoxic: تحت مؤكسج/عديم الأوكسجين، Euxinic: عديم الأوكسجين مع وجود سولفيدات.

يتم الاغتناء بالنيكل في الأوساط الأكثر أكسدة نسبية (قارية) في حين أن الفاناديوم أقل ثباتاً في الظروف المؤكسدة بالتالي فقليلاً ما يتم إشراكه في المادة العضوية في تلك الظروف.

إنّ النسبة  $V/V+Ni$  للعينات المدروسة تقع في الجزء الأسفل من المخطط (الشكل، 8) ما يشير إلى استبعاد التأثير البحري على تركيب المادة العضوية، حيث أنّ القيم التي تكون عادةً بين 0.4 – 0.5 أو أقل تشير إلى مادة عضوية ذات أصل قاري (Peters et al., 2005)، أمّا القيمة الأعلى من 0.6 – 0.8 فتشير عادةً لمصدر بحري (Jones and Manning, 1994; Peters et al., 2005).

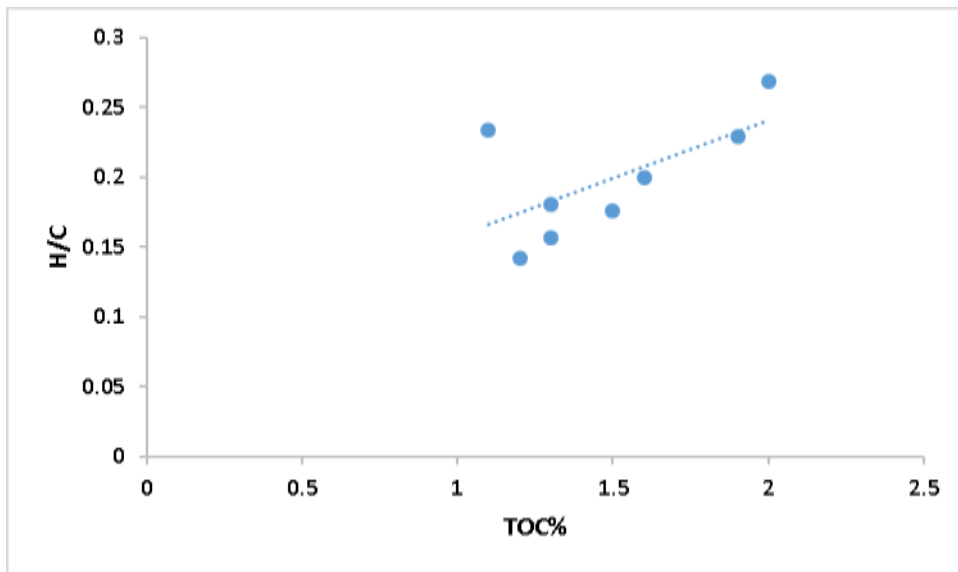
فيما يخص النسبة  $Ni/Co$  فهي تُبدي قيمةً تعادل (32 وسطياً) تؤكد على أنّ المادة العضوية متوضعة ضمن مجال تحت مؤكسج (الشكل، 8).

بأخذ هاتين النسبتين معاً ( $Ni/Co$  و  $V/V+Ni$ ) فإن هاتين القيمتين تشيران إلى مادة عضوية سيطرت فيها النباتات القارية العليا، أي أنّ بيئة الترسيب متأثرة بمجملويات قارية، بتعبير آخر تشير النسبتين معاً  $Ni/Co$  و  $V/V+Ni$  إلى سيطرة المنشأ القاري على المادة العضوية وترسبها في وسط منخفض الأوكسجين، ضمن صخور أم كربوناتية ذات محتوى من الشيل (بحسب الوصف الليتولوجي).

#### علاقة $H/C$ بـ $TOC$ : مؤشرات المنشأ والنضج

تمثل النسبة  $H/C$  أداة جيوكيميائية تُستخدم بالعلاقة مع المحتوى من الكربون العضوي  $TOC$  لاستنتاج ملامح نمط، أصل، والقدرة التوليدية للمادة العضوية. فالنسبة  $H/C$  تعكس الوفرة النسبية للهيدروجين بالنسبة للكربون في المادة العضوية، وعادةً ما تكون النسب الأعلى من 1.5 مؤشر لمادة عضوية مثل الليبيدات، الدهون، والأشنيات الغنية بالهيدروجين. أما النسب الأدنى (أقل من 1.5) كما هو الحال في عينات التشكيلة المدروسة (حيث تتراوح  $H/C$  بين 0.14 و 0.27) تشير لمادة عضوية يسود فيها مستخلصات نباتات قارية (هيمومية: لغنين/خلايا نباتية خشبية

على سبيل المثال) (Tissot and Wleete, 1984). على صعيد آخر فإن المحتوى من الكربون العضوي الكلي يشير لوفرة المادة العضوية المؤهلة لتوليد الهيدروكربون وكلما ارتفعت قيمته كلما ارتفعت كمولية توليد الهيدروكربون (Aitken and Macleod, 1982). وإن استخدام هذين المؤشرين بالعلاقة فيما بينهما يمكن أن يوفر معطيات مهمة حول: منشأ المادة العضوية (H/C عالية □ منشأ بحري، منخفضة □ منشأ قاري)، الكمولية التوليدية للهيدروكربون، وكذلك حول تطور النضج (Waples, 1980)، فتناقص النسبة H/C مثلاً بزيادة TOC مع زيادة العمق أو الحرارة تساعد في استنتاج ملامح النضج الحراري للمادة العضوية ومدى تقدم توليد الهيدروكربون (Tissot and Welte, 1984). تتراوح قيم النسبة H/C بين 0.14 و 0.27، وتتراوح قيم TOC بين 1.2 و 2، وإن العلاقة بينهما تُظهر علاقة طردية وخطية (الشكل، 9)، فبارتفاع المحتوى من الكربون العضوي ترتفع النسبة H/C، وإن ذلك يمكن قراءته على النحو الآتي:



الشكل 9. علاقة النسبة H/C بالمحتوى من الكربون العضوي. لاحظ العلاقة الخطية الطردية بين كل من H/C والمحتوى من الكربون العضوي. تم حساب الهيدروجين المرتبط بالكربون العضوي من تصحيح نسبة الهيدروجين الكلي المقاس في العينة.

إن المادة العضوية هي مزيج من مكونات ذات درجات تفكك متفاوتة نسبياً. وإن النسبة H/C المترواحة بين 0.14 و 0.27 هي نسبياً ضعيفة وتشير إلى سيطرة مكونات قارية (Tissot and Welte, 1984) مثل اللغنين ذو النسبة الأدنى من H/C (0.2 – 1.5) مقارنة بالليبيدات (1.5 – 2) والكربوهيدرات (1 – 2.5) (Eglinton and Repeta, 2003; Zhang et al., 2021). وإن العلاقة الخطية الموجبة بين H/C و TOC تُشير إلى اعتناء ثابت بمكونات أغنى نسبياً بالهيدروجين بزيادة المحتوى من الكربون العضوي. وإن ذلك قد يكون نتيجة بيئة ترسيب خاصة تعزز حفظ مثل تلك المكونات كالمادة العضوية المشتقة من نباتات عليا ذات لحاء وأوعية (Peters and Moldowan, 1993). فقيم H/C المتزايدة من 0.14 إلى 0.27 هي قيم ذات مجال تزايد طفيف، وحتى هذا الازدياد يعتبر ضعيفاً ضمن مجال القيم الضعيفة والذي لا يتعدى مجال قيم اللغنين (قاري المنشأ)، بالتالي فإن هذا الازدياد الطفيف في هذه القيم قد يكون مرده التفاوت النسبي في غنى مركبات المادة اللغنينية نفسها بالهيدروجين، وإذا تم افتراض مساهمة في المادة العضوية من قبل مركبات كالليبيدات والكربوهيدرات من شأنها أن ترفع قيم H/C تدريجياً



بزيادة TOC فإنّ مثل تلك المساهمة ستبقى ضيعة ومحدودة والسيطرة الحاسمة هي لمركبات هيدروكربونية كاللغنين قاري المنشأ والمشتق بصورة رئيسة من النباتات العليا (Wang et al., 2013).

يُمكن للنسبة H/C أن تُستخدم كمؤشر حول نضج المادة العضوية، ويمكن أن توفر رؤى حول إذا ما كانت المادة العضوية ضمن النافذة الزيتية أو ضمن النافذة الغازية. وإنّ الحدود أو العتبات من النسبة H/C التي تُحدد ذلك يمكن أن تختلف تبعاً لنمط أو نوع المادة العضوية والشروط الجيولوجية، ولكن عموماً فإنّ العتبات يُمكن اعتبارها على النحو الآتي (Peters, 1986; Tissot and Welte, 1984):

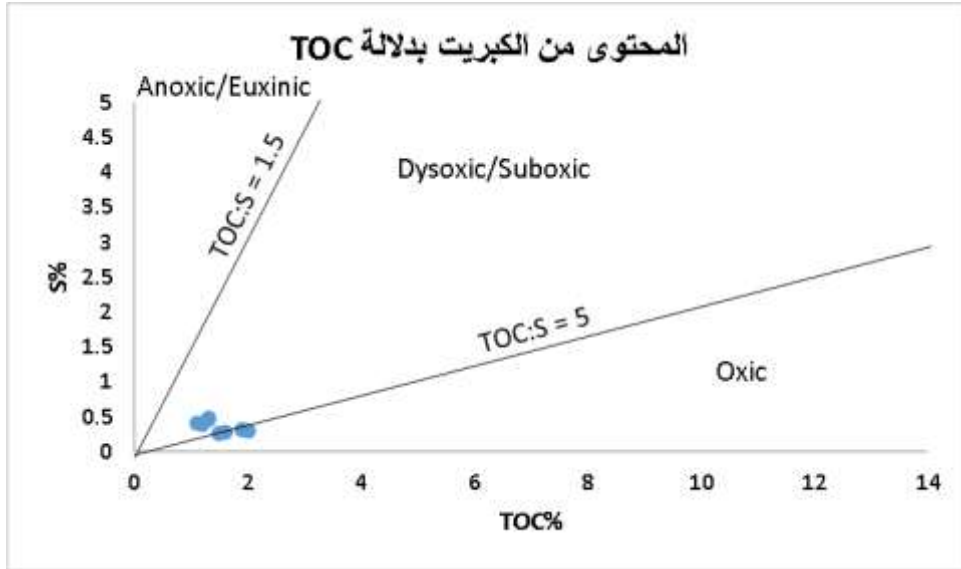
النافذة الزيتية: عندما تقع قيم النسبة H/C أدنى من عتبات محددة، تحديداً حول 0.3 إلى 0.5 يُمكن أن تشير إلى أن المادة العضوية قد وصلت إلى مستوى نضج أقرب ما يمكن لتوليد الزيت.

النافذة الغازية: بتناقص النسبة H/C أكثر، لتصل إلى مجال أدنى من 0.3، فهي تصبح مؤشراً لدخول المادة العضوية في مجال توليد الغاز. أي أنّ المادة العضوية أكثر ميلاً لتوليد الغاز.

وبالمقارنة مع النسبة المتدنية لـ H/C المترواحة بين 0.14 و 0.27، أي أقل من 0.3، فإنّ المادة العضوية ذات ميل لتوليد الغاز، وبالأخذ بالاعتبار المحتوى المتواضع نسبياً من TOC (1.2 إلى 2%) إضافةً لكون المادة العضوية قد أظهرت أنها تنتمي لنمط الكيروجين الثالث فإنّ المادة العضوية في الدبابة أكثر ميلاً لتوليد الغاز (لسيطرة المكون القاري والانزياح نحو النمط الثالث) وهي مادة عضوية ضعيفة النضج الحراري ويؤكد على ذلك المحتوى المرتفع من العناصر الأثر.

#### المحتوى من الكبريت

علاقة المحتوى من الكبريت بدلالة المحتوى من الكربون العضوي في تفسير البيئات القديمة ومستوى الإرجاع وحفظ المادة العضوية من البارامترات المدروسة والموثقة في هذا المجال (Algeo and Rowe, 2012; Raiswell et al., 1988). في العينات المدروسة فإنّ النقاط المعبرة عن نسب TOC إلى المحتوى من الكبريت تقع جميعها على الحد الفاصل بين المجال المؤكسج والمجال فقير/تحت المؤكسج، وكذلك ضمن المجال فقير/تحت المؤكسج (الشكل، 10). إنّ مواقع العينات في هذا المخطط تقود إلى الاعتقاد بأن توضع المادة العضوية كان في بيئة ذات حد أدنى من الأوكسجين إلى ذات وفرة محدودة من الأوكسجين (Dysoxic) ويتوافق ذلك مع ما تقدم من نتائج بهذا الخصوص.



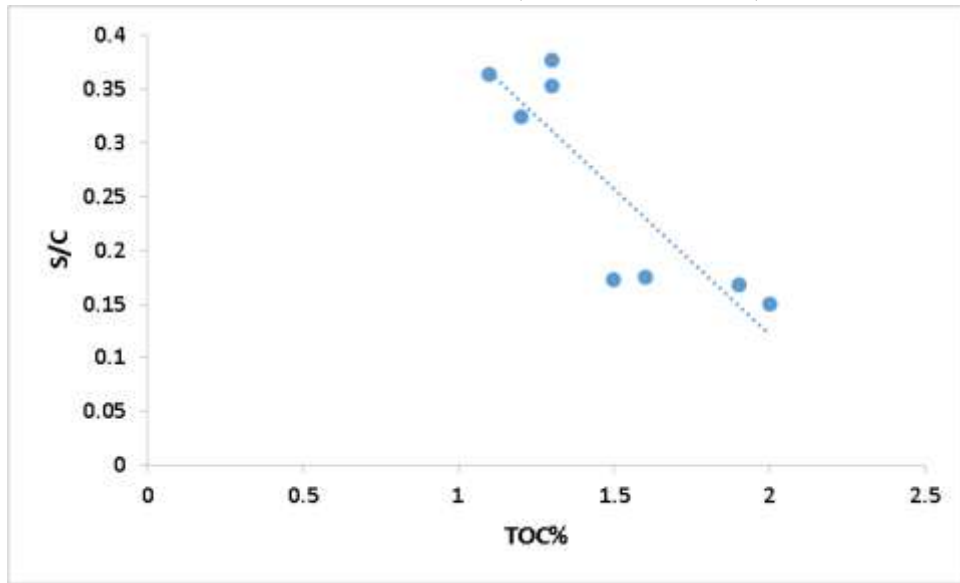
الشكل 9. العلاقة بين TOC والمحتوى من الكبريت تُظهر الشروط الإرجاعية القديمة للعينات المدروسة. ميول المستقيمات المعيارية محدد النسبة  $TOC:S=1.5$  و  $TOC:S=5$  بحسب (Togunwa and Abdullah, 2017). التسميات: Oxic مؤكسج، Dysoxic: ضعيف الأوكسجين، Suboxic: تحت مؤكسج، Anoxic: لا أوكسجيني. Euxinic: عديم الأوكسجين مع وجود سولفيدات.

إنَّ النسبة المئوية للكبريت (0.3 – 0.5%) تشير إلى تفاوت طفيف في الكبريت بالرغم من الوفرة المحدودة للأوكسجين المعززة لحفظ الكبريت، ويُمكن ربط ذلك بأصل المادة العضوية، فالمادة العضوية ذات المركبات الغنية بالكبريت (الفيتوبلانكتون البحري مثلاً) سيكون لها محتوى أولي أعلى من الكبريت ما يؤدي إلى مجال أعرض ربما من S% حتى في مثل تلك الشروط محدودة الأوكسجين (مادة عضوية بحرية تبدي قيم بين 0.3 و 1%، مادة عضوية قارية تبدي قيم بين 0.1 و 0.3%)، (Gigras and Föllmi, 2006; Faure, 1986)، بالتالي لا يمكن لمادة عضوية بحرية المنشأ أن تكون مسيطرة على تركيب المادة العضوية المجمع هنا، والسيطرة قارية حكماً.

على صعيد متصل، فإنَّ علاقة ارتباط خطية "سالبة" تبديها العلاقة بين المحتوى من الكربون العضوي وبين نسبة الكبريت إلى الكربون (S/C) العضوي (الشكل، 1). فبارتفاع المحتوى من الكربون العضوي تتناقص النسبة S/C. إنَّ ذلك يمكن أن يحدث في حال كون المادة العضوية ذات المحتوى الأعلى من الكربون العضوي تنحدر من مادة عضوية أم فقيرة بالكبريت. حيث أنَّ المتعضيات المختلفة تتفاوت في قدرتها على إشراك الكبريت في أنسجتها، وإنَّ المتعضيات البحرية (مثل الفيتوبلانكتون) تنحو لأن تُظهر نسب أعلى مقارنةً بالنباتات القارية (Sinninghe Damasté and de Leeuw, 1990). ويعني ذلك ضمناً سيطرة مادة عضوية ذات منشأ قاري في تركيب المادة العضوية المترسبة، أي مع زيادة TOC. يمكن أيضاً التفكير بتأثير شروط بيئة الترسيب من أكسدة وإرجاع على محتوى الكبريت، فالبيئة محدودة الأوكسجين عموماً تعزز الحفظ الأفضل للمادة العضوية مع نسب S/C أعلى، وقد ينخفض ذلك المحتوى بشكل طفيف في حال شروط أكثر أوكسجينية وبالتالي فإن تبايناً في مستوى الأوكسجين قد يلعب دوراً في تباين محتوى المادة العضوية من الكبريت.

كخلاصة لما سبق، فإن النسبة H/C تتوافق مع مادة عضوية قارية (Tissot and Welte, 1984)، وإنَّ المحتوى المنخفض من الكبريت في المادة العضوية يُشير أيضاً إلى غياب التأثير البحري، فالبيئة البحرية أغنى بالكبريت (Sinninghe Damasté and de Leeuw, 1990). الشروط تحت المؤكسجة المستنتجة من انخفاض الكبريت

تنسق أيضاً مع وضع ترسيب يتقلب فيه مستوى الأوكسجين أكثر مما يمكن أن يفعل في بيئة لا أوكسجينية حقيقية كبيئة بحرية لا أوكسجينية مثلاً (Chen et al., 2004).



الشكل 110. نسبة الكبريت إلى الكربون العضوي (S/C) بالعلاقة مع المحتوى من الكربون العضوي (TOC) في المادة العضوية المستخلصة من الصخر (Raiswell and Berner, 1985).

### الاستنتاجات والتوصيات:

1. قيم TOC في العينات المدروسة تتراوح بين 1.2% و 2% (بوسطي قدره 1.5%) والصخر المولد من تشكيلة الدبابة يقع ضمن مجال الصخر المولد الجيد.
2. نسبة المادة العضوية القابلة للاستخلاص إلى المحتوى الكلي من الكربون العضوي EOM/TOC لتشكيلة الدبابة تتراوح بين 0.03 و 0.13 (0.08 وسطياً) ما يشير إلى كبروجين من النمط الثالث متواضع القدرة التوليدية قاري المنشأ من مادة حطامية خشبية (لغنين/سيللوز) في الغالب.
3. يُبدي كل من الصخر والمادة العضوية نموذجي توزع للعناصر الأثر V, Cr, Co, Ni, Sr متشابهان فيما بينهما ويشكل ذلك دليلاً على المنشأ/الأصل المشترك لكل من الصخر والمادة العضوية وأن ظروف بيئة الترسيب أثناء توضع المادة العضوية ضمن الصخر واحدة. والمادة العضوية لم تأت من مصدر خارجي أو لاحق، لكنها في الأصل مرتبطة ببيئة تشكل الصخر ومواده.
4. تُبدي النسبة V/Ni في المادة العضوية قيمةً أدنى من 2، وتساوي الواحد تقريباً وتؤشر لمادة عضوية ذات منشأ قاري. في حين تبدي نفس النسبة في المادة الصخرية قيمةً تتراوح بين 1.2 و 1.5 وتؤكد على المنشأ القاري مع تواجد محتمل لغضاريات غنية بالفاناديوم.
5. قيمة V/V+Ni تساوي 0.5 في كافة العينات المدروسة من المادة العضوية و شروط ترسيب المادة العضوية بالتالي هي شروط منخفضة أو محدودة الأوكسجين. وقد بينت علاقة V/V+Ni بـ TOC وقوع جميع العينات ضمن المجال محدود الأوكسجين، أي أن الظروف المسيطرة على ترسيب وتوضع المادة العضوية هي ظروف متدنية الأوكسجين إلا أنها ليست معدومة الأوكسجين تماماً بل تكاد تخلو منه (Dysoxic).
6. تشير النسبة V/V+Ni للعينات المدروسة المساوية لـ 0.5 إلى مصدر قاري.

7. فيما يخص النسبة Ni/Co فهي تبدي قيمة تشير لتوضع المادة العضوية في بيئة تحت مؤكسدة.
8. التكامل بين معطيات النسبتين V/V+Ni و Ni/Co معاً أفضت إلى مادة عضوية سيطرت فيها النباتات القارية العليا، أي أنّ بيئة الترسيب خاضعة لوارد من مجلوبات قارية، بتعبير آخر تشير النسبتين معاً V/V+Ni و Ni/Co إلى سيطرة المنشأ القاري على المادة العضوية وترسبها في وسط منخفض الأوكسجين، ضمن صخور أم كربوناتية ذات محتوى من الشيل.
9. أشارت نسب H/C وهي أدنى من (1) إلى مادة عضوية هيومية يسود فيها اللغنين والخلايا المشتقة من النباتات القارية.
10. ضعف النسبة H/C (0.14 و 0.27) تشير إلى سيطرة مكونات قارية مثل اللغنين. وإنّ العلاقة الخطية الموجبة بين H/C و TOC أظهرت اعتناءً ثابتاً بمكونات يزداد غناها نسبياً بالهيدروجين بزيادة المحتوى من الكربون العضوي وذلك قد يكون نتيجة بيئة ترسيب خاصة تعزز حفظ مثل تلك المكونات كالمادة العضوية المشتقة من نباتات عليا ذات لحاء وأوعية.
11. قد يكون هناك مساهمة في المادة العضوية من قبل مركبات كالليبيدات والكربوهيدرات من شأنها أن ترفع قيم H/C تدريجياً بزيادة TOC إلا أنّ مساهمة هذه المواد تبقى ضيعة ومحدودة والسيطرة الحاسمة هي لمركبات كاللغنين قاري المنشأ والمشتق بصورة رئيسة من النباتات العليا.
12. تُشير النسبة H/C المتراوحة بين 0.14 و 0.27 وبالعلاقة مع المحتوى المتواضع نسبياً من TOC أيضاً لتعرض المادة العضوية لبعض الدرجات من النضج الحراري وهي أكثر ميلاً لتوليد الغاز خصوصاً وأنها من نمط كيروجين (III) مع سيطرة للمكون القاري على المادة العضوية.
13. علاقة محتوى الكبريت ضمن المادة العضوية بالمحتوى الكلي من الكربون العضوي تُشير إلى أن البيئة التي توضع فيها المادة العضوية هي بيئة منقلبة المحتوى من الأوكسجين؛ ذات حد أدنى من الأوكسجين إلى ذات وفرة محدودة من الأوكسجين (Dysoxic)، ويتوافق ذلك مع ما تقدم من نتائج بهذا الخصوص.
14. يُشير مجال المحتوى من الكبريت في المادة العضوية (0.3 – 0.5)% إلى تفاوت طفيف في الكبريت بالعلاقة مع تقلب الأوكسجين، ولا يُمكن لمادة عضوية بحرية المنشأ أن تكون مسيطرة على تركيب هذه المادة العضوية بحسب محتوى الكبريت، والسيطرة قارية حكماً.
15. أظهرت العلاقة بين النسبة S/C و TOC سيطرة مادة عضوية ذات منشأ قاري في تركيب المادة العضوية المترسبة بالعلاقة مع زيادة TOC. وإنّ البيئة الترسيبية عموماً هي محدودة الاوكسجين تُعزز الحفظ الأفضل للمادة العضوية، وإنّ المجال الضعيف والضيق من قيم المحتوى من الكبريت (0.3 – 0.5 %) قد يكون مرده التفاوت النسبي الطفيف في شروط أكسدة الوسط بين محدود الأوكسجين إلى تحت المؤكسد واللامؤكسد.
16. إنّ بيئة ترسيب قارية نهريّة؟ أو شبه قارية-بحرية؟ (لاغونية إلى مستنقعية) ضحلة ذات دورة مقيدة للمياه ومعدلات تبخر مرتفعة تستقبل وارداً من مادة عضوية قارية هي بيئة مناسبة للشروط الجيوكيميائية المصاحبة لتوضع المادة العضوية في تشكيلة الدبابة. ومثل هكذا بيانات يمكن أن تسمح بتراكم وحفظ وتركيز المادة العضوية القارية ضمن سحنة كربوناتية تبخرية.
17. تتركّس هذه الدراسة الجيوكيميائية اللاعضوية كأداة قوية في معالجة المسائل النفطية، والإجابة عن العديد من التساؤلات في هذا الشأن، دون الاستغناء وبالتكامل طبعاً مع الجيوكيميائية العضوية.

إنّ هذه النتائج تمّ التوصل إليها بصورة رئيسة من خلال الاعتماد على مقارنة قائمة على دراسة سلوك العناصر الأثر في المادة العضوية والمادة الصخرية للصخر المولد المدروس من تشكيلة الدبابة، وهذه المقاربة الجديدة في منطقتنا تخرج عن المألوف في الطريقة الكلاسيكية المتبعة في مثل هذا النوع من الدراسات، بالتالي فإنّ أهم التوصيات التي يُمكن أن تخلص لها هذه الدراسة هي استكمال التحاليل بالطريقة الكلاسيكية من خلال القيام بتحليل التكسير الحراري بتقنية Rock-Eval والتي من شأنها بتكاملها مع المعطيات المقدمة هنا أن تحقق تكاملاً في الصورة لاسيما لناحية الكمون التوليدي لصخور تشكيلة الدبابة، كما أن تحاليل إضافية مثل العلامات الحيوية (Biomarkers) من شأنها دعم النتائج التي تمّ التوصل إليها هنا وتعميق الفهم لظروف تشكل تشكيلة الدبابة والبيئة الترسيبية لها.

## References:

- Obaidi, R. A; al-Beb, S. M. (2019). The Main Sedimentary Facies in the Miocene Formations and their Relationships to Oil Production in the Lower Basin of Central Euphrates. *Journal of Natural, Life and Applied Sciences*. Vol.3. No. 3.P. 136-158.
- Alsharhan, A. S. and Salah M. G. (1997). A common source rock for Egyptian and Saudi hydrocarbons in the Red Sea. *AAPG Bulletin* 81(10): 1640–1659.
- Aitken, C. M. and Macloed, G. R. (1982). Jenkin's chemical oxygen demand test. *Water Pollution Control*, 81(2), 175-191.
- Algeo, T. J. and Lyons, T. W. (2006). Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions. *Paleoceanography* 21, PA1016.
- Algeo, T. J. and Rowe, H. (2012). Paleoceanographic applications of trace-metal concentration data. *Chemical Geology* 324, 6-18.
- Algeo, T. J. and Tribovillard, N. (2009). Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation. *Chem. Geol.* 2009, 268, 211–225.
- Calvert, S. E. and Pedersen, T. F. (1993). Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113(1-2), pp.67-88.
- Calvert, S. E. and Price, N. B. (1970). Minor metal contents of recent organic-rich sediments off South West Africa. *Nature (London)*,
- Chen, Y. G., Liu, J., Shieh, Y-N., Liu, T-K. (2004). Late Pleistocene to Holocene environmental changes as recorded in the sulfur geochemistry of coastal plain sediments, southwestern Taiwan. *Journal of Asian Earth Sciences - J ASIAN EARTH SCI.* 24. 213-224. 10.1016/j.jseas.2003.10.004.
- Egbobawaye E., I. (2017). Petroleum Source-Rock Evaluation and Hydrocarbon Potential in Montney Formation Unconventional Reservoir, Northeastern British Columbia. *Natural Resources*. 08, pp. 716-756.
- Eglinton, T. I. and Repeta, D. J. (2003). Organic matter in the contemporary ocean. In *Treatise on Geochemistry (Vol. 6, pp. 145-180)*. Elsevier.
- Engleman, E. E., Jackson, L. L. Fischer, D. W. (1985). Determination of carbonate carbon in geological materials by coulometric titration. *Chemical Geology*, 53(1-2), pp.125-128.
- Faure, G. (1986). *Principles of isotope geology*. Wiley.
- Galarraga, R. E., Uscategui, H. P., Rueda, M. I. (2008). V/Cr, V/Ni, and Mo ratio as indicators of Paleoenvironmental conditions of deposition of the Cretaceous sequences of deposition of the Cretaceous sequences in the Upper Magdalena Valley, Colombia. *GeoNeotropica (Numero Especial)*, 1-10.

- Galoski, C. E., Martínez, A. E. J., Vaz, A. P. De M. S., França, A. B., Froehner, S. J. (2023). Analysis of redox-sensitive trace elements to the reconstruction of the depositional paleoenvironment of the Ponta Grossa Formation in southern Brazil, *Journal of South American Earth Sciences*, Volume 131, 104656.
- Gentzis, T. (2013). A review of the thermal maturity and hydrocarbon potential of the Mancos and Lewis shales in parts of New Mexico, USA. *International Journal of Coal Geology* 113(4): 64–75.
- Gigras, H. and Föllmi, K. B. (2006). Sulfur isotopic composition of sedimentary organic matter from the Holocene sapropel S1 in the eastern Mediterranean Sea. *Marine Geology*, 229(1-2), pp.107-123.
- Hallberg, R. O. and Халлберг, Р. О. (1976). A Geochemical Method for Investigation of Paleoredox Conditions in Sediments / Геохимический метод исследований условий палеоредокса в осадках. *Ambio Special Report*, 4, 139–147. <http://www.jstor.org/stable/25099586>
- Hatch, J. R. and Leventhal, J. S. (1992). Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. *Chem. Geol.* 99, 65 – 82.
- Hedges, J. I. and Stern, J. H. (1984). Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids. *Limnology and Oceanography*, 29(3), 657-663.
- Holland, H. D. (1979). Metals in black shales—A reassessment. *Econ. Geol.*, 74:1676-1680.
- Hunt, J., M. (1996). *Petroleum Geochemistry and Geology* (2nd ed.). W..H. Freeman and Company.
- Jegede, T. O., Adekola, S. A., Akinula, A. (2018). Trace element geochemistry of kerogens from the central Niger Delta. *Exploration Geology*, 8, 999–1007.
- Jones, C. E. and Jenkyns, H. C. (2001). Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous. *American Journal of Science* 301, 112-149.
- Jones, B. and Manning, D. A. (1994). Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chemical geology*, 111(1-4), pp.111-129.
- Kalbitz, K.; Solinger, S.; Park, J.-H.; Michalzik, B.; Matzner, E. (2000). Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. *Soil Science*. 165(4):p 277-304.
- Kelemen, S. R., Afeworki, M., Gorbaty, M. L., Sansone, M., Kwiatak, P. J., Walters, C. C., Freund, H., Siskin, M., Bence, A. E., Curry, D. J., Solum, M., Pugmire, R. J. and Vandenbroucke, M., (2007), Direct characterization of kerogen by X-ray and solid-state <sup>13</sup>C nuclear mag1
- Manceau, A., Marcus, M. A., Grangeon, S., Lanson, B., Lanson, M., Geoffroy, N., Jacquet, T. and Robert, J. L. (2002). Structure of heavy metal sorbed birnessite. *American Mineralogist*, v. 87, p. 1625-1630.
- Morse, J. W. and Luther, G. W. (1999). Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19), 3373–3378.
- Morford, J. L. and Emerson, S. R. (1999). The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(11), 1735-1750.

- Mustapha, K. A. and Abdullah, W. H. (2013). Petroleum source rock evaluation of the Sebahat and Ganduman formations, Dent Peninsula, Eastern Sabah, Malaysia. *Journal of Asian Earth Sciences* 76(20): 346–355.
- Peters, K.E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 70(3), pp.318-329.
- Peters, K. E. and Cassa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry. In: Magoon LB and Dow WG (eds) *The Petroleum Systems – From Source to Trap*. AAPG Memoir 60: 93–115.
- Peters, K. E. and Fowler, W. B. (1984). *The biochemistry of marine petroleum*. Washington, Dc: American Chemical Society.
- Peters, K.E. and Moldowan, J. M. (1993). *The biomarker guide* (Vol. 1). Cambridge university press.
- Peters, K.E. and Moldowan, J. M. (1995). *The biomarker guide: Interpreting the environmental conditions of petroleum formation*. Prentice Hall PTR.
- Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide, Volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*: Cambridge University Press.
- Poulton, S.W. and Raiswell, R. (2005). Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments. *Chemical Geology* 218, 203-221.
- Ran, Q., Fan, F., Guo, X., Li, X., Yi, K., Liu, X., Jia, K. (2023). Simultaneous adsorption and fluorescent detection of Cr(VI) via lanthanide coordinating polymeric porous microparticles, *Chemical Engineering Journal*, Volume 457, 141214, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141214>.
- Raiswell, R. and Berner, R. A. (1985). Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science* 285, 710-724.
- Raiswell, R., Buckley, F., Berner, R.A., Anderson, T. F. (1988). Degree of pyritization of iron as a paleoenvironmental indicator of bottom-water oxygenation. *Journal of Sedimentary Petrology* 58, 812-819.
- Rimmer R., (2004). Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*. Vol. 206, Issues 3–4, P. 373-391.
- Sinninghe Damasté, J. S. and de Leeuw, J. W. (1990). Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulfur in sedimentary rocks: state of the art and future research. *Organic Geochemistry*, 16(4-6), pp.1077-1106.
- Blum, S. Ch., Lehmann, J., Solomon, D. Caires, E. F, Alleoni, L. R. F.
- Ten Haven, H. L. et al. (1987). Applied combined gas chromatography-mass spectrometry in petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry*, 11(4), 295-314.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984). *Petroleum formation and occurrence*. Springer-Verlag (<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-87813-8>).
- Tipping, E. (2002). *Cation binding by humic substances*. Cambridge University Press.
- Tipping, E. and Hurley, M. A. (1992). A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(10), 3627-3641.
- Togunwa O., S. and Abdullah, W., H. (2017). Geochemical characterization of Neogene sediments from onshore West Baram Delta Province, Sarawak: paleoenvironment, source input and thermal maturity. *Open Geosciences*. Vol. 9:1, P. 25.
- Tribouillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology* 232, 12-32.

- Tribovillard, N., Trentesaux, A., Trichet, J., Deconinck, J. F. (2012). Geochemistry of organic-matter-rich sediments: an overview from the coastal zone. In *Geochemistry of Marine Sediments* (pp. 1-30). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Tyson, R.V. (1995) *Sedimentary Organic Matter: Organic Facies and Palynofacies*. Chapman & Hall, London, 615p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-0739-6>.
- Verardo, D. J., Froelich, P. N. McIntyre, A. (1990). Determination of organic carbon and nitrogen in marine sediments using the Carlo Erba NA-1500 analyzer. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers*, 37(1), pp.157-165.
- Wang, Y., Chantreau, M., Sibout, R., Hawkins, S. (2013). Plant cell wall lignification and monolignol metabolism. *Frontiers in Plant Sciences*. 4 - 220. doi: 10.3389/fpls.2013.00220.
- Wang, Y., Cheng, X., Fan, K., Huo, Z., Wei, L. (2023). The Paleoenvironment and Mechanisms of Organic Matter Enrichment of Shale in the Permian Taiyuan and Shanxi Formations in the Southern North China Basin. *Journal of Marine Science and Engineering*. 11(15), 992. <https://doi.org/10.3390/jmse11050992>.
- Waples, D. E. (1980). Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's equation. *AAPG Bulletin*, 64(11), 1700-1726.
- Wei, M., Bao, Z., Munecke, A., Liu, W., Harrison, G., Zhang, H., Zang, D., Li, Z., Xu, X., Lu, K. (2021). Paleoenvironment of the Lower–Middle Cambrian Evaporite Series in the Tarim Basin and Its Impact on the Organic Matter Enrichment of Shallow Water Source Rocks. *Minerals*. V. 11:7.
- Yakubov, M. R., Milordov, D. V., Yakubova, S. G., Borisov, D. N., Ivanov, V. T., Sinyashin, K. O. (2016). Concentrations of Vanadium and Nickel and their ratio in heavy oil asphaltenes. *Petroleum Chemistry*, 56, 16-20.
- Zhang, J., Li, Y., Liu, J., Yan, X., Li, L., Shen, W. (2021). Modeling Hydrocarbon Generation of Deeply Buried Type III Kerogen: A Study on Gas and Oil Potential of Lishui Sag, East China Sea Shelf Basin. In *Advanced in Geology of Unconventional Hydrocarbon Resources*. Front. Earth Sci. Sec. Sedimentology. Stratigraphy and Diagenesis. Vol. 8.
- Wignall, P. B. and Myers, K. J. (1988). Interpreting benthic oxygen levels in mudrocks: a new approach. *Geology*, 16(6): 452-455.
- Wu, C., Tuo, J., Zhang, M., Liu, Y., Xing, L., Gong, J., Qiu, J. (2017). Multiple controlling factors of lower palaeozoic organic-rich marine shales in the sichuan basin, china: evidence from minerals and trace elements. *Energy Exploration & Exploitation*, 35(5), 627-644. <https://doi.org/10.1177/0144598717709667>.