

12.hafta

safhadan geçerler ve burada kendi yükleri - kütle oranlarına göre ayrılırlar. Her kütleli partikül sayısı daha sonra kaydedilir. Bunun gibi elde edilen bir çıktı örneği Şekil 6.3 da görülmektedir. Triterpanler ve steranların yapısı hakkındaki en önemli bilgi petrol ve bitümlerin gaz kromatogramı-kütle spektrometresinden elde edilir. Porfirinler iki farklı şekilde analiz edilirler. Görünür ve Ultraviyola spektra (UV) Nikel (Ni^{+2}) ve Vanadil (Vo^{+2}) porfirinler arasında ayırım yapabilir, çünkü farklı dalga boylarının ultraviyole radyasyonu iki metal kompleks tarafından absorblanır. Kütle spektrometresi porfirin yapılarının çok daha fazla detay analizlerinde kullanılabilir, fakat bu analizlerin kompleks olması nedeniyle, bu teknik rutin olarak araştırmalarda uygulanmamaktadır.

3. 2 KEROJEN ANALİZLERİ

Kerojen analizleri ya serbest bitüm kayası üzerine yada ekstraksiyon yapılmamış örnekler üzerine uygulanabilir. Yalnız bu analiz laboratuvar analitik akış şemasının nasıl olduğuna bağlı olarak yapılır.

Kerojen normalde analizden önce kayaç matriksinden izole edilir. kullanılan işlemler standart palinolojik tekniklerden ayırılır, ve karbonatların hidroklorik asit muamelesi ile uzaklaştırılmasını içerir, bunu silikat minerallerinin hidroklorik asitle eritilmesi izler. Bu işlemler kerojen oluşumu yanında pirit gibi diğer kalıntı mineralleride içerir. Bir çok amaç için, elde edilen kerojen miktarı yeterlidir ve bundan başka örnek üzerinde ileri bir arıtma yada temizliğe gerek yoktur. Şayet arıtma istenirse ağır-sıvı ayırımı, santifrüj yada mağnetik ayırımla başarılı bir şekilde uygulanır. Kinghorn ve Rahmen (1980)'de yoğunluk farklarını kullanarak değişik kerojen maserallerini ayırmayı başarmışlardır.

Bu aşamada kerojen mikroskobik organik analizler (MOA) vitrinit yansıması ölçümleri yada elementel analizler için uygun yapıdadır. MOA analizi palinolojik çalışmalar için hazırlanan örneklerin mikroskopta kaydırılmasıyla uygulanır. Bu önemlidir, fakat bununla birlikte bu çalışmada, okside olabilen yada hafif bileşenler kullanılmaz. Mikroskop üzerindeki kaydırma, mevcut organik maseralleri tanımlayabilmek ve spor koyulaşma derecelerinin belirlenmesinde yada Termal Alterasyon indeksinin (TAI) belirlenmesinde kullanılır (Staplin 1969, Haseldonclex, 1979). Optik yöntemle kerojen analizleri dataların kalite kontrollerinin belirlenmesinde de oldukça önemlidir. Anormal yada zıt olan bir takım veriler mikroskobik incelemelerle hızlı bir şekilde süratle çözüme kavuşurlar.

Vitrinit yansıması ölçümleri özel mikroskoplar ile yapılabilir. Her örnekteki 50-100 adet bireysel vitrinit partikülüne ait sonuçların geniş bir istatistiksel tabana dayanması arzu edilir. Bu ölçülen değerler bir histogram formuna çizilir ve örneğe ait değerler ve standart ayrımlar hesaplanır. Vitrinit birçok örnekte bulunduğu için onun kökenine bakılmaksızın diğer maserallerden ayrı tutulur. Çünkü vitrinitin yansıma karakteristikleri yıllardır kömür petrolojisi çalışmalarında oldukça iyi bir şekilde tanımlanabilmektedir (Teichmüller 1971).

Elementel analizler çok uygun bir şekilde otomatik olarak karbon-hidrojen-nitrojen aletinde yapılabilir. Bu ölçümlerde, küçük bir kerojen örneği yakılır ve açığa çıkan CO_2 , H_2O ve N_2 miktarları ölçülür. C, H ve N içerikleri ham veriden hesaplanır. Herhangi bir otomatik ölçümdeki asıl problem, ölçümün her zaman numerik sonuç vermesidir, ve ölçümün bazen aletin kusurlu fonksiyonunun bir sonucu olup olmadığını belirlemek oldukça güçtür. Yakın izleme, dikkatli standarizasyon, ve ikinci kez deneme normalde bu hataları elimine eder.

Şayet kerojen örneğinin sülfür içeriği verisi gerekiyorsa, ya pirit ilk önce uzaklaştırılmalıdır, yada telefi hesaplanması yapılmasına gerek vardır. Çünkü kerojenin sülfür içeriği gibi deneysel parametreler normalde ölçülemez. Oksijen, bir sonraki bölümde tartışılacağı gibi, Rock-Eval analizinde piroliz süresince oluşan CO_2 'le en iyi şekilde belirlenir.

Özellikle kaynak kaya olgunlaşması için geliştirilen en iyi alet Rock-Evaldir. Bu alet son zamanlarda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu analiz hem bitüm ve hem de kerojeni otomatik olarak 20 dakika içerisinde analiz eder, ve kerojenin ısısal olgunlaşması ile petrol-kaynak kapasitesine ait komple analizlerinin yapılmasını sağlar. Bu metodun komple tanımlaması Espitali ve diğ., (1977) ve Clements ve diğ., (1979) tarafından verilmiştir.

Kayaç analizinde, 100 gr lık toz haline getirilmiş kayaç örneği oksijensiz bir ortamda ısıtılır. Başlangıçta, düşük-sıcaklık fazında bitüm molekülleri önceden kayaçta mevcut olan bitümün ısısal ekstraksiyonuyl sonucunda harekete geçerler. Termal ekstraksiyonla elde edilen bitüm çözme ekstraksiyonu elde edilen bitüm miktarına hemen hemen eşittir. Termal olarak ayrılan bitüm miktarı (S1) daha sonra gaz kromatografi detektöründen geçirilir ve bağıl olarak hesaplanır.

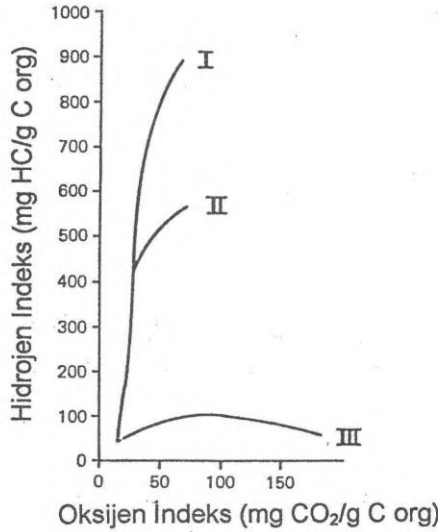
Fırındaki sıcaklık kerojenin parçalanma derecesine (piroliz) kadar artırılır. Bu işlem doğal kerojen katajenezine benzer ve yeni bitüm moleküllerinin oluşumuyla sonuçlanır. Bu hareketli ürünler de (S2) gaz kromatografi detektöründen geçerler ve analiz edilirler.

İnorganik gazlarda kerojenin pirolizi süresince oluşurlar; bu gazlardan bir tanesi CO₂ ' dir ve CO₂ de bu işlem süresince depolanır ve ölçülür. Burada CO₂ 'in depolanma fazı süresince organik karbonatların ayrışmalarının olmadığına dikkat etmek gerekir.

S1 fraksiyonu, laboratuvara getirilmeden önce kayaçta bulunan diyajenetik ve katajenetik bitümün tamamını temsil eder. Bu önceden biriken bitüm oluşumunun miktarını işaret eder. S2 fraksiyonu, örnekleme süresince kayaçtaki kalıntı petrol-oluşum kapasitesini temsil eder. S1 / S1+ S2 oranı transformasyon oranı olarak adlandırılır. Transformasyon oranı oluşan katajenez derecesinin ölçülmesidir.

CO₂ kerojenin içerdiği oksijenin indirekt ölçümü olarak kullanılırken S2 fraksiyonu hidrojen içeriğiyle ilişkilidir. Şayet kayanın Organik karbon içeriği bağımsız ölçümlerle bulunursa, ve eğer standartlar gaz kromatografisi detektör verilerini ayarlamak için kullanılırsa, hem kerojenin hidrojen ve hem de oksijen içerikleri elde edilir. Bu değerler sırasıyla hidrojen indeksi ve oksijen indeksi olarak adlandırılır (Espitabi ve diğ. 1977).

Hidrojen indeksi ve oksijen indeksi verilerinin birbirleriyle ilişkisi çizildiğinde şekil 6.4. de görülen şekilde oluşan bir diyagram oluşur. Bu şekil şekil 3.1. de daha önce verilen Tissot ve Van Krevelen diyağramına benzerdir. Rock-Eval pirolizleri bu nedenle kerojen tiplerinin belirlenmesinde kullanılabilir.



Şekil 6.4. Farklı kerojen tipleri için hidrojen indeksi-oksijen indeksi diyagramı (Espitabi ve diğ., 1977)

Sonuç olarak, bitümün maksimum miktarda elde edildiği sıcaklık değeri kerojenin ısısal olgunlaşmasıyla ilişkilidir. Çok fazla olgun kerojenler zayıf kimyasal halkaların önceden kopmamları nedeniyle pirolizleri için yüksek sıcaklık değerlerine ihtiyaç duyarlar.

Rock-Eval analizi kayacın geleceği ve petrol-kaynak kayaç geçmişi hakkında çok fazla bilgi temin edebilir. Bu analiz süratli olup, daha az örneğe ihtiyaç duyar. Rock-Eval analizinin kaynak kaya çalışmalarında uygulanması oldukça yenidir, yinede aletin kullanılmasıyla ve datanın elde edilmesiyle ilgili standartlaşmış basit bir yaklaşım yoktur. Kaynak kaya problemlerinin çözümü için yöntemin bazı olası uygulamaları Bölüm-7 de tartışılmaktadır.

Karbon izotop oranları uzun yıllardan beri organik jeokimyada kullanılmaktadır. Karbonun duraylı iki izotopu vardır: bunlar Karbon -12 (^{12}C) ve Karbon -13 (^{13}C) dür. Doğada Karbonun ^{13}C içeriği yaklaşık 1.1 % dir, fakat belirli karbonlu materyallerin geçmişi ve bileşimlerine bağlı olarak önemli sapmalar meydana gelir. Doğada gerçek ^{13}C oranı % 1.02 den % 1.13'e kadar uzanır (Fuex 1977). Çünkü $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ oranlarındaki değişimler oldukça küçüktür, oranlardan şayet hiç anlamı olmayan veri çıkarılırsa oldukça büyük bir doğruluk oranıyla ölçülebilir.

Karbon izotop oranları, CO_2 'i analiz yapmak için maddenin tamamen oksitlenmesiyle (yanmayla) belirlenir, ve daha sonra $^{13}\text{CO}_2$ (kütle 45 amu) in nispi miktarları ile $^{12}\text{CO}_2$ (kütle=44 amu)'nin bağıl miktarları özel kütle spektrometresiyle ölçülmesiyle belirlenir. Ölçülen veriler her zaman standart madde için belli olan oranlara benzer, ve bunun belirli standart $\delta^{13}\text{C}$ değerleriyle ilişkili olduğu belirtilir. $\delta^{13}\text{C}$ 6.2' deki eşitlikle tanımlanır, bu eşitliğin verileri "binde" nispetinde verilir, $\delta^{13}\text{C}$ değeri kısaca "%0 " şeklinde gösterilir.

$$\delta^{13}\text{C} = [(^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}) \text{ örnek} / (^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}) \text{ standart} - 1] \times 1000 \quad (6.2)$$

En yaygın standart Güney Kaliforniya'daki Pee Dee Formasyonuna ait olan karbonat belemnit fosilidir, kısaca PDB olarak gösterilir. Bazı çalışmacılar, petrol standardı olarak National Bureau of Standards ile ilişkili değerleri verirler, kısaca NBS- 22 olarak kullanılırlar.

$\delta^{13}\text{C}$ ölçümlerinde kesin değerlere ulaşılabilir. (± 0.1 yada 0.2 %0 lik hata payı) fakat yüksek doğruluk değerlerine ihtiyaç duyulursa, bu daha fazla titiz çalışmayla elde edilir.

Karbon izotop ölçümleri karbon içeren herhangi bir materyale uygulanabilir. Doğal gaz, petrol, bitüm, kerojen, ve kömür birçok kez analiz edilmiştir ve bu konuda pek çok kaynak materyal bulunmaktadır.