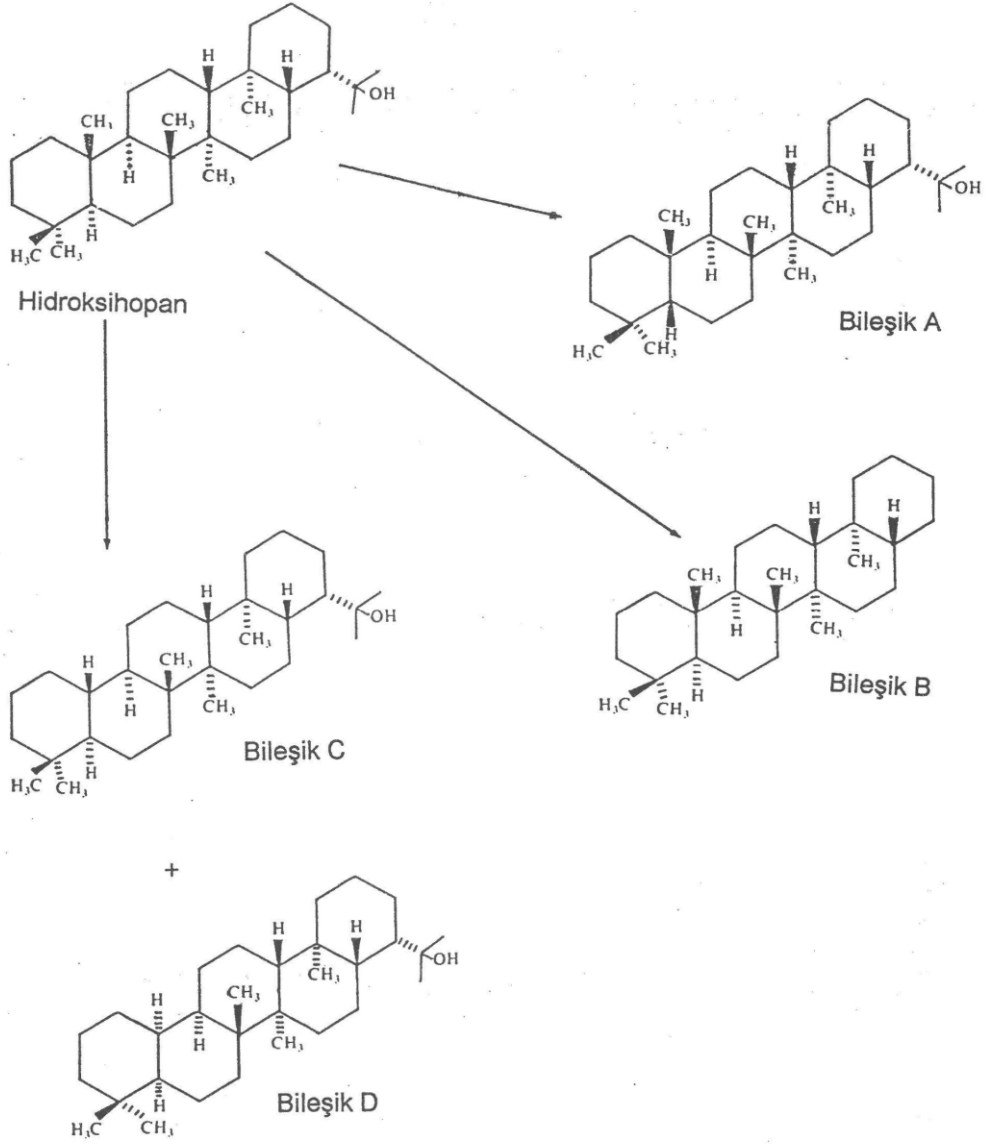


8.Hafta Kerojenin yapısı ve bileşimi



Şekil 4.9. Triterpenoid, hidroksihopanının bazı olası jeokimyasal dönüşümleri.

Şekil 4.10 termal olgunlaşmanın değişik safhalarında aynı kerojene ait modelleri göstermektedir. Bu yapısal bilgiye ait model kerojen örneklerinin laboratuvar analizleriyle elde edilebilir.

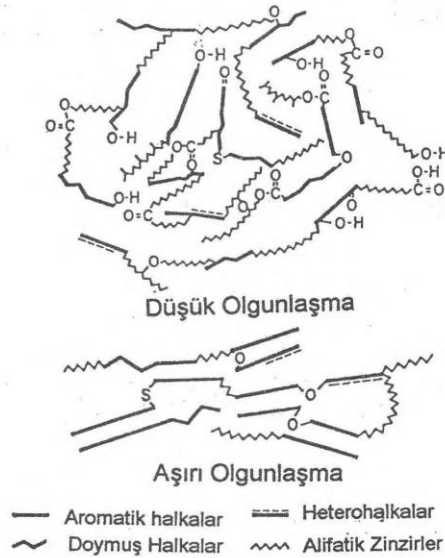
Son yıllara kadar bu şekilde detay yapısal bilgilerin petrol üretiminde bileşime ait verilerin bu şekilde başarıyla uygulanabileceğine inanılmıyordu. White (1913) uzun yıllar önce kömür bileşiminin katajenez safhası ürünü olarak aynı şekilde değiştiğini gösterdi, ve bu olay o zamandan beri aynı şekilde kerojen için de geçerlidir (Bak. Bölüm 3).

Erken diyajenez safhası çoğunlukla NH_3 , CO_2 ve H_2O gibi küçük inorganik oluşumlar şeklinde heteroatomların kaybıyla sonuçlanır. Küçük moleküllerin kaybı kalıntı kerojen molekülünde yeni aktif yönler oluşturur, ve böylece sonuçta kerojen içerisinde çiklizasyon ve aramatizasyona öncülük eder.

Petrol- oluşum safhası boyunca katajenez ürünü olarak, moleküller kerojen matriksinden ayrılır ve bitüm ölçeğinde organik moleküller haline gelir, fakat kalıntı kerojen üzerindeki etkiler daha önce olduğundan daha fazladır. Kerojen hatta daha fazla çiklik ve aromatik hale gelir.

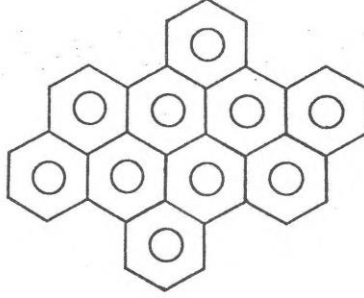
Katajenezin ileri safhasında ve metajenez süresince kerojen matriksinden metil gruplarının ayrılması mümkündür. Bir metil ayrılması olduğunda, iki elektron içeren bağ kopar, aynı şekilde bir elektron aynı parçayla ayrılır. Bu nedenle bu elektronların her biri çiftleşmemiştir ve bu şekilde çiftleşmemiş elektron içeren herhangi bir tür serbest kök olarak adlandırılır. Birçok karbon serbest kökleri çok aktiftir ve yalnızca çok kısa bir süre için başka bir elektronla birleşmeden kalır.

Aromatik halkaların odaklandığı büyük levhaların oluşum prosesi, tıpkı aşağıdaki yapıya benzer ki bunlar grafitleşme olarak adlandırılır.



Şekil 4.10. Termal olgunlaşma derecesinin fonksiyonu olarak organik yapıların paketlenmesindeki farklılıklar ve temel bileşenlerin çapraz bağlanmalarını gösteren Tip II kerojenin yapısal modeli (Tissot ve Espitalie ,1975)

Grafit düz aromatik levhalar şeklinde saf karbondur. Düz levhalar düzgün bir şekilde birbirleri üzerinde dizilmeye meyillidir; bu karakteristik durum onların birbirleri üzerinde kaymalarına yardımcı olur ve grafiti iyi bir yağlayıcı madde yapar. Başlangıç tabakası "yüksek olgunlaşma" kerojen içerisinde Şekil 4.10. da görülmektedir.



Saf grafit doğada nadir bulunur, ve belki de metamorfik koşulların sonucudur, Yinede, kerojenin metajenezi ve grafit oluşumu arasında bir benzerlik kurmak uygundur (Powell ve diğ. 1975).

Kerojen daha çiklik ve daha aromatik olduğu zaman hidrojen; atomik H/C oranında düşüşe yol açacak şekilde nispeten karbonla bağıntılı şekilde eksilmeye başlar. Bu durum tablo 4.1. de görülmektedir, tablo düşük molekül ağırlıklı organik bileşiklere ait H/C oranlarını içermektedir. H/C oranı bu yüzden kerojen yapısı için bazı detaylı bilgileri içerir ve sonuç olarak H/C oranı kerojenin katajenetik durumunu belirlemek için kullanışlıdır. 1913'lü yıllarda, White kömürlerde olgunlaşmanın işaretçisi olarak H/C oranlarıyla çok benzer olan sabit karbon yüzdelerini kullanmıştır. H/C oranının kerojenin olgunlaşması ve petrol oluşumuna uygulanması Bölüm 7'de tartışılmaktadır.

1969 yılında staplin katajenez derecelerini işaret eden mikroskobik kerojen parçalarının renklerini gösteren bir atlas yayınladı. Diyajenez süresince alginite, liptinit ve vitrinite başlangıçta gri veya yeşildir ve yaşayan organizmaları temsil eder. Katajenez süresince renk kademeli bir şekilde koyulaşmaya başlar, ilk önceleri altın sarısı, zamanla kahverengi ve nihayet siyah şekle dönüşür. Onların yaygın oksidasyonu nedeniyle inertinitler genellikle sedimentlerin ısısal

Tablo 4.1. Bazı hidrokarbonların Atomik H/C Oranları

Bileşik	Formül	Atomik H/C Oranı
CH ₄	CH ₄	4.0
	C ₁₀ H ₂₂	2.2
	C ₁₀ H ₂₀	2.0
	C ₁₀ H ₁₈	1.8
	C ₁₀ H ₁₂	1.2
	C ₁₀ H ₈	0.8

olgunlaşma derecesine bakmaksızın oldukça koyudur. Maseraller koyu kahverengi ve siyah olduklarında, kerojen tipini doğru olarak tanımlamak gittikçe zorlaşır. Çok az kerojen tek tip masarelden oluşur. Birçoğu birçok kompleks karışımdır, yada bütün maseral tipleri en azından önemsiz bir şekilde temsil edilir.

Çünkü Staplinin renk tanımlamaları spor ve pollen tanelerine dayanır, bu olay gerçekleştiğinde ise spor koyulaşması yada termal Alterasyon olarak bilinir (TAI). TAI'in kullanımında birtakım problemler vardır bu nedenle TAI yerine geçen pek çok yeni metod geliştirilmiştir.

Bunlardan bir tanesi vitrinit yansımadır, bu oldukça eski bir teknik olmasına rağmen kerojenler üzerinde son yıllarda uygulanmaya başlamıştır. Vitrinit önemli bir kömür maserali olarak kömür petrologistleri tarafından kömürün olgunlaşma işaretçisi olarak bozuşmalar için kullanılmıştır. Sonunda kömürdeki vitrinit ile kerojendeki vitrinitin aynı materyal olduğuna karar verilmiştir. Bu nedenle vitrinit yansıması aynı şekilde kerojen içinde kullanılabilir. Bu teknik vitrinit partikülleri üzerine düşen ışığın yansımasına ve yansıyan ışığın yüzde miktarının belirlenmesine dayalıdır. Isısal olgunlaşma ne kadar fazla ise yansımada o kadar fazla olur. Vitrinit yansıması değerleri o halde H/C oranlarını kontrol etmek için de kullanılır ve yansıma ile TAI arasındaki çapraz korelasyonlar başarılı sonuçlar verir.

Özet olarak, H/C oranları azalır, TAI değerleri artar (renkler sarıdan kahverengiye ve siyaha kadar değişir) ve vitrinit yansıması değerleri olgunlaşma arttıkça yükselir. Spor renklerinin koyulaşması belki de polimerleşme ve aromatikleşmenin artmasının işaretçisidir, halbuki artan yansıma değerleri aromatik levhaların daha düzenli bir şekilde yeniden düzenlenmeleriyle ilişkilidir.

Üç teknikte bu nedenle kerojenin bileşimi ve yapısının fiziksel ve kimyasal değişiminde önemli ölçümlerdir, ve bunların olgunlaşma işaretçileri olarak kullanılması bilimsel bir yaklaşımdır. Bunlar petrol oluşumu için gerekli olan kerojenin olgunlaşma seviyesinin belirlenmesinde kullanılır. Kavramsal olarak basit, rutin kullanımlar için çok uygundur ve doğru olarak kullanılırlar. Bunlar kerojenin geçmişi, önceki durumu ve geleceği ile oldukça yakın ilişkilidirler. Bölüm 6 üç tekniğin yakın benzerliklerini ve farklılıklarını içermektedir (Heroux ve diğ. 1979).

Kerojen olgunlaşmasının belirlenmesinde kullanılan diğer teknikler Elektron Spin Resonance (ESR) ve UV-Visible Fluorescence'dir. ESR kerojendeki çiftleşmemiş elektronların ölçülmesidir. Isısal olarak olgun kerojenler iki nedenden dolayı olgunlaşmaya diğer kerojenlere nazaran çiftleşmemiş elektronların daha yüksek oranda konsantrasyonlarına sahip olmaya meyillidir. İlk önce, olgun kerojenlerdeki aromatik ağ örgüsü katajenezin artması nedeniyle daha fazladır. İkincisinde katajenezin artması demek daha fazla parçalanması demektir ve bu ise kerojen molekülleri içerisinde daha fazla serbest kökün oluşmasını doğurur.

1973 yılında Pusey yayınladığı makalesinde kerojen içerisindeki serbest köklerin konsantrasyonlarının termal olgunlaşmanın işaretçisi olarak kullanılabileceğini önermiştir. Pusey Elektron Spin Resonance'sı serbest-kök konsantrasyonunun ölçülmesi şeklinde kullanmıştır. ESR'nin kerojen analizlerine uygulanması günümüzde ise yaygın olarak kullanılmamaktadır.

UV-Visible fluorescence iki sebepten dolayı vitrinit yansımasına ilave olarak görülen nispeten yeni bir alettir. Bu alet petrol oluşum zonuna göre olgunlaşma derecesinin belirlenmesinde kısmen kullanışlıdır, petrol oluşum zonunda vitrinit yansıması değerlerini ölçmek çok zordur ve bu nedenle bu alet liptinitik kerojen maseralleri için oldukça iyi sonuçlar verir. Fluorescence algal kökenli materyaller gibi vitrinitçe fakir örneklerin analizlerinde önemlidir.

Fluoresans deneylerinde örnek üzerine mavi yada ultraviyole ışık gönderilir, bu ışınların bir kısmı kerojen molekülleri tarafından absorbe edilir. Absorbe olan enerji bu moleküllerdeki yüksek enerji seviyelerini düzensiz hale getirmek için harekete geçirir. İç-değişme prosesi nedeniyle, dışarı atılan ışığın dalga boyu absorbe edilen ışının dalga boyundan farklıdır. Doğru dalga boyu ve dışarı atılan ışınların yoğunluğu ölçülür. Olgunlaşmamış örnekler çok kuvvetli fluoresans özelliğine sahiptir, ve fluoresans özelliği

olgunlaşma derecesi arttıkça azalır. Bundan başka, fluorasansın dalga boyu olgunlaşmanın artmasıyla daha da uzar (ışık daha da kırmızı olur).

Fluoresans şimdi kaynak kaya analizlerinde rutin teknik olarak kullanılmaktadır. Bu konu oldukça ilginçtir, ve okuyucu ayrıca kendi ihtiyacı olan konuyu bulup bulamayacağına karar vermek için Spackman ve diğ., (1976), Robert (1979), Ting (1975); Teichmüller ve Wolf (1977) 'nin yayınlarına bir göz atmalıdır bu yayınlarda teknikler ve uygulamalara girişler sunulmaktadır.

Kerojenin olgunlaşma derecesinin ölçülmesiyle ilgili olarak yukarıda bahsedilen bütün teknikler kerojenin yapısı içerisinde oluşan ısıl transformasyonların doğrudan işaretçisidirler. Bunlar bununla birlikte, bitüm oluşumunun yalnızca indirekt işaretçisidirler. Bitüm bu nedenle önemli bir sınırlamaya sahiptir bunlardan bir tanesi kerojenin davranışından bitüm oluşumu hakkında sonuçlar çıkarmaktır. Bu nedenle kerojenlerin doğrudan bitüm-üretim kapasitelerinin ölçülmesi avantaj olur.

Bu ölçüm proliz adı verilen tekniği kullanarak doğrudan yapılabilir. Proliz basit olarak örneği oksijensiz bir ortamda ısıl bozuma meydana gelene kadar ısıtmaktan ibarettir. Bu doğal kerojen katajenezini taklit eder, ve bu nedenle kaynak kaya potansiyeli ve bitüm-oluşum geçmişini oldukça fazla yansıtabilen bir ölçümdür.

Proliz analizleri uzun yıllardan beri kaynak kaya analizlerinde nadiren kullanılmaktadır. Pirolizın ilk yılları çok basit olarak yapılmıştır, tekniğin standartlaşması Rock-Eval analizlerinin piyasada ilk kullanılmaya başlanmasıyla 1977 yılına doğru olmuştur. Bu zamandan sonra piroliz analizlerin ilgi alanı ve uygulanması süratli bir şekilde artmıştır.

Burada kerojen analizinde bahsedilen bütün tekniklerin kendine has birtakım kusurları vardır. Bunlar, organik madde kalıntılarının belirli tiplerinin bulunmasına bağlıdır, H/C oranları olgunlaşmadaki gibi maseral tiplerine bağlıdır (Bak Bölüm 7) ve vitrinit yansımaları ise vitrinitin bulunmasını gerektirir. Depolanma koşullarının optik özellikleri ve vitrinit bileşimini gösteren bir çok kanıt vardır, Ting (1979) petrol oluşumunun ölçülmesinde vitrinit yansımalarının uygunluğunu tartışmıştır. Laboratuvarındaki piroliz şartları sedimanter kayaktan elde edilenlerle aynı değildir, ve her iki koşulda oluşan aynı kimyasal reaksiyonlarda her hangi bir garanti yoktur.

Bitüm için olan kerojen analizleri bu nedenle kaynak kaya problemlerinde çok doğru sonuçlar sunmazlar. Şayet doğru sonuçlar alınmak isteniyorsa birden fazla teknik uygulanmalıdır. Başlangıçta, farklı analitik metodların sonuçları birbirleriyle kontrol edilebilir, ve her hangi bir zıtlık veya hata kolaylıkla fark edilebilir. İkincisi, bu analitik tekniklerin bazıları kerojen hakkında kapsamlı bilgi elde etmede faydalı bilgileri açığa çıkarır. Örneğin, yansıma çalışması vitrinit'te yeniden işlenen (rework) yada ikinci çevrim materyalinin oranı hakkında bilgi verir. Rock Eval prolizleri aynı zamanda mevcut organik maddenin tipi hakkında da bilgi sağlarlar (Bak bölüm 6). Doğru olarak yorumlama ve diğer tekniklerle birleştirildiğinde, kerojen analizleri çok değerli modern kaynak kaya analizlerinin bir bölümüdür.