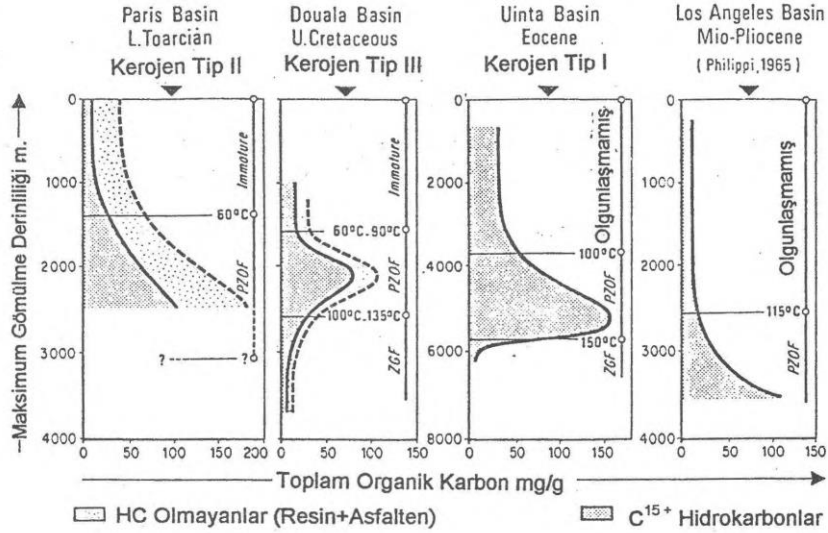


## 6.hafta



Şekil 4.4. Değişik basenlerde gömülme derinliğinin fonksiyonu olarak bitüm oluşumu, günümüz sıcaklık değerlerinin yerini tutan değerler görülmektedir. Doula Baseninde ilk sıcaklık şimdiki sıcaklıktır ve ikincisi ise Tissot ve Espitalie (1975)' den elde edilen paleosıcaklıklardan hesaplanır.

işaret etmez. Bu durum Şekil 4.4'de resimlenmiştir, burada zayıf bitüm oluşumunun nedeni kerojen tipine bağlıdır. Şayet göç etkileri oluşum eğrileri üzerine ilave edilirse, o zaman da hiç yorumlanamayan örnekler ortaya çıkar.

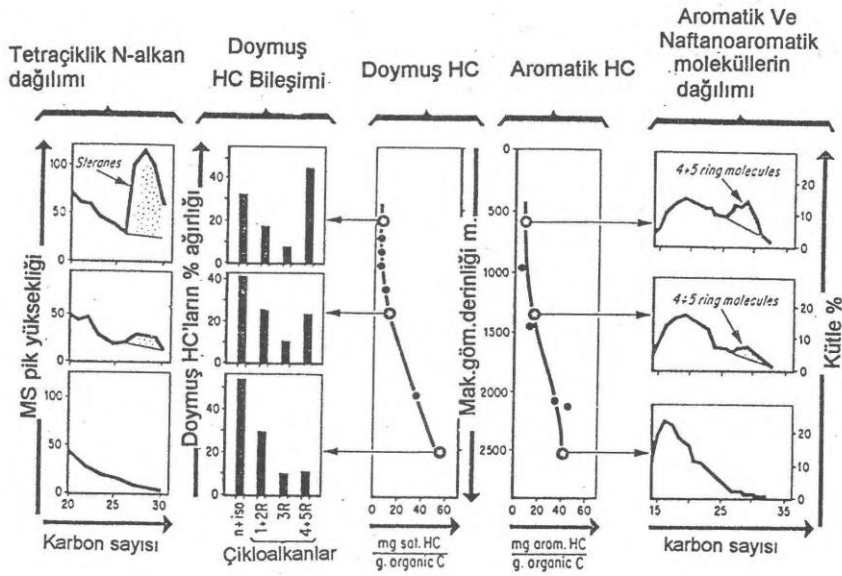
### 3. Bitümün Bileşimi

Şimdi katajenez süresince bitümün bileşiminde meydana gelen değişimleri düşünelim. Yukarıda bahsedildiği gibi, kayanın bitüm içeriği, bu kayadaki organik madde üzerindeki katajenez derecesinin fonksiyonudur. Bitüm bileşimi, o halde katajenez derecesinin fonksiyonu olabilir, çünkü bitüm moleküllerinin farklı tipleri katajenezin farklı safhaları süresince kerojenden oluşurlar. Genelde, diyajenetik bitümler katajenetik olan bitümden daha fazla heterobileşik içerir. Bunun asıl sebebi erken katajenez süresince, heteroatomlar  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  ve  $H_2S$  in küçük molekülleri şeklinde hem kerojen ve hem de bitümden kolaylıkla ayrılır. Bunun için, diyajenetik bitüm yada bitüm katajenezin erken safhası süresince oluşur.

Bitümlerin elementel bileşimlerinin Avrupa'da düzenli olarak ölçülmesi için belirgin bir uygulama yoktur. Rus jeokimyacılar, bununla birlikte elementel bitüm bileşiklerinin kapsamlı çalışmalarını yapmışlardır (Neruchev ve diğ. 1972 A.1978 Pryakhina, 1973, Bazhenova ve Gorshkov, 1973). Onların sonuçları, orjinal kaynak material ve diyajenezdir ve bitüm bileşiminde belirlenenler katajenezden daha önemlidir. Bu nedenle ki küçük bir olasılık olarak katajenetik proseslerin gelişiminde kullanışlı olabilecekler elementel bitüm analizleridir.

Bölüm 3'de bahsedilen dört fraksiyon, doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar resins'ler ve asfaltenler farklı bitümlerde farklı oranlarda görülürler. Bu farklılıkların bazıları farklı kaynak materyaller ve diyajenezin sonucudur bazıları ise

katajenezle ilişkilidir. Özellikle bitümdeki aromatik hidrokarbonlar ve doymuş bağıl konsantrasyonların bitümün ısıl olgunlaşmasıyla arttığı belirlenmiştir. (Şekil- 4 5) Bu trend hem bitüm moleküllerinden heteroatomların eksilmesi ve hem de kerojenden petrol oluşumunun ana fazı süresince karbon-karbon atomlarının parçalanmasının artışıyla oluşan mantıklı bir sonuçtur (Böyle korelasyonlar meydana geldiğinde bitümün kompleks hidrokarbon profili oluşturması gerektiğini düşünmek gereklidir, çünkü bu bitümde bulunan hidrokarbon konsantrasyonundaki artıştır.) Bitümdeki hidrokarbonların kesin miktarı yalnızca katajenezden ziyade diyanenez karakteristikleri ve kaynakla kuvvetli olarak ilişkilidir.



Şekil 4.5. Paris Baseninde gömülme derinliğinin fonksiyonu olarak bitüm bileşiminin değişmesi. Poliçiklik hidrokarbonların konsantrasyonu azalırken doymuş hidrokarbonlar (HC) ve aromatik hidrokarbonlar artar (Tissot ve Welte 1978).

Bitüm ve hidrokarbon profilleri sedimanter basenlerde petrol üretim zonlarını tanımlamak için petrol endüstrisinde yıllardır kullanılmaktadır. Bazı durumlarda tıpkı Şekil 4-5 deki gibi, bitüm yada hidrokarbon içeriği petrol üretim zonuna ulaşıldığı zaman uyumlu bir şekilde artar (Shibaoka Diğ. 1973, Vandenbroucke vd. 1976, Albrecht vb. 1976, Albrecht ve Ourisson 1969). Diğer durumlarda, bitüm içeriği kuvvetli bir şekilde countervalling kuvvetleri şeklinde organik kaynak materyalin tipinde değişim ve göç şeklinde etkilenir.

Bitümlerde bulunan bileşiklerin temel sınıfları katejenezin işaretçileri olarak kullanılabilir. Porfirinler bitümde ısıl olgunlaşmanın olası işaretçileri olarak önerilir. (Casagrande ve Hodgson, 1971) fakat bunların konsantrasyonları ana kaya analizlerinde bu şekilde düzenli bir şekilde kullanılmaz. Bunlar ancak petrol-petrol ve petrol ana kaya korelasyonlarında kullanılır (Bak Bölüm 7). N-alkanlar uzun bir süredir ısıl olgunlaşmanın işaretçileri olarak kullanılır. 20 yıl önce bitümlerin genellikle n-alkanları içerdiği ve onların moleküllerinin tek sayılı karbon atomlarına sahip olduğuna işaret edilmişti, ham petroler

genellikle eşit yada hemen hemen eşit miktarlarda tek ve düzenli karbon bileşiklerine sahiptir.

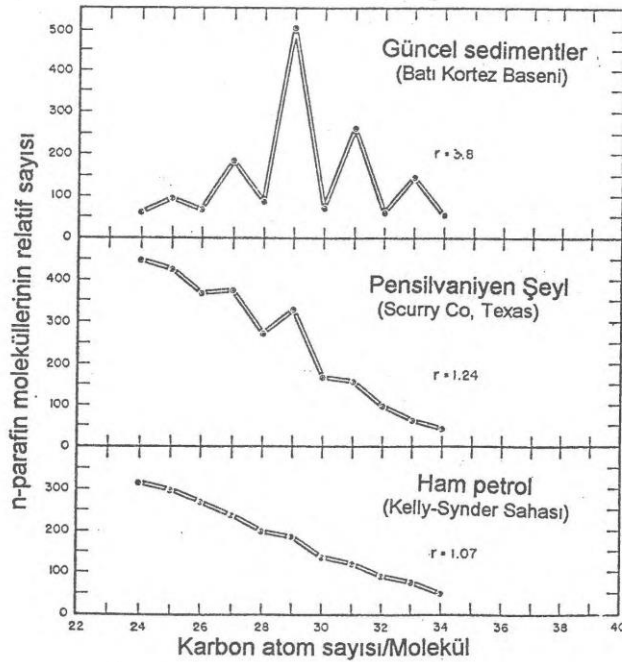
Bray ve Evans (1961) yılında karbon tercih derecesinin ölçülmesi için uygun parametreler geliştirdi. Bu araştırmacılar ilk kez Karbon Tercih Endeksini (C.P.T) tanımladılar. C.P.T (Karbon Tercih İndex) 1.0'den büyük ise düzenli eşit sayılı alkanlardan ziyade daha çok tek sayılı bitümleri işaret eder.  $C_{23}$  -  $C_{31}$  ve  $C_{15}$ - $C_{17}$  dizileri genellikle bu anlamda kullanılırlar.

Şekil 4.6 tipik olgunlaşmamış ve olgunlaşmış bitümler ile ham petrolün n-parafin dağılımını göstermektedir. Şekil 4.7 birçok örneğin her biri için CPI değerlerinin derlemesidir. Bütün bu örneklerden görülebileceği gibi CPI değerinin dereceli olarak Katajenez derecesine bağlı olarak 1.0 yaklaştığı açıktır. Bitüm yüksek oranda CPI değerine (1.2. den daha fazla) sahiptir ve bu nedenle ısısal olarak olgunlaşmamış olur. CPI değerleri olgunlaşmanın negatif kriteri olarak kullanılabilir, fakat tersi doğru değildir. Bazı olgunlaşmamış bitümler ise düşük CPI değerlerine sahiptirler.

Bir çok petrol ve bitüm örneğinin CPI değerleri 1.0 den küçüktür (yani, düzenli karbon n-alkanlarının tek-karbonludan fazla olduğu) (Welte ve Waples 1973; Dembicki ve diğ. 1976).

Bazı olgunlaşmamış sedimanların CPI değeri 1.0'e çok yakın olarak tanımlanırlar. Çünkü termal katajenezin henüz gerçekleşmediği olgunlaşmamış sedimanlarda, CPI değeri 1.0'e yakın ise bu durum ya organizmaların kaynağından yada bazı düşük-sıcaklık diyajenez prosesinden gelmiş olmalıdır.

1977 yılında Fransız Petrol Enstitüsünde basılan bir makalede bazı bilim adamlarından oluşan bir grup petrolerde ve bitümde bulunan birçok tip n-parafin dağılımlarını organik madde kaynak yönü, diyajenetik ve katajenetik etkiler yönüyle açıklayan birleşik bir teori önerdiler (Tissot ve diğ. 1977). Bu çalışmacılar herhangi bir örneğin CPI değerinin katajenez derecesinin artmasıyla 1.0'e yaklaştığını savundular. Bu



Şekil 4.6. Ham petrol, eski denizel şeyl ve güncel sedimentler için n-parafin dağılımları (Bray ve Evans, 1961).

araştırmacılar, bununla birlikte organik maddenin türediği maddenin tipine bağlı olarak n-alkanların başlangıç dağılımlarının, ve ayrıca bakteri indirgemesiyle diyajenetik değişimlerin çok geniş bir aralıkta değişiklikler gösterebileceğini bu nedenle CPI değerlerinin yalnızca olgunlaşma işaretçisi olarak rasgele kullanılmalarının tehlikeli olabileceğini savunmuşlardır. CPI değerlerindeki diyajenetik etkiler ve kaynak problemlerine Bölüm-7'de değinilmektedir.

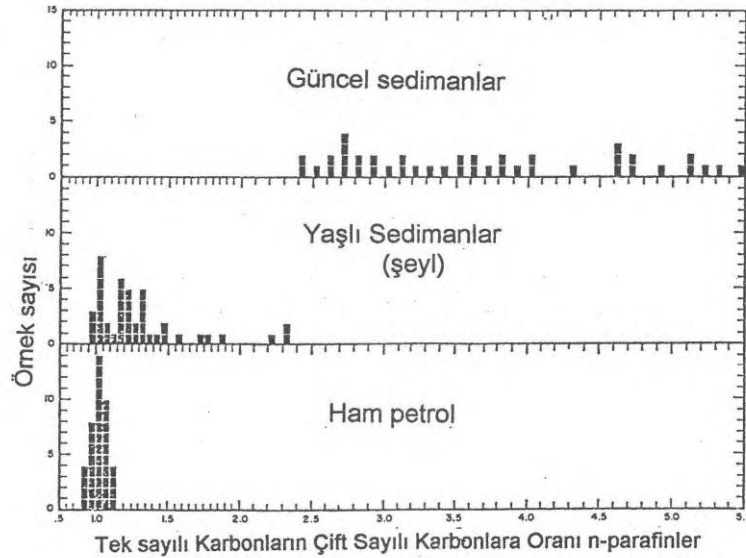
Bölüm 3' te bahsedildiği gibi bitümlerde bulunan n-alkanların ortalama molekül ağırlığı katejenez süresince azalmaktadır. Şekil 4.6' daki n-alkan dağılım eğrisinde maksimum durum katajenez derecesini göstermektedir. Ne yazık ki, bununla birlikte bu genelleştirme CPI değerleri gibi aynı olumsuzluklardan etkilenir. Dağılım eğrisindeki maksimum nokta da organik madde kaynağının yapısına bağlıdır.

Nihayet, genel olarak bitüm içerisindeki doymuş hidrokarbonların konsantrasyonu, özellikle n-alkanlar katajenez derecesinin artmasıyla birlikte artar. Bu nedenle n-alkanlar diyajenetik bitümün % 5'ini, katajenetik bitümün % 10'unu, ve rezervuar petrolünün %15'ini teşkil eder.

Son yıllarda n-parafinlerin termal olgunlaşma işaretçisi olarak önemlerinin azalmasına rağmen, diğer daha kompleks hidrokarbon molekülleri onların yerlerinde kullanılmaktadır. Fransız petrol Enstitüsünde yapılan araştırmalarda poliçiklik hidrokarbonların geçirdiği bazı katajenez safhaları belirledi. Doymuş poliçiklik bileşikler dereceli olarak değişim geçirir ve bunun sonucunda çiklik olmayan hidrokarbonlar ve asfaltenler meydana gelir. Bu nedenle katajenez artışıyla steranlar ve triterpanlar benzeri bileşiklerin miktarlarında bir azalma vardır. Bu değişim şekil 4.5'deki Paris havzasına ait 3 örnekte görülmektedir.

Fransız çalışmacılar katajenez ürünleri olarak doymuş poliçikliklerin aromatik poliçikliklere dereceli olarak dönüşümünü bulmuşlardır. Aromatikleşme görünüşte bir halka zamanında oluşur ve bu nedenle kısmen aromatikleşmiş moleküllerin kompleks karışımı meydana gelir.

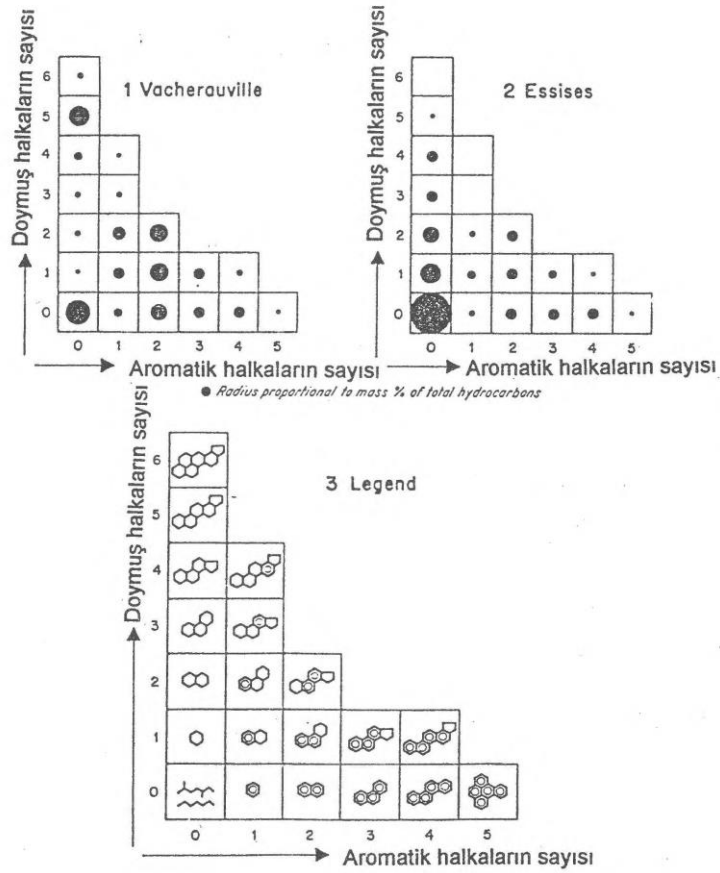
Bu değişimleri göstermenin en basit yolu Şekil 4.8'de görülmektedir. Örnekte bahsedilen, çiklik olmayan bileşiklerin dereceli oluşumu grafik olarak gösterilmiştir, fakat



Şekli 4.7 Sediment ekstraktları ve ham petroldeki n-parafin dağılımları (Bray ve Evans, 1961).

aromatik poliçikliklerde hiçbir artış görülmektedir. Bu yaklaşım kaynak kaya değerlendirmelerinde rutin olarak kullanılmamaktadır, çünkü bu analizler tatbik edilecek kadar basit değildir. Mümkün olan değişimin yalnızca olgunlaşmanın iyi bir işaretçisi olarak belirli poliçiklik bileşiklerde bulunduğu görülmektedir (Gulyaeva ve diğ. 1978). Alexander ve diğ., (1979) termal olgunlaşmanın belirlenmesi yöntemi olarak Nükleer Magnetik Resonans (NMR) spektroskopisiyle ölçülen bitümlerin aromatikleşmesi olduğunu önermiştir.

Steranlar ve triterpanlar gibi kompleks moleküllerin habercisi biyojenik steroidler ve triterpenoidlerdir (Şekil 1.1.). Bütün biyolojik moleküller gibi, steroidler ve triterpenoidler birçok yolla birleşirler ve bu nedenle nadir yapılara sahiptirler. Şekillendirilmiş bir örnek şekil 4.9 da görülmektedir.



Şekil 4.8. Paris Basenindeki Alt Toarsiyen şeyllerine ait a-çiklik,naftenik,naftenoaromatik ve aromatik hidrokarbonların bağıll bollukları. Her dairenin çapı her moleküler tip bileşiğin miktarına orandır. Her yapısal tipin örnekleri lejand da görülmektedir (Tissot ve diğ., 1971).

Şekil 4.9'da yapısı görülen biyojenik kökenli bir triterpenoid olan Hydroxyhopane'nın belirli bir şekilde bağlanmış beş halkası vardır. Her halka birleşmesinde iki açık (çiklik olmayan) asıl bileşimde bulunan atomun yerini alan molekül, molekül planının karşı tarafında dışarı çıkar. Bu nedenle bunların birbirlerine dönüştükleri söylenebilir. Her hydroxyhopane molekülü şekil 4.9.'da görüldüğü gibi tamamen aynı geometriye sahip olacaktır.

Bununla birlikte jeolojik ortamlarda tıpkı hydroxyhopaninkine benzer şekilde moleküllerde önemli değişiklikler meydana gelir. Bu reaksiyonlar ısısal-indirgenmelerdir, ve bu nedenle bunlar katajenetik proseslerle doğrudan ilişkilidirler. Bu reaksiyonlar arasından 3 tanesi şekil 4.9. da görülmektedir.

İlk olarak, hidrid iyonu ( $H^-$ ) halkalarından birinden uzaklaşır ve daha sonra ters taraftan tekrar moleküle döner, oluşan bileşik A şekil 4.9 da görülmektedir. A bileşiği halka planının aynı tarafında sol halka birleşme yerinde iki açılı asıl bileşimdeki atomun yerini alan atoma sahiptir. A bileşiği kimyasal olarak farklıdır ve hidroxyhopane'dan ayrılabilir. A bileşiğinin bulunuşu katajenez oluşumu için bir kanıttır.

İkincil olarak, asıl bileşimdeki atomun yerini alan atom 'lar tıpkı hydroxyisopropyl grubu gibi sağ taraftaki halkadan kopar ve B bileşiği oluşur. (Şekil 4.9) Sonuçta açık metil, ( $CH_3$ ) grubu hidrojen tarafından yer değiştirilebilir. Hidrojen asıl bileşimde bulunan atomun yerini alan atoma girer ve böylece C ve D bileşikleri oluşur.

Bu tür reaksiyonların tamamı molekülün değişik taraflarında meydana gelir. Aynı molekül içerisinde birden fazla dönüşüm oluşabilir, yeni oluşan kompleks moleküller birbirlerinden çok az farklıdır. Seifert ve Moldowan (1979) gaz kromatografi- kütle spektrometresinin birlikte kullanılmasıyla bu karışımlar ve ayrıştırma bilgisini katajenez yorumlamasında kullanmışlardır.

Bu teknik katajenez derecesinin belirlenmesi için oldukça hassastır. fakat rutin uygulamalar bu analizlerin oldukça pahalı ve kompleks olması sebebiyle fazlaca uygulanmamaktadır.

Özet olarak, şu anda bitümlerde termal olgunlaşmanın kesin ölçümleri olarak kullanılabilen bileşiklerin bir sınıflaması bulunmamaktadır. Yüksek CPI değerleri termal olgunlaşmanın işaretçisidir, fakat 1.0'e yaklaşan değerler en azından organik maddenin kaynağı ve katajenez kadar diyajeneze'de bağlı olabilir.

#### 4. Gazlı ve Benzin Dizisi Hidrokarbonlar

C1 - C7 gibi hidrokarbonların yalnızca çok küçük miktarları katajenezin başlangıç süresince oluşur, çünkü bu bileşiklerin oluşumu için gerekli olan yüksek enerji karbon-karbon bağlarının kopmasını gerektirir. Katajenezin çok ileri safhasıyla metajenez süresince, bu hafif hidrokarbonlar çok fazla miktarda hem kerojen ve hem de bitümün parçalanmasından oluşabilir (Philippi 1975). Kaynak kayanın katajenetik tarihçesinin işaretçisi olarak sıvı hidrokarbonlar ve gaz bileşimlerini kullanarak sayısız denemeler yapılmıştır (Philippi, 1975; Hunt 1979, Evans ve Stoplin 1971, Canan ve Cassou 1980). Bu hidrokarbonlar buharlaşma özellikleri nedeniyle normalde bitümün elde edilmesi süresince kaybolurlar ve bu nedenle de bitümün parçaları olarak düşünülmez. Hafif hidrokarbonların analizleri Bölüm 6.da tartışılan özel uyarıları gerektirmektedir.

Olgunlaşma arttıkça bitüm fraksiyonundaki gibi aynı şekilde hafif hidrokarbon fraksiyonunda a-çiklik hidrokarbonların çiklik hidrokarbonlara oranı artar (Şekil 4.8. ve 4.5). Farklı oranların değişimi olgunlaşmayı işlemek için kullanılmaktadır; bak örneğin Philippi (1975) ve Hunt (1979).

#### 5. Kerojenin Yapısı ve Bileşimi

Kerojenin bileşimiyle ilgili çalışmalar kerojenin kimyasal yapısının açıklanması şeklinde ilk gerçekçi çalışmalardan bir tanesi olarak uzun zamandan beri uygulanmaktadır. Bu çok zor bir iştir, ve rutin bir temele dayanan ve çok az pratik uygulanması vardır.