

3.hafta

3. KEROJENLER, BİTÜMLER, PETROLLER, VE DOĞAL GAZLARIN BİLEŞİMİ

I. Giriş

Bu bölümün başında verilen değişik tipteki organik materyallerin kimyasal bileşimlerini tartışmadan önce, onlar arasındaki kökensel ilişkiyi kısaca tartışmak daha faydalı olur. (Kömür burada kerojenin özel bir türü olarak düşünülmekte, onun içinde bu bölümdeki kerojenin tartışması tamamen kömürü içerecektir.)

Kerojen genellikle olağan organik çözücülerde çözülemeyen, sedimanter kayalar içerisinde bulunan organik materyal olarak tanımlanır. Çünkü bu bir deneysel kullanıma yönelik tanımlamadır, verilen kayaçtaki kerojenin kimyasal bileşimi ve geçek miktarı birçok faktöre bağlıdır. Bunlar; deneyde kullanılan çözücünün türü, deney süresi, deneyden önce kayaç içerisinde bulunan partiküllerin boyutu gibi.

Pekişmemiş sedimanlardaki çözülemeyen organik madde gerçek kerojen değildir. Çünkü jeopolimerlerin oluşumu hala başlangıç safhasındadır ve polimer molekülleri kerojen moleküllerine çok az benzerler. Bu erken jeopolimerler genellikle humik asitler ve fulvik asitler olarak anılırlar; bunlar ikinci bölümde kısaca tartışılmıştır.

Organik çözücülerle kayaçtan ekstrakt yapılan organik materyal ise bitüm olaraklandırılır. Kerojen ve bitüm bir arada herhangi bir kayaçtaki toplam organik karbonu oluştururlar. Bitümün bileşimi ve miktarı deney koşullarına bağlıdır. İlk ekstrakt edilen, bazı bitümler akıcı sıvıların, diğerleri daha çok kurumuş yara kabuğuna benzerler. Renkleri soluk sarıdan koyu kahverengiye kadar değişkendir.

Petrol, kuyulardan yada doğal sızıntılardan elde edilebilen sıvı yada katı organik materyaldir. Petrol; katı parafinler, siyah sıvılar, ve gasolinee görünüşlü saydam sıvıları içermektedir.

Biz bitümü dağınık petrol olarak düşünebiliriz. Bunlar ana kayadan geçirimli bir yeraltı yolu sayesinde göç edip, rezervuar kayaya ulaştıklarında, bitüm molekülleri göç eden organik sıvının yüksek oranda yersel bir konsantrasyonunu oluşturmak için bir araya toplanırlar. Organik moleküllerin belli bir noktada (rezervuar) yeterli miktarda konsantre oldukları organik madde birikintilerine petrol adı verilir.

Bitümün petrol şeklinde bir araya birikmesinden önce gerekli olan hareket mesafesi son derecede değişkendir. Kırıklı şey rezervuarlarında göç az yada hiç yoktur, ve bitüm ve petrol ifadeleri pratik olarak aynıdır. Genellikle yaygın olan ana kaya- rezervuar ilişkileri, yeterli miktarda göçü içermektedir. Göç, hareket eden sıvının kimyasal bileşiminde değişimlere neden olur, fakat bitüm ve petrolün bileşimlerindeki farklılıklar bu iki akışkanı özlerinde farklı yapmaz.

Doğal gaz ıslak ve kuru olmak üzere iki türüdür. Kuru gaz %90- 100 metan ile (bazen bu oran %95-100'e ulaşır), küçük miktarlarda etan ve yüksek hidrokarbonları içerir. Islak gaz ise yüksek oranlarda etan, propan ve bütan vd.'den oluşur.

Bazı hidrokarbon karışımları yeraltı sıcaklığında gazdırlar fakat yüzey sıcaklığına ulaştıklarında sıvı hale geçerler. Bu akışkanlar bu yüzden üretildiklerinde akıcı ve yoğunurlar ve çoğunlukla kondanseytler'ler olaraklandırılırlar. Bununla birlikte ıslak gaz ve kondanseyt'ler arasında çok belirgin farklılık yoktur. Kondanseytler çoğunlukla en az beş karbon atomundan oluşan moleküllerden meydana gelirler.

Doğal gaz üç yolla oluşabilir:

1) Bazı Anaerobik bakteriler sığ derinliklerde ve düşük sıcaklıkta metabolik ürün olarak metan üretirler. Bu biyojenik metan genellikle hızlı bir şekilde havaya yada pekişmemiş sedimanlar içerisinde kendilerini örten su kütlesine kaçarlar. Bununla birlikte doğal gazlara ait pek çok yatak en azından kısmen de olsa biyojenik metandan oluşmaktadır.

2) Doğal gaz doğrudan doğruya kerojenden ısısal parçalanma yoluyla üretilebilir. Metan üreten tepkimelerin bitüm üreten tepkimelerden daha fazla enerjiye ihtiyaçları vardır, onun için gaz bitüm oluştuktan sonra üretilir.

3) Doğal gaz bitüm yada petrolün yeraltında ısısal parçalanması yoluyla oluşabilir. Bu dönüşüm o halde fazla miktarda enerjiye ihtiyaç duyar. Dünyanın pek çok gaz rezervi belki de petrolün yerli yerinde parçalanmasıyla üretilmektedir.

Doğal gazların dışında; "katı bitümler", " katılaştırılmış bitümler" ve "pirobitümler" olarak sınıflandırılan bir organik materyal vardır. Bu materyaller organik çözücülerde tamamen çözünenden, tamamen çözünmeyene kadar değişmektedirler. Bunların yaygın özelliği, önce normal bitümler yada ucucu ve hareketli bileşenlerini kaybettikleri için hareketi durmuş ve katı hale dönmüş petroler olarak görünmektedir. Bu materyalleri kökensel olarak petrol ve bitümlerle ilişkili olarak düşünmek uygun olur.

2. Kerojen

Kerojenler başlıca beş elementten oluşur bunlar sırasıyla karbon, hidrojen, oksijen, nitrojen ve sülfürdür, fakat bu elementlerin nispi oranları çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Tissot ve onun beraber çalıştığı kişiler kerojenleri içerdikleri karbon, hidrojen ve oksijene dayanarak beş grup içerisinde toplanmışlardır. Tablo 3.1'de her gruba ait örnek kömürle karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Tabloda hem H/C ve hem de O/C oranlarının önemli bir şekilde Tip I kerojenden Tip IV kerojene kadar ilerleyerek değiştiği görülmektedir. Hidrojen içeriğindeki değişim doğrudan doğruya kerojenin yapısı ve kimyasındaki temel değişimlerle ilişkilidir. Yüksek hidrojen içeriğine sahip kerojenler (yüksek H/C oranları) nispeten yapılarında yüksek oranda alkan zincirleri ve doymuş halkalara (çikloheksan gibi) sahiptir. Düşük H/C oranlı Kerojenler daha çok aromatiklerdir (daha çok doymamış halkaları içerirler) Kerojen tiplerindeki farklılıklardan bir tanesi, onların farklı tipteki organik materyalden oluşmasındandır. Bölüm 2 de bahsedildiği gibi, odunsu bitkiler çok fazla miktarda Lignin içerirler ve bunlar fenol'ları üretmek üzere ayrışır. Kerojenin yapısında çok büyük miktarda fenolik bileşikler bulunuyorsa, o zaman kerojen aromatik olacaktır. Odunsu kerojenler (Tip III), bu yüzden, düşük H/C oranına sahiptir. Bu nedenle birçok kömürler Tip III kerojen olarak sınıflandırılır.

Algal kerojenler (Tip I), farklı olarak hidrojen zengindir, çünkü bunlar lignin ve selüloz içermezler. Bu tip kerojenler genellikle yüksek oranlarda alkanlar ve yağ asitleri içerirler, ve bu yüzden de hidrojen zengindirler. Algal kerojenler genellikle yüksek H/C oranlarına sahiptir.

Tip II kerojenler lipid bileşiklerden (yağ ve parafin) ve özellikle de polen tanelerinin parafinli dış kabuklarından ve sporlardan oluşur. Bunlar çoğunlukla bakteri topluluklarından oluşmakta yada içermektedir (Ligin-bach, 1975). Sonuç olarak bunlarda hidrojen zengindirler.

Odunsu kerojenler algal kerojenlerden daha fazla oksijen içerirler, çünkü bunlar oksijen zengin olan hem selüloz ve hem de ligninden meydana gelirler. Bu nedenle H/C ve O/C oranları verilen bir kerojenin türünü belirlemede kullanılırlar. Nitrojen içeriğinin organik maddenin tipine bağlı olduğunun ileri sürülmesine rağmen, ne nitrojen ne de oksijenin herhangi bir temel yapısal öneme sahip olmadıkları görülmektedir (Waples 1977).

Tablo 3.1. de görülen bütün kerojenler ısısal olarak olgunlaşmamıştır; bunun için, bunlar dönüşümün henüz diyajenez safhasındadırlar. Bu nedenle elementel bileşimler onların kökenlerini çok doğru bir şekilde yansıtır. Katajenez yada ısısal transformasyon oluşmaya başladığında, her kerojenin elementel bileşimi değişir. bu durumlar Bölüm- 4' de detaylı bir şekilde tartışılmaktadır. Buna örnek teşkil edebilecek olan şekil 3.1. H/C oranının O/C oranına karşılık gelecek şekilde çizilmiş olan diyagram olarak düşünülebilir. Bu diyagram şekli "Tissot Diyagramı " olarak adlandırılır. Bu diyagram kömür literatüründeki en eski Van Krevelen diyagramlarına dayanır, şekil üzerinde görülen kolların her biri farklı kerojen tiplerini temsil etmektedir. Isısal olgunlaşma oklarla işaret edilen yönlerde artmaktadır. Tip I ve Tip II kerojenler çok az oksijene sahiptirler, çoğunlukla hidrojen

kaybederler Tip III ve Tip IV türü kerojenler ise çoğunlukla Oksijen kaybederler. Bu dönüşümlerin gerçek kimyası Bölüm 4' de incelenecektir.

Kerojen katajenez etkisi altında kaldığında, artan aşırı olgunlaşma nedeniyle onun tam neye benzediğini söylemek zorlaşır. Örneğin şekil 3.1. de aşırı derecede olgunlaşmış A noktası görülmektedir. Şekil 3.1. deki A tipi kerojen bu bileşimiyle kökensele olarak Tip I, Tip II, Tip III, Tip IV tipi kerojen olabilir. Katajenez, bu nedenle organik materyalin kökenini tespit etmek için kerojenin elementel bileşimini kullanmamızı zorlaştırır.

Tablo 3.1. Tip I, Tip II, Tip III, Tip IV Tipi Kerojenler ve Linyit Türü Kömürün Elementel Bileşimleri

Kerojen Tipi	Basen	Yaş	% Ağırlık					Atomik Oranlar	
			C	H	O	N	S	H/C	O/C
I	Uinta, Utah, USA	Green River Şeyl, Eosen	75.9	9.1	8.4	3.9	2.6	1.44	0.08
II	Paris, Fransa	Alt Toarsiyen	72.6	7.9	12.4	2.1	4.9	1.30	0.13
III	Douala, Kamerun	Üst Kretase	72.7	6.0	19.0	2.3	0.0	0.99	0.19
IV	-	-	88.0	4.2	6.7	0.6	0.5	0.57	0.06
Kömür	Yugoslavya	Pliyosen	68.6	5.1	21.2	2.3	2.5	0.90	0.23

* Dönüşümün bütün safhasındaki kerojenler ve kömür Tissot ve Welte (1978) ve Dormas ve diğ., (1959)'dan alınmıştır.

Kerojenin kimyasal bileşimi onun mikroskopik incelenmesinde de görülür. Palinolojistler, kömür petrografları ve organik jeokimyacıların bir araya getirdikleri çalışmalar maserallerin yada kerojen partiküllerinin sınıflandırılmış sistemini ortaya çıkardı, bu sınıflama kerojenlerin dönüşümlü ışık mikroskobu altındaki optik görünüşlerine dayalıdır. Sınıflama sistemi, kömür petrolojisinde kullanılan eski sistemin basitleştirilmesidir ve kerojenin dört temel tipini temsil eder. Tissot'un Tip I ve Tip IV tipi kerojenlerine göre bu dört tip, alginite, exinite, vitrinite ve inertinite olarak isimlendirilir. Exinite bazen liptinite olarak anılır; diğer bazı durumlarda alginite ve exinite nadiren bir arada gruplandırılır ve liptinite olarak adlandırılır.

Alginit algal orijinli materyal içerir. Exinit ise spor, pollen taneleri, ve yaprak kütikül parafini içerir. Vitrinit hümk kömürün hakim maseraliyle aynıdır ve aynı ismi taşır. Bu çoğunlukla odunsu ve selüloz kırıntılarında meydana gelir. Inertinitin depolanmadan önce çok fazla oksidasyon koşulları altında kalan değişik kökenli materyaller olduğu düşünülür. Inertinitler orman yangınlarında bakteri etkinliği yada hava oksidasyonuyla okside olabilirler, yada bazı durumlarda da önceki depolanmadan aşınmış ve yeniden bir araya gelmiş organik materyali temsil eder. Şekil- 3.1 Tissot diyagramı üzerindeki dört meseral tipini göstermektedir.

