

6. ÖRNEK ANALİZLERİ

1. Giriş

Petrol araştırmalarında kullanılan organik jeokimyasal analizler kullanılan yöntemler nedeniyle çok önemlidir. Herhangi bir analitik metod kuvvetli ve zayıf noktalara sahiptir. Analizlerde farklı analitik hatalar oluşabilir, ve daha kaliteli analizler yapılmadan hatalar dikkatli olarak izlenemezler.

2. Örnek Kalitesi

Analizler için önemli bir problem aslında örneklerin laboratuvara ulaşmasından çok uzun süre önce başlar. Sondaj personelinin genelde organik jeokimyacıların talep ettikleri örneklerin kalitesi hakkında pek bilgilerinin oldukları görülür. Birçok kez jeokimyacıların niçin bu çeşit örneğe ihtiyaç duyduklarına dair herhangi bir fikirleri de bulunmaz. Sonuç olarak, jeokimyacılar özellikle kendi ihtiyaçları olan örnekleri alırken çok dikkatli olmak zorundadırlar.

Örneklemeden sonraki kirlenme de önemli bir problem olabilir. Örnek toplanmasında genellikle plastik torbalar kullanılır, fakat plastikler genellikle örneklerin kirlenmesine neden olur. Plastik torbalar kullanılmadan önce, onların uygunluklarının temini için testler yapılmalıdır. Canned, tapa örnekleri organik jeokimyasal açıdan en iyisidir, fakat bu uyarılar nadiren dikkate alınır. Buharlaşabilen bileşikler atmosfere açıldıklarında herhangi bir örnekten koaylıkla kaçabilir. Ayrıca uzun süre kırıntıların biriktirildiği yerlerde saklanan örnekler nadiren bitüm analizleri için uygun olabilirler.

Mikrobiyolojik aktivite örnekleme yapıldıktan sonrada devam eder ve genellikle de organik maddece zengin katılaşmamış sedimanlar içerisindeki organik maddelerin bulunduğu örneklerde etkili olur. Örneğin yapılan bir çalışmada, derin deniz sondajı projesi örneklerinin toplandıktan sonra +4°C' lik sıcaklıkta depolanması sonucu birkaç hafta içerisinde küf ve mantarların büyüdüğü görüldü. Bu örneklerin hiç birisi % 0,2 'den fazla organik karbon içermiyordu. Ayrıca mikrobiyolojik dönüşümler genellikle organik materyale ulaşamadığı için kayaçlar için çok küçük problemler oluşturmuşlardır.

Sondaj süresince alınan örnekler genellikle 2 cm çaplı 5 cm boylu küçük silindirik örnek yada kırıntılardır. Bunların tamamı örneklerin alımı süresince kirlenmeye son derece yatkındır. Kirlenme potansiyeli sondaj süresince kesilen küçük kayaç parçalarınınından oluşan kırıntılar için oldukça fazladır.

Sondaj sırasında Diesel yağlar ve diğer petrol ürünleri nadiren kullanılır. Çünkü bunların sondaj akışkanına katkısı nedeniyle alınan logun petrol jeokimyacısına faydası olmayabilir. Genellikle bu tür katkıların miktarına ait resmi kayıtlar yoktur, fakat kirlenmiş örneklerin şaşılacak derecede yüksek bitüm içeriği bu tür katkıları nedeniyle olur. Oldukça fazla şekilde kirlenmiş örneklerde, bu nedenle bu problem her zaman sadece kayacın yüzey tabakasının temizlenmesiyle çözülemez. Kirlenmiş örnekler genellikle bitüm analizleri için elverişli değildir, fakat bunlar hala kerojen çalışmaları için kullanılabilirler.

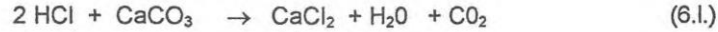
Ceviz kabukları, plastik ve diğer katı organik döküntüler bazen sondaj süresince sondaj mürettebatı tarafından kuyuya dökülebilir ve bu maddeler kerojen analizlerini kompleks hale getirebilirler. Dikkatli mikroskop incelemeleri genellikle problemlili örnekleri tanımlayabilirler . Kirlenme problemine karşı gerçek çözüm ise kirlenmeden kaçınmaktır.

Çok ciddi kirlenme problemlerinden bir tanesinde kırıntılı örneklerin yüzeye taşınmaları sırasında farklı litolojilere ait karışımlardan gelir. Hemen hemen bütün kırıntı örnekleri için, şayet homojen bir yaklaşım arzulanıyorsa örnekleri mikroskop altında inceleyen bir uzman laboratuvar çalışanına ihtiyaç vardır.

3. Analitik Şema

Örnekler kuyudan alındıktan sonra derlenir ve bunların güvenilirliği ve uygunluğu onaylanır, daha sonra belirli analizler her laboratuvarın yaklaşımına göre kaynak kaya, petrol yorumlaması ve korelasyon için kullanılır. Zaman ve para genellikle bütün örneklerin komple organik jeokimyasal analizlerinin yapılmasını engeller. Bazı durumlarda önceden elek üstünde kalan kaba örnekler daha sonraki daha detaylı incelemeler için kullanılabilirler.

Yaygın olarak elek üstünde kalan örneklerin inceleme tekniği toplam organik karbon içeriğinin ölçülmesi şeklindedir. Yöntemlerden bir tanesinde, öğütülmüş kayaç örneği LECO fırınında yakılır, ve açığa çıkan CO₂ miktarı ölçülür. Oluşan CO₂ miktarı doğrudan doğruya toplam karbon içeriğine bağlıdır (hem organik, hem de inorganik olarak). Daha sonra, öğütülmüş kayaç örneğinin diğer bölümü karbonatları uzaklaştırmak için hidroklorik asit ile reaksiyona sokulur ve açığa çıkan CO₂ miktarı ölçülür. Bu miktar inorganik karbon içeriğiyle ilişkilidir. Sonuçta, organik karbon inorganik karbonu toplam karbondan çıkararak hesaplanır. Bu metod karbonatlar için oldukça iyi sonuç verir. Karbonat kayaçlar için diğer analizlere geçmeden organik karbon değerlerinin doğruluğu denenmelidir.



3.1. BİTÜM ANALİZLERİ

Şayet bitüm analizleri yapılmak isteniyorsa, bir sonraki aşama kayaçtan bitüm elde edilmesidir. Bunun için örnek yaklaşık 100-200 meş'e kadar kırıldıktan sonra, iki tür ekstraksiyon yapmak mümkündür. Yaygın olan analizlerden bir tanesi çözme ekstraksiyonudur. Bu analiz genellikle Soxhlet Condenser'i ile uygulanır. Bu analizde genellikle arzu edilen 8-24 saatlik bir zaman periyodunda çözücüyle numunenin sürekli ekstraksiyon yapılmasıdır. Bu iş için değişik çözücüler kullanılır. Ruslar uzun yıllardır Kloroform kullanmaktadır. Son zamanlara kadar benzen metanol karışımı batılı ülkelerde çok yaygın olarak kullanılmıştır, fakat sağlık problemleri göz önüne alındığında kloroform kullanmaya doğru bir değişim başladı. Ultrasonik ekstraksiyon ise beş ila on yıl önce popülerdi, fakat daha sonraları terk edildi. Bu yöntemin belirli bir avantajı Ultrasound'un sahip olduğu hızdır (20 dakika). Fakat bu yöntemin dezavantajı elde edilen sonuçların soksolet ekstraksiyondan elde edilenler gibi artık tekrarlanamamasıdır.

İkinci problem ise çözücüyü ekstrakt yapılmış bitümden uzaklaştırmaktır. Bu genellikle düşük sıcaklık evaporasyonu (buharlaştırma) yapılır. Bu iş için genellikle solüsyondan nitrojen gazı buharı geçirilmesi etkili sonuç verir. Buharlaştırma işlemi süresince, daha fazla buharlaşan bitüm molekülleri çözücüyle buharlaşır ve kalıntı bitüm teker teker 15 karbon atomundan daha küçük bileşikler şeklinde eksilir. Bunun anlamı bitüm sonradan tartıldığında ve analiz yapıldığında gerçekte kayaçta bulunan bitümle aynı olmadığıdır.

Şayet örneklerin farklı gruplarından elde edilen ekstraksiyon verileri karşılaştırılmak istenirse, bunda çözücünün standart şartları, ekstraksiyon zamanı, partikül boyutu, ve yaşları dikkate alınır. Bazı durumlarda, sonuçlar her zaman arzu edildiği gibi tekrarlanamaz.

Termal ekstraksiyon nispeten oldukça ümitli görülen genç birimlerde ilişkilidir. Öğütülmüş kayaç örneği yüksek sıcaklığa maruz kaldığında içerisindeki bitüm harekete geçer ve gaz akışıyla örnekten dışarı sürüklenir ve depolanır. Termal ekstraksiyonun en önemli uygulaması, detayları bir sonraki bölümde tartışılacak olan Fransız Petrol Enstitüsü tarafından geliştirilen Rock-Eval aleti ile yapılır. Rock-Eval'de ısısal ekstraksiyonla elde edilen bitüm doğrudan doğruya bu alet içerisinde analiz edilir.

Çözücünün ekstrakt edilmiş bitümünden uzaklaştırılmasından sonraki aşama bitümdeki farklı bileşik sınıflarını ayırmaktır. Asfaltinler pentanın aşırı şekilde artışıyla ilk

olarak oluşurlar ve filtre edilerek uzaklaştırılırlar. Kalıntı bitüm daha sonra kolon kromatografisi ile ayrılır. Düşey cam tüp ya silis jeli yada aluminadan oluşan sulu çimento (yada kömür çamuru) ile doludur, bunlardan her ikisinde absorblama özelliği oldukça fazladır. Bitüm kolonun tepesinde birikir ve kolon daha sonra çözücülerin artan polaritesiyle birbirini izleyerek yıkanır. (çözücülerin yaygın sırası heptan, benzen ve sonuncusu ise methanal'dur) En polar organik bileşikler çok etkin bir şekilde kolonun dolmasıyla absorbe olurlar. Heptan gibi polar olmayan çözücüler yalnızca polar olmayan bileşikleri çok zayıf bir şekilde absorbe eder; heptan fraksiyonu doymuş hidrokarbonları içermektedir. Bazen aromatikleri ve bazı sülfür bileşiklerini uzaklaştıracaktır. Methanol asfaltenler gibi hareketsiz olan kalıntılar (resin) hariç çoğunlukla kalıntıları yıkayacaktır. Bu nedenle asfaltenleri içeren dört adet fraksiyonu ayırmak ve onların her birisi üzerine analizler uygulamak oldukça kolaydır.

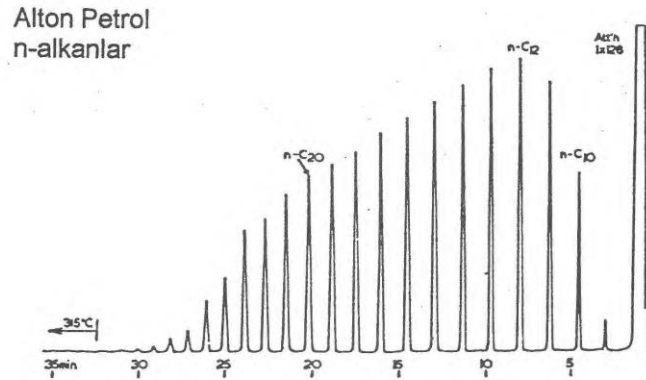
Doymuş hidrokarbonlar genellikle kristalin üre yada sentetik zeolit molekülleriyle moleküller eleme yada üre ilavesiyle n-alkanları ayırmak için muamele edilir. Bu işlem sonunda iki adet ürün oluşur bunlardan birincisi n-alkanları ve diğeri ise dallanmış yada çiklik hidrokarbonları içerir.

Birçok bitüm analizleri yalnızca ya bütün C_{15+} bitüm yada sadece doymuş hidrokarbonları içerirler. Seifert Moldowon (1978) ise yalnızca aromatik fraksiyonları çalışmak için teknik geliştirmişlerdir.

Çoğunlukla doymuş hidrokarbonlara uygulanan analitik teknik gaz kromatografidir. Bu teknik kolon kromatografisi ile aynıdır, yalnız burada hareketli faz sıvı çözücü yerine ağır gazdır. Kullanılan kolon oldukça uzundur, ince tüp metal yada camdır ve bu halka şeklinde olup fırının içerisinde yer alır. Analiz edilen örneğin kolon içerisindeki hareket hızı örneğin polaritesine ve kolon sıcaklığına bağlıdır. Genellikle kolonun sıcaklığı sabit programa göre çalışma süresince değişir. En hareketli bileşenler düşük sıcaklıklarda kolondan kolaylıkla geçerlerken daha az hareketli olanların yeterli oranda hareket edebilmeleri için yüksek sıcaklıklara ihtiyacı vardır. Gaz kromatografisinde kolon sıcaklığının değişmesi, kolon kromatografisindeki çözücü polaritesinin değişmesi gibi aynı şekilde halledilir.

Gaz kromatografisinde elde edilen yaygın bileşikler bir detektör içerisinde geçerler ve bunların varlıkları böylece bir kart üzerine kayıt edilir. Bu kromatogramda, her pikin altındaki alan örnek içerisinde bulunan belirli bileşiklerin molekül sayılarına oranıdır. Yaygın bileşenlerin tanımlanması standart bileşenlerle karşılaştırılarak yapılır.

Şayet üre ilavesi uygulanırsa, doymuş hidrokarbon fraksiyonlarının her birisi ayrı ayrı analiz edilebilir. Tipik bir n-alkan kromatogramı şekil 6.1. de görülmektedir. N-alkanlar

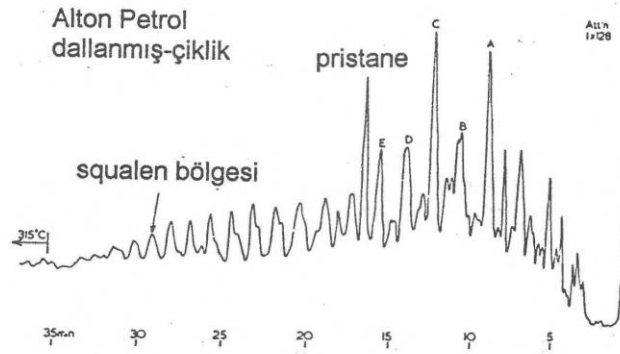


Şekil 6.1 Avustralya ham petrolüne ait gaz kromatografisi (Mathews ve dig. 1971)

kromatogramda büyük veya küçük aralıklarla oluşur. Buna benzer seriler birbirine benzer seriler olarak anılır, ve serilerin bireysel üyeleri homologlar (birbirine benzeyenler) olarak alınır.

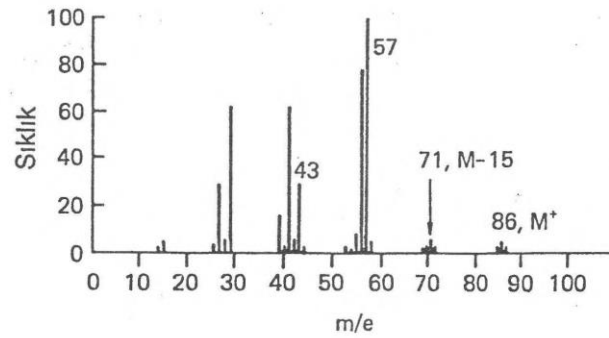
Şekil 6.2. de şekil 6.1. deki kromatogramdan elde edilen aynı petrolün dallanmış-çiklik fraksiyonu için gaz kromatogramı görülmektedir. Homolog olmayan seriler şekil 6.2 de görülmez.

Dallanmış- çiklik fraksiyonu analiz etmek, onun çeşitli tipte molekülleri içermesi nedeniyle oldukça zordur. Burada gaz kromatografisi - kütle spektrometresinin kombinesi oldukça yardımcı olmaktadır. Karışımın ilk adım gaz kromatografisiyle bireysel (tek) bileşenleri ayırmaktadır. Bunlar gaz kromatogramında oluştuktan sonra birer birer analiz edildikleri kütle spektrometresi içerisine otomatik olarak girerler. Kütle spektrometresi genellikle çok fazla miktarda datadan faydalanmak için bir kompütöre bağlanır.



Şekil 6.2 Avustralya ham petrolünün çiklik hidrokarbonları ile dallanmış hidrokarbonların gaz kromatogramı (Mathews ve dig. 1971).

Kütle spektrometresi çok basit prensiplere bağlı olarak çalışır. Molekül yüksek enerji elektronları ışınıyla iyonize olur. Oluşan iyonlardan bazıları değişik büyüklüklerde yüklenmiş parçalardan bir seri vermek üzere bozuşacaktır. Bu yüklü parçalar daha sonradan mağnetik



Şekil 6.3 3-metilpentanın kütle spektrometresi