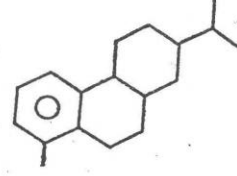
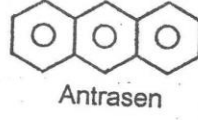
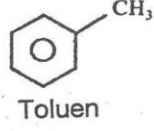
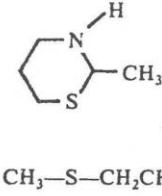
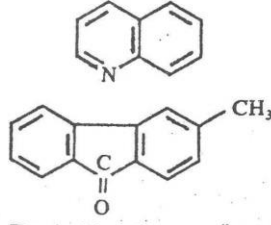
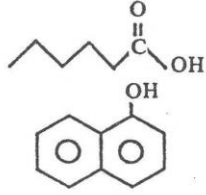


#### 4.hafta

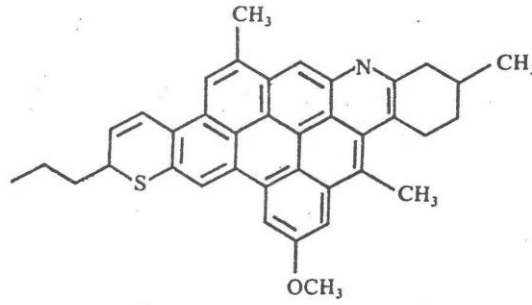


Tek yada daha fazla heteroatom içeren moleküller genellikle resinler yada polar'lar olarak bilinir. Bu grup içinde temsil edilen moleküllerin birçok çeşidi vardır, bunların birçoğu petrol ve bitüm'de çok küçük miktarlarda bulunur. Bazı örnekler aşağıda görülmektedir. Porfirinler (Bölüm -I'e bak)'de resinler grubuna aittir. Resinler petrolde bulunan çok polar moleküllerdir ve bu nedenle çok kuvvetli olarak su ve kil minerali yüzeylerini etkiler. Bu nedenle bunlar hareketli ham petrolün tanımlanmasında çok önemlidirler.



Resin Yapılarının Örnekleri

Asfaltenler ise;yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir, bunlar önemli sayıda heteroatomları içerir ve genellikle aromatik yapıya sahiptirler. Aşağıda bir örnek görülmektedir. Asfaltenlerde halkalar kenar boyunca birleştikleri zaman, bunların yapışık yada yoğun oldukları söylenir.



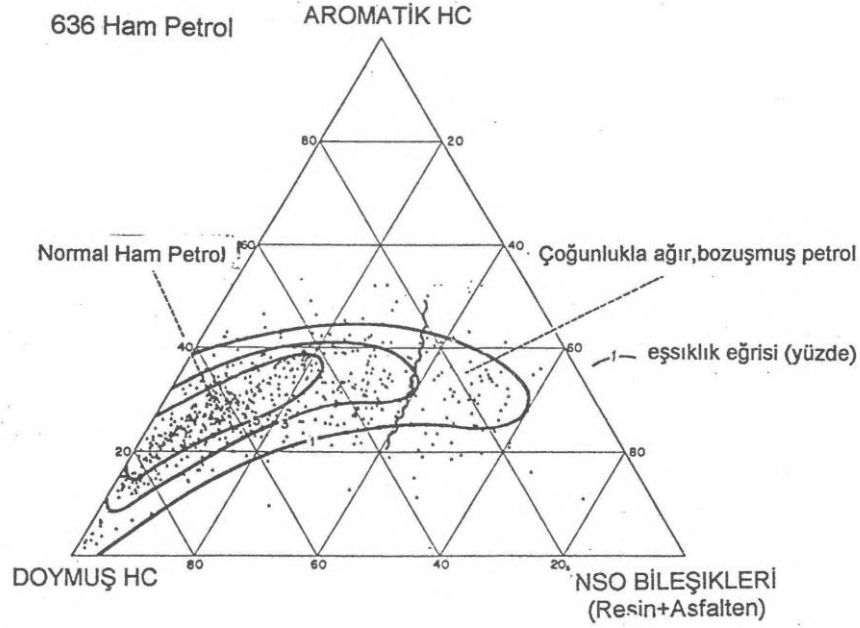
Asfalten Yapısı Örnekleri

Çünkü asfaltenlerde bulunan aromatik levhalar düz yada hemen hemen düzdürler, asfalten molekülleri bazen tıpkı iskambil kağıt destesi gibi bir istifte toplanır. Etkin molekül

ağırlıkları 50.000 yada daha fazla olan partiküllerin oluşturduğu bu topluluklar bir birim gibi hareket etmeye meyillidir.

Asfalten toplulukları petrol içerisinde çok büyük hacimde iseler genellikle petrol içerisinde çözülmeden kalırlar. Şayet metan, etan gibi hafif hidrokarbonlar ham petrole ilave edilirse, asfaltenler çökeler, çünkü hafif hidrokarbonlar asfaltenler için zayıf çözücüdürler. Bu yöntem hem endüstri ve hemde laboratuvarda asfalten partiküllerini uzaklaştırmak için kullanılır. Bu durum şüphesiz ki doğada petrol rezervuarında da meydana gelir.

Tekbir grup içerisindeki resin ve asfaltenlerinin bileşiği genellikle NSO olarak isimlendirilir (çünkü bunlar Nitrojen, sülfür ve oksijen içerirler). Bu durum şekil 3.2. de görülen üçgen diyagram vasıtasıyla ham petrolün toplam bileşiminde görülebilir. Burada görüldüğü gibi ham petrol çok geniş bir bileşik aralığına sahiptir. Ortalama değişimler Fransız Petrol Şirketi tarafından tablo 3.2.'de verilen 517 adet normal üretilebilir ham petrol olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.2. 636 ham petrolün toplam bileşimini gösteren üçgen diyagram (Tissot ve Welte ,1978'den).

Ham petrolün bileşimi birçok faktöre bağlıdır, bunlar, organik kaynak materyalinin tipi, depolanma ortamındaki oksidasyon ve diğer diyajenetik transformasyonlar, rezervuar ve ana kaya arasındaki göçün tabiatı, rezervuarda geçirdiği değişimler; su yıkaması içeriği, bakteri etkinliği ve termal alterasyonlardır. Bu faktörlerin bazılarını kısaca inceleyelim. Bölüm 2'de işaret edildiği gibi, algal materyaller çoğunlukla doymuş hidrokarbonları özellikle çiklik bileşikler, oluşturmaya meyilli iken, ağaç türü bitki yığışmaları petrolün aromatikleşmesini artırır. İlginçtir, çoğunlukla büyük miktarlarda uzun zincirli n-parafinler içeren parafinik ham petrolerin taşınmış bitkisel materyallerden oluştuğu görülür. Bu durum uzun zincirli hidrokarbonların ve yağ asitlerinin zengin yaprak ve diğer bitkisel parafinlerin çok fazla etkinliğini yansıtır.

Tablo 3.2. 517 Adet Normal Üretilabilir Ham Petrolün Ortalama Toplam Bileşimi

Doymuş Hidrokarbonlar	57,2 %
Aromatic Hidrokarbonlar	28,6 %
NSO'lar	14,2 %

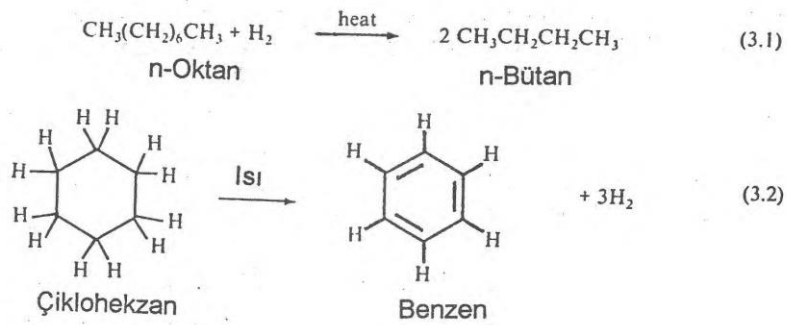
Depolanma ortamlarındaki bakteriyal ve biyolojik olmayan oksidasyon birçok değişimle sonuçlanır, bunlardan bir tanesi organik materyal içerisinde kükürt katkısıdır. Deniz suyundan bakteri etkinliğiyle inorganik sülfatın indirgenmesi elementel kükürt ve sülfid iyonu üretir. Klastik sedimanlar içerisinde bol miktarda ağır metal iyonları bulunur, bunlar basit koşullar altında çözülemeyen sülfidleri teşkil ederler. Bunlardan çok yaygın olanı markasit, Pirittir (FeS<sub>2</sub>). Kükürt kerojen ve bitümün dışında kalır. Bu nedenle klastik kaynak kayalardan türeyen petrolde kükürt içeriği düşüktür. Karbonatlarda, diğer taraftan, ağır metal iyonları azdır; bu tür sedimanlarda bakterilerinin ürettiği kükürt organik materyalle tepkimeye girer ve yüksek kükürt içerikli kerojen ve bitümleri oluşturur. Bu nedenle karbonat kaynak kayalardan türeyen petrolde kükürt içeriği yüksektir.

Petrolün göçü görünüşte petrolün bileşiminde önemli değişiklikler meydana getirir, çünkü saçılmış bitümler kimyasal bileşimlerinde depolanmış petrolerden oldukça farklıdır. Buna çok yakın bir benzerlikte petrolde görülür, örneğin ağır ve çok polar bileşikler belirgin bir şekilde göç süresinde eksilir, rezervuar ve ana kaya arasında NSO'ların konsantrasyonlarında da bir eksilme görülür. Ham petroler göç mesafesi arttıkça ilerleyen bir şekilde git gide hafif ve daha parafinik hale gelir.

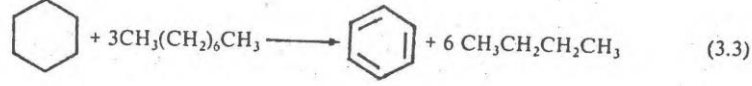
Su yıkaması rezervuarda bulunan ve su içerisinde çözülebilen petrol bileşiklerini dereceli bir şekilde uzaklaştırır. Bu yüzden hafif hidrokarbonlardan örneğin, metan, etan ve propan; aromatik bileşiklerden; örneğin benzen, toluen, yağ asitleri ve fenoller gibi küçük heterobileşiklerin tamamı dereceli bir şekilde petrolün bileşiminden ayrılırlar.

Rezervuardaki bakteri faaliyetleri ilk önce n-alkanları uzaklaştırır, o nedenle bakterilerce indirgenmiş petroler daha çok aromatik olurlar. Son derece özel durumlarda, n-alkanlar ve isoprenoidler birlikte yok olabilirler.

Rezervuarda ısıl dönüşümler, Rogers ve diğ. (1974) ve Milner ve diğ. (1977) tarafından detaylarıyla çalışıldı. Parçalanma reaksiyonlarında petrolün büyük moleküllerinin daha küçük moleküller şekline dönüşmesi yaygındır. Böyle bir tepkime 3.1. deki eşitlikte verilmektedir.



Eşitlikten görüldüğü gibi alkanın parçalanarak iki küçük alkan üretebilmesi için hidrojen ilavesine gereksinim vardır. Moleküler H/C petrol birikiminde mevcut değildir onun için Hidrojenin kaynağı belki de diğer organik moleküllerdir. 3.2 eşitliğinde görülen çiklik bileşik hidrojen vermeye hazırdır ve fevkalade kararlı olan aromatikleri oluşturur.



3.1. ve 3.2. eşitliklerinin birleştirilmesiyle 3.3. eşitliği elde edilir. Bu şekilde Hidrojen- transfer tepkimeleri aşırı tepkimeler olarak adlandırılırlar. Genellikle aromatik ürünler asfaltenlerdir. Çok aşırı tepkime meydana geldiği zaman, dönüşüme uğramış petrol hem çok hafif alkanlar ve hem de çok ağır asfaltenlerce zengin hale gelir. Sonunda asfaltenlerin çözülürlüğü yükselecek ve bunlar katran ve bitüm rezervuarlarını oluşturacak şekilde çökmeye başlayacaklardır. Asfaltenlerin gözenekleri tıkaması üretim yönünden önemli bir problem oluşturur.

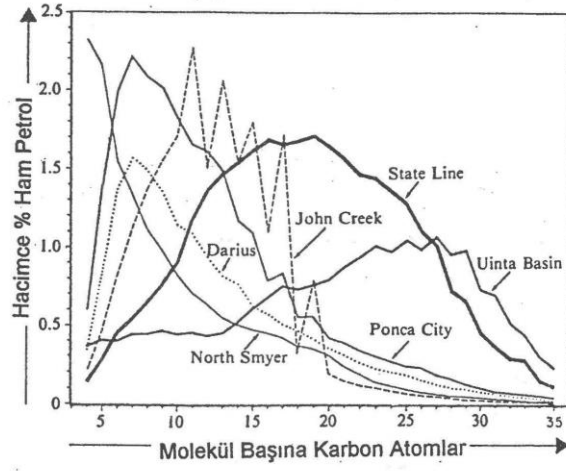
Dört sınıf ham petrol bileşiminden, doymuş hidrokarbonlar şimdiye kadar en iyi çalışılmış olan ve petrol jeokimyasında en kullanışlı olanıdır. Doymuş hidrokarbon partiküllerinin asit bileşenleri n-alkan'lar, dallanmış alkanlar, ve çikloalkan'lardır (naftenler)

Karbon sayısı C1 den C40 'a kadar olan bütün n-alkanlar birçok ham petrolde tanımlanmıştır. Bunlar genellikle toplam ham petrolün % 15-20 sini temsil ederler, fakat bunlar çok fazla indirgenmiş petrolerde bulunmayabilirler. Parafinik (waxy) ham petroler n-alkanların yüksek konsantrasyonlarını kapsayabilirler. Petrolde n-alkanların molekül ağırlığı dağılımı genellikle basit şekilde, karbon sayısı C5 den C31 'e kadar en yüksek bir değerde olur. Altı farklı ham petrolün dağılım eğrileri şekil 3-3'de görülmektedir.

Şekil 3.3 e bir göz atıldığında dağılımın düz olmadığı açıkta görülmektedir. Norht Smyer gibi bazı petroler genellikle çok kısa n-alkanları içerirler. Bu petroler çok fazla etki altında kalırlar ve çok fazla parçalanırlar. Bu nedenlere çok olgundur. Diğerleri, örneğin State Line ve Uinto Basin, ağır n-parafinlerin büyük miktarlarını içerir. Şekil 3.3. deki eğrilerin birçoğu en azından bazı testere dişi yapısında görülmektedir.

Tek karbonlu n-alkanlar düzenli karbon bileşiklerinden daha büyük miktarlarda görülebilir. Bunlar tek karbon tercihi olarak adlandırılırlar. Bu durum birçok petrol ve bitümün yaygın özelliğidir, ve organik materyalin yapısıyla ilişkilidir. Karasal bitkilerde tek- karbonlu n-alkanların düzenli-karbondan daha fazla olması hemen hemen beş faktörden bir tanesidir. Bu etkinlik, ölmüş bitki sedimanda gömüldüğü zaman başlar, fakat organik materyali dönüştüren kimyasal reaksiyonlarla dereceli olarak azalır. Bu nedenle tek- karbon tercihi derecesi hem karasal materyalin katkı miktarını ve hem de petrolün ısıl olgunlaşma miktarının derecesini gösterir. Bu durum ilerde Bölüm-4 de tartışıldı. Izoprenoid'ler dallanmış hidrokarbonların çok ilginç ve çok kullanışlı grubudur. Bazı jeokimyasal yönden önemli izoprenoidlerin yapıları Tablo 3.3'de verilmektedir. Fitan, piristan ve daha küçük izoprenoidler belki de klorofil molekülü parçası olan fitol'den türeler (bak şekiller I.1. ve I.2) C<sub>17</sub> izoprenoid genellikle bulunmaz, yada çok küçük miktarlarda bulunur, bunun nedenleri Mc Carthy ve Calvin (1967) tarafından tartışılmıştır. C<sub>17</sub> izoprenoidler düzenli izoprenoidler olarak bilinirler, çünkü bunların her dört karbon atomunda bir metil halkası vardır. 20'den fazla karbon atomuna sahip düzenli izoprenoidler birçok durumda petrolde ve bitümlerde bulunurlar, fakat bunların kökeni ve önemi açık değildir, çünkü bunların fitol'den türemeleri muhtemel değildir.

Tablo 3.3. düzenli olmayan üç adet önemli izoprenoid'i göstermektedir. Likopan, örneğin, asimetrik olarak bağlanmış iki fitan molekülü olarak düşünülebilir, ve skualen'de aynı şekilde farnesan'dan türemiş olabilir. Her nasılsa bu karbon iskeletleri yaşayan organizmalarda oluşur, fakat onların sentezleri enzimleşmeyle meydana gelir.



Şekil 3.3. Farklı tiplerdeki ham petrollerde görülen n-alkanların dağılımı (Martin ve diğ. 1963'den)

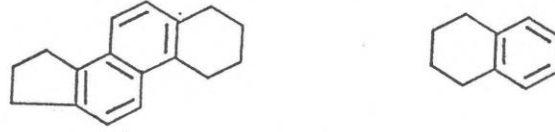
Tablo 3.3. Jeokimyasal Yönden Önemli İsoprenoidlerin Yapıları

Yapı	İsim	Karbon Atom Sayısı
	Fayten	20
	Pristan	19
	Norpristan	18
	—	17
	—	16
	Farnesan	15
	Squalen	30
	Leykopen	40
	Perhidro-β-karoten	40

Skualen, Likopan, ve Perhidro B - Karoten belki de sırsıyla doymun olmayan, tabii yolla oluşan Skualen, Likopan ve Beta-karoten'den gelir. Bu bileşikler ham petrolün ana kayalarıyla ilişkili önemli jeokimyasal belirteçler olarak hizmet ederler

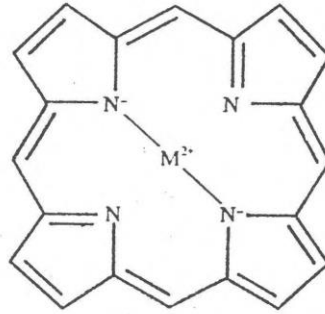
Çiklik bileşikler doymuş hidrokarbonların çok kompleks gruplarını temsil ederler. Bu grubun küçük üyeleri örneğın çikloheksan ve çiklopentan'lar petrolün yaygın bileşenleridir,fakat jeokimyasal olarak çok kullanışlı değillerdir. Çok kompleks üyeler, steranlar ve triterpanlar (şekil 1 .I.) farklı şekilde, çok büyük oranda önemli jeokimyasal ve paleoekolojik bilgi verirler. Bunlar detaylı olarak Bölüm 4 ve 7 'de tartışılacaklardır.

Aromatik hidrokarbonlar genellikle içerdikleri aromatik halkaların sayısına göre sınıflandırılırlar. Naftenaromatikler hem doymuş ve hem de aromatik halkalar içeren bileşiklerdir. Aşağıda bunlara ait iki adet örnek görölmektedir.



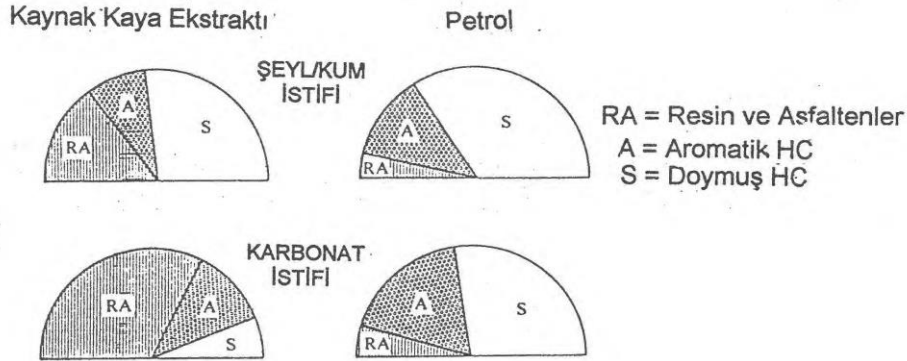
Naftanoaromatik Örnekleri

Böyle bileşik gruplarının detaylı analizleri kütle spektrometresiyle yapılabilir, fakat teknik olarak üretim jeolojisinde genelde kullanılmaz. Petrol jeolojisinde çok önemli olan NSO bileşikleri grubu porfirinlerdir. Temel porfirin çekirdeği (aşağıda görölmektedir) farklı porfirin moleküllerinin büyük sayısını veren birçok yolla tanımlanabilir. Klorofil sedimanlarda bulunan porfirinlerin öncüsüdür.  $Mg^{+2}$  iyonu içerir, ve molekülün merkezinde bulunan metal iyonunun ( $Mg^{+2}$ ) yapısında çok önemli ve belirgin değişiklik vardır. Nikel ve Vanadil sedimanter porfirinler de bulunan çok yaygın iyonlardır. Bazı Cu porfirinlerinde olduğu bilinmektedir.



Porfirin Çekirdeği

Porfirin molekülü etrafındaki her pozisyon değişik alkali gruplarıyla (metil, etil v.d) temsil edilir. Baker ( 1966), Didyk vd.(1975)'e göre Porfirin konsantrasyonları bazı ham petrolerde 400 ppm'e kadar ulaşabilir, fakat bunlar genellikle bundan daha azdır. Petrolde bulunan metalin birçoğu porfirin kompleksinde bulunmaktadır.



Şekil 3.4. Şeyl/Kumtaşı ve Karbonat istifinde kaynak kaya bitümleri ve ham petrolerin kimyasal bileşimlerinin karşılaştırılması

Bitümler sedimanter kayalarda bulunan çözülebilir materyaldir, bunlar petrol gibi, değişik oranlarda aynı grup bileşikleri içermektedir. Şekil 3.4. hem şeyl ve hem de karbonat ana kayaların büyük bileşim farklılıklarını göstermektedir. Doymuş ve aromatik hidrokarbonlar bitümde petrolden daha az rol oynarlar, halbuki resinler ve asfaltenler bitümlerde çok daha fazla önemlidirler. Nitrojen, oksijen ve sülfür içerikleri bitümlerde petrolden çok daha fazladır.

Her sınıf bileşik içerisinde, ağır bileşikler genellikle bitümlerde petroldenkilerden daha fazladır. Örneğin şekil 3.3. deki bitümün n-alkan dağılım eğrisi yaklaşık maksimum  $C_{30}$  olabilir, göçten sonra, n-alkan maksimum  $C_{30}$  dan daha az olarak görülür. Bitümler ve onun ilişkili olduğu petrolerin bilindiği örnekler benzer n-alkan dağılımlarına sahiptir. Poliçiklik doymuş ve aromatik hidrokarbonlar arasında, her bir molekül için halkaların ortalama sayısı düşecektir. Kompleks şekilde genellikle göçle ilişkili bütün bu değişimler bölüm-7'de tartışılmaktadır.

#### 4. Katı Bitümler

Bu materyaller çok geniş bir bileşik aralığına sahiptir. Bunlar petrol üretimiyle doğrudan ilişkili değildir, fakat bölüm 5 bahsedilen ve göç teorileri için bazı ifadelerle sahiptirler. Daha detay bilgi için King ve diğ., (1963) ve Hunt (1963)'ün çalışmalarına bakınız.

#### 5. Doğal Gaz

Doğal gazın bileşimi hem oluştuğu organik materyalin tipi ve hem de oluştuğu zamanki diyajenetik -katajenetik serideki zamana bağlıdır.

Biyojenetik gaz diyajenezin başlangıç safhasında bakteriyal aktivite ile oluşur. Yalnızca ölçülebilir miktarda üretilen gaz metandır, fakat eser miktarlarda  $C_2-C_6$  karbon atomlu hidrokarbonlarda görülebilir.  $CO_2$  ve  $H_2S$  de üretilen gazlardır. Hem  $CO_2$  ve hem de  $H_2S$  sık sık büyük miktarda  $CaCO_3$  ve  $FeS_2$  çökelişi yoluyla ortamdan uzaklaşır. Kimyasal diyajenez süresince bir miktar  $CO_2$  karboksil gruplarının bağlanmasıyla oluşur, özellikle bunlar karasal kökenli organik materyalden türetilir. Bazı hidrokarbonlar büyük miktarlarda olmasa da kimyasal reaksiyonlarda oluşabilir.

Katajenezin başlangıç safhası süresince çok az gaz üretilir. Parçalanma reaksiyonlarının birçoğu bitüm molekülleri üretir, çünkü bitüm oluşumu için gerekli olan aktif

enerjiler onların gaz oluşumu için gerekli olandan daha azdır. Oluşan bazı gazlar önemli miktarlarda  $C_2C_6$  bileşenleri içerecek ve yağ gazı yada doymuş gaz olacaktır.

Katajenezin geç safhası ve bunu izleyen yüksek sıcaklık safhası süresi Metajenez olarak adlandırılır, bu safhada kerojenin bitüm oluşturma olanağı sona ermiştir, metan hakim üründür. Bu nedenle geç katajenez ve metajenez gazları kuru gazlardır.  $H_2S$  bu sıcaklıklarda ve özellikle de karbonat sekansında oluşabilir. Doğal gazlar aynı zamanda, radyoaktif bozuma prosesinden oluşan Argon ve Helyum gazları da içerir, ve azot gazının ise volkanik kökenli olduğu düşünülür.

Karbon izotop oranları (Bak bölüm 6 ve 7) gazların kökeninin biyojenik ve termal olarak sınıflandırılmasında son derece kullanışlıdır. Karbon izotop verisi bileşimi ve ıslaklık parametresi örneğin  $C_1 / C_2^+$ , kolaylıkla biyojenik ketajenik ve metajenik hidrokarbon gazları arasında ayırt edilir (Bernard vd. Sackett. 1977).

Doğal gaz rezervuarda yalnız olarak bulunur, petrol içerisinde basınç altında çözülebilir, petrolü şapka olarak örtebilir, yada sıcaklığın  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'i hiç geçmediği durumlarda katı kristalin Hidratlar oluşturabilir. Metan hidratlar için gerçek sıcaklık- duraylılık sınırı çoğunlukla basınca bağlıdır, bunlar genellikle örtü altında sıcaklığın hiçbir zaman  $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmediği durumlarda oluşur. Metan hidratlar permafrost bölgelerin soğuk kısımlarında bulunur, ve aynı zamanda da deniz tabanı altında bulunabilirler (Mc Iver, 1974; White, 1979; Tucholke vd. 1977). Gaz hidratlar Clathrates'ler olarak adlandırılan bileşiklerin yapısal sınıfının üyeleridir, bunlar tıpkı yapı gibi katı kafes içerisinde düzenlenen su moleküllerinden oluşur, ve her kafes tek bir gaz molekülü içerir.

Hidratlardaki metan konsantrasyonu su solüsyonunda bulunabilen maksimum konsantrasyondan yaklaşık 60 kez daha yüksektir, onun için hidratlar depolanan metan için çok verimli bir kaynaktır, Bunlar sığ derinliklerde oluştuklarından, biyojenik gazın mümkün olan kapanlanma mekanizmasını gösterirler.

Bitümler, kerojenler, petroler ve doğal gazların kimyasal bileşimleri hem kaynak organik materyalin tipiyle ve hem de bu materyalin jeosferde geçirdiği dönüşümle belirlenir.