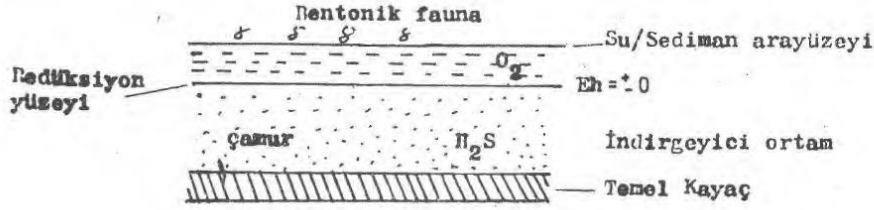


Bentonik fauna yaşayabilir. Bu organizmaların bulunması o kayanın ana kaya olmasına etkili olmayabilir (Şekil-10).



Şekil 10. Oksitleyici ve indirgeyici ortamların görünüşü

ANA KAYANIN JEOKİMYASAL KOŞULLARI

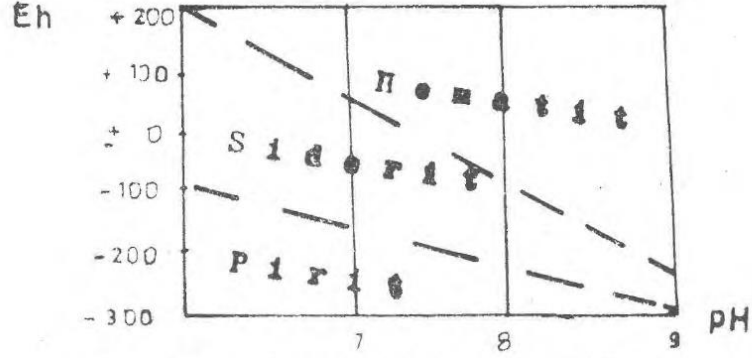
Petrol ana kayasının ne gibi bir ortamda çökeldiğini anlamak için bir takım analizlere ihtiyaç vardır. Yapılacak analizlerde çökeltme ortamının indirgeyici, zayıf asidik, nötral veya alkali olduğu belirlenebilir. İşte bunların aydınlatılabilmesi için mineralojik ve jeokimyasal incelemeler gerekmektedir. Bu hususta bilhassa Rus bilim adamları ilgilenmişlerdir. Bunlardan Teodorowitsch'dir. Her bir mineral ve her bir kimyasal bileşim belirli fiziksel-kimyasal koşullarda duraylıdır. Bu demektirki bu mineral ve kimyasal bileşik çevre ile dengededir.

Kimyasal dengeler ve mineral duraylılığına etkili olan faktörler ısı ve basınç ile redoks potansiyeli ve asidik derecesi gibi jeokimyasal faktörlerdir. Redoks potansiyeli (Redüksiyon ve Oksidasyon potansiyeli) bir ortamda indirgeyici veya oksitleyici koşulları tayin eder. Negatif redoks potansiyeli (Eh-) indirgeyici, pozitif redoks potansiyeli de (Eh+) oksitleyici ortamları gösterirler. Ortamın asitlik derecesinde, bir ortamın asidik veya alkalik derecesini belirtir. Bu asitlik derecesi pH değerleri ile ölçülür. Ortamdaki hidrojen iyonlarının konsantrasyonunu pH değeri gösterir.

pH değeri 7 olan bir çözelti nötral'dir. pH değeri 7 den fazla ise alkali bir ortamı, 7 den az ise asidik bir ortamı gösterir.

Bir petrol ana kayasının olduğu ortamın redoks potansiyelinin negatif ve pH değerinin de 5,5 ten daha yüksek olması gerekir.

Krumbein ve Garrel'in yaptığı deneyler ile hematit, siderit ve piritin duraylılık alanları Şekil-11'de gösterilmiştir. Şekilde, normal koşullarda pirit ve biraz da siderit ana kaya oluşumu için uygun koşullar yansıtmaktadır.

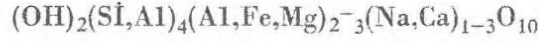


Şekil 11. Hematit, Siderit ve pirit'in duyarlılık alanları (pH-Eh koşullarında)

Jeokimyasal koşulları bilhassa kil mineralleri iyi şekilde yansıtır. Bu koşulları açıklayabilmek için 3 kil grubunu alalım.

1. Kaolinit grubu — $(OH)_8 Al_4Si_4O_{10}$

2. Montmorillonit Grubu (Bentonit)



3. İllit Grubu $(OH)_2(Si,Al)_4(Al,Fe,Mg)_{23}KyO_{10}$

Kil minerallerinin jeokimyasal koşulları Keller (1956) tarafından incelenmiştir.

1- Kaolinit: Oldukça saf aliminyum silikatdır. Oluşumunda bütün ağır mineraller uzaklaştırılmış olmalıdır. Bu ise asidik çözeltilerde ve kuvvetli yıkama hareketli sularda gerçekleşir. Demir çözülmemiş oksit olarak uzaklaşır. Tipik oluşum alanı oksidasyon bölgesi, asidik ve sıg sulardır.

2- Montmorillonit (Bentonit): Demir, magnezyum, sodyum, ve kalsiyum ihtiva eden aliminyum silikatdır. Bu elementler sistemde kalmak mecburiyetindedir. Yıkama olayı olmaması gerekir. Si aktif olarak sistemde kahr. Bu mineralin oluşumu indirgeyici bir ortamda ve kokuşmuş suda gerçekleşmektedir.

3- İllit: Kalsiyum oranı değişken olan bir kil mineralidir. Mg,Al ve Fe sistemde kalması gerekir. Al'un Si'ye oranı yüksektir. Sistemde K'un korunması için alkali ve denizel koşullar gerekmektedir.

Görüldüğü gibi jeokimyasal çökelme koşullarının açıklanması petrol aramalarında daha sonra yapılacak programlamalara yön verebile-

cek sonuçlar getirebilir. Petrol ana kaya belirlemede ortamın jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi varılacak sonuçları etkileyeceği gibi yapılacak lüzumsuz harcamalarında önüne geçilmiş olur.

ORGANİK MADDENİN PETROLE DÖNÜŞÜMÜ

Canlı organizmalar, bünyelerini oluşturan hidrokarbonlar ile petrole benzeyen hidrokarbonlarıyla çökelin sedimantasyonu ile birlikte petrole dönüşmeye başlarlar. İndirgeyici bir ortama düşmüş olan organizma kalıntıları daha diyajenetik olayların ilk gelişmeye başlamasıyla birlikte petrole dönüşmeye yüz tutarlar. Bu dönüşümün olabilmesi için mutlaka indirgeyici bir ortam koşulunun mevcut olması şarttır.

Organik maddenin petrole dönüşmesinde etkin olan faktörler şunlardır:

1. Isı ve basınç faktörü
2. Bakteri etkinliği
3. Radioaktif bombalama
4. Kataliz etkisi
5. Jeolojik zaman süresi

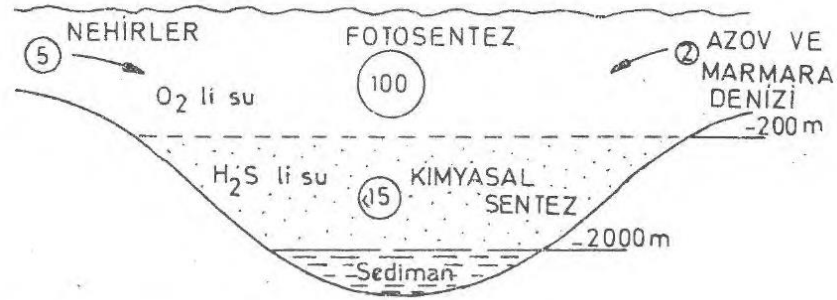
İndirgeyici bir ortama örnek olarak bu gün olayların devam ettiği Karadeniz gösterilebilir. Bilindiği gibi Karadenizde bir hareketli üst su kütlesi, bir de hareketsiz alt su kütlesi vardır. Alt su kütlesi indirgeyici bir ortam oluşturmuştur. Bu ortama taşınan veya çökelen organik maddeler geleceğin petrol birikintisini meydana getireceklerdir (Şekil-12).

Karadenize taşınan veya çökelen organik maddeler kuvvetli bir sedimantasyonun yardımı ile fotosentez ve kimyasal sentezler, çözülme oksitlenme ve indirgeme olaylarının etkisiyle petrole dönüşme yolundadır. Bunun için jeolojik zaman henüz yeterli değildir. Bu kimyasal fizikokimyasal olayların son ürünü verebilmesi için gerekli zamanda düşünmek zorunluluğu vardır.

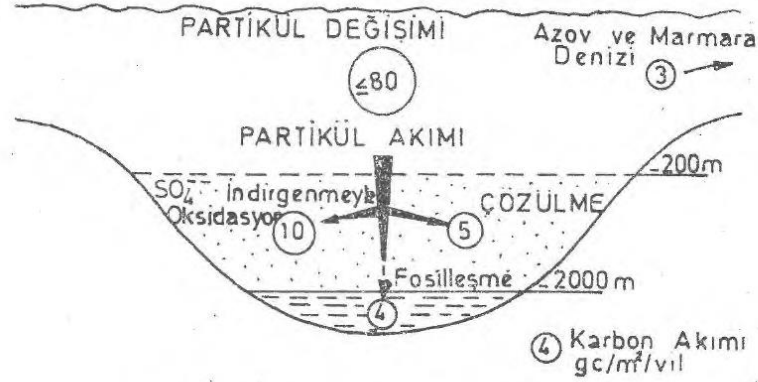
Isı ve Basınç etkisi :

Organik maddenin petrole dönüşmesinde ısı ve basınç veya yalnız basınç bir dönüşüm faktörü sayılmaktadır. Organik maddenin ısısal parçalanması (Thermal Craking) ile petrole dönüşeceği deneylerle belirlenmiştir.

KARADENİZDEKİ ORGANİK MADDENİN KAYNAĞI



KARADENİZDEKİ ORGANİK MADDENİN BİRİKİMİ



Şekil 12. Karadenizde organik maddenin petrole dönüşümü

Kerojenli şeyiller ve ana kayadaki katı organik maddeler (Pirobitum) sıvı ve gaz haldeki hidrokarbonlara ayrılabilme için 350-400°C'lik ısı gerekmektedir. Burada zaman önemini unutmamak gerekir. Porfirin ise petrolün 200°C'den fazla ısı görmediğini göstermektedir. Şimdiye kadar açılan en derin kuyularda (20.000 fit) hazne sıcaklığı 163°C ölçülmüştür. Verilen iki sıcaklık sınırında farklılıklar vardır. Bunun açıklanması gerek. Birinci açıklama; Petrolün, çökelin katılaşma evresinden önce geliştiği ve geride organik madde bırakarak göçtüğüdür. İkinci bir açıklama; düşük sıcaklıkta piroliz veya ısıl parçalanma dönüşümünün tamamından veya bir kısmından sorumludur. Organik maddeler üzerinde yapılan deneyler organik maddenin petrole dönüşmesi için 65-149°C arasında bir sıcaklığa maruz kalması gerektiğini göstermiştir (Şekil-2).

Karajenli şeyiller üzerinde yapılan deneyler, karajenin petrole dönüşmesinde basıncın etkili olmadığını göstermiştir. Van Tuyl ve Blac Kurn).

Petrol oluşumundan sonra basınç ve sıcaklıkla petrol bileşiminde ve ağırlığında (yoğunluk) değişiklikler olur. Petrolün niteliğindeki değişiklikler:

1. Petrolün gömülme derinliğine göre bileşimindeki değişiklikler artan basınç ve sıcaklık etkisiyledir.
2. Bölgesel metamorfizma ile petrol ağırlığında ve özelliğinde değişiklikler görülür. Burda da ısı ve basıncın etkisi olmalıdır.

Bakteri etkisi :

Bakteri yardımıyla mayalanmak (Fermantasyon) suretiyle her türlü organik maddenin bozuşmasını ve çürümelerini önleyerek metan gazının çıkmasına yol açar. Petrol hidrokarbonları bu suretle gelişmiş olabilir. Bir kısım bakteriler aerobik ve serbest oksijen isterler, bazıları ise anaerobik ortamlarda yaşarlar, serbest oksijenin varlığında yaşayamazlar. Organik maddenin hızlı çürümesi atmosfer temasında olur, yavaş çürüme veya çürümeme ise az oksijenli veya oksijensiz ortamlarda vuku bulmaktadır. Anaerobik bakteriler çökellerin diyajonozi esnasında ve gömülmeden çok sonrada önemli indirgeyici faktörlerdir. Petrol kuyularında, sülfat indirgeyici anaerobik bakterilerin varlığı, gömülmeden sonra indirgeyici ortamın varlığını gösterirler. Bakterilerin organik maddenin çürüme ürünlerinin petrole dönüşmesinde çeşitli katkıları olduğu sanılmaktadır. Bu yönde yapılmış Laboratuvar deneyleride mevcut olmakla beraber etkiye derecelerinin kuvveti yönünde bilgiler kesin değildir. Bazı araştırmacılar bakterilerin organik maddeleri tamamen petrole dönüştürdüğü görüşündedirler. Bazıları ise ilk organik maddeyi petrole benzetecek kadar hafif değişiklikler yaptığı kanısındadırlar. Bakteriler, bazı organik maddelerin oksijenini alırlar (dekarboksilasyon), azot kapsamını artırır (Amonifikasyon) ve kükürt'ü açığa çıkartarak H_2S in oluşmasını sağlarlar. Laboratuvarlarda bakterilerin organik maddeleri petrole dönüştürdüğü görülmüş isede bunu tabiatda izleme imkânı olmamıştır

Yeni incelemelerden çoğu Zo Bell ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bir gram dip çamurunda binlerce bakterinin varlığında belirlenmiştir. Bu günde bakterilerin petrollü formasyonlarda yaşadıkları kesindir. Ortamın tuzluluğu, 15.000 PSI lik basınç, 85°C ısı petrollü or-

tamda bakteri etkinliğine engel olmaz. Bakterilerin, organik maddenin kökeninde doğrudan doğruya payı vardır ve organik maddenin petrol hidrokarbonlarına dönüşmesinde yardımcı olurlar.

— Bakterilerin serbest bıraktığı karbonik asit ve organik asitler, karbonatları eriterek gözenekli ortamların oluşmasına neden olabilir. Bu ise petrolün kaçmasına neden teşkil eder.

— Bakterilerin çıkardığı CO₂ ağırlığı (viskosite) azaltmak suretiyle petrolün hareketine yardımcı olur.

— Yerli (İnsitu) bakterilerin oluşturduğu CO₂ bir iç gaz basıncı doğurur bu da petrolü iter.

— Bazı bakteriler katı yüzeylerin üzerinde gelişir ve bunlara “tig-mataktik” bakteri denir. Bazı bakterilerde yüzeyde etkin maddeler oluştururlar. Bu da petrolü katı yüzeylerden kurtarır.

Bazı koşullarda bakteriler çoğu hidrokarbonları oksitleyebilirler. Uzun zincirli alifatik ve parafinik bileşikler, aromatik ve naftenik bileşiklerden daha kolay oksitlenirler.

Radyoaktif Bombalama :

Yer yuvarlağında radyoaktif minerallerin yaygın bulunuşu, radyoaktif bombalama ile olan kimyasal tepkimelere ısı kaynağı olmaktan başka organik maddenin petrole dönüşmesinde radyoaktivitenin hizmet görebileceğine de işarettir. Organik maddenin petrole dönüşmesinde X ışınının rolü olduğuna karşı çıkmak hiç değilse laboratuvar deneylerinde hidrojen atomlarının tepkime sırasında parçalandıklarıdır. Bu jeolojik sürede azot ve hidrojen oranının yüksek olduğu ağır petrolerin meydana gelmesine neden olur.

Kataliz Tepkimesi :

Organik katalizcilere enzim denir. Petrolde bazı katalizciler bileşenler halindedir. Örnek; vanadyum, molipten ve nikel ham petrolün külünde olağandır ve hepside hidrokarbonların laboratuvarda yapılan sentezlerinde katalizci rolü oynarlar. Belkide bu maddeler deniz suyundan organizma tarafından alınmıştır. Kataliz etkinliğini işaret eden iki gözlem vardır.

- a. Ham petrolde olefinlerin genel olarak bulunmayışı
- b. Ham petrolde aromatiklerin (benzen) genel olarak bulunuşu.

Ham petrolde olefinlerin bulunmadıkları fakat bir zamanlar var olduğu ve ısıl parçalanma ile parafinlere dönüştüğü kabul edilmektedir.

Killer genel olarak bulunurlar ve hazne kayada katalizci olarak hizmet ederler. Denizel olarak maddelerde bulunmayan fakat hüyük asitte bulunan benzenler ise 80°C den aşağıda katalizci yardımı ile parafinlerden başlayarak gelişebilirler.

Ana kayanın gömülmesi esnasında kerojenin ısıl parçalanma yoluyla hidrokarbonların oluşumu olgunlaşma derecelerini gösterir. Şekilde daha önce verilmiştir (Şekil-2). Verilen diyagram hidrokarbonların nispi miktarı ve niteliklerini, örtü derinliğinin bir fonksiyonu olarak göstermektedir. Derinlik ölçüğü yalnız fikir vericidir. Köken organik maddeye ve jeotermal gradyana bağlıdır.

Yeni çökelmiş genç tortullarda az miktarda hidrokarbon mevcuttur. Biyokimyasal kökenli metan (bataklık gazı) ayrıcalığı dışında bir hidrokarbon doğrudan doğruya tortullardaki organizmalarla ilişkilidir.

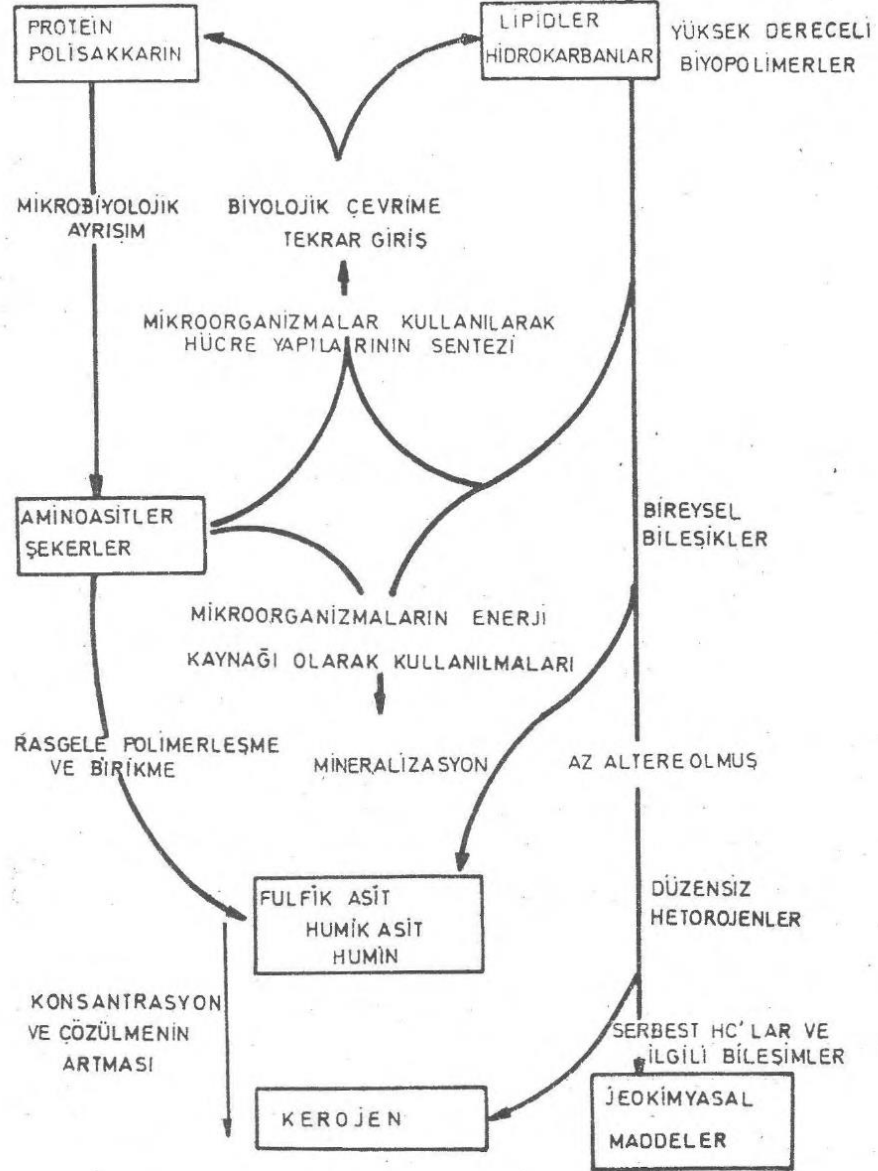
Tortullar örtüldüğünde veya artan ısıya maruz kaldıklarında hidrokarbon oluşmaya başlar (Phillipi, 1965; Tissot ve diğerleri, 1971) ve özellikle hafif hidrokarbon miktarı artar (Rogers ve Koons, 1972; Durand, Espitalie, 1973; Bailey ve diğerleri, 1973), tek karbon sayısı çoğunluğu azalır (Bray ve Evans, 1965). Oluşan ilk ürün ağır ve API değeri 20 civarında ağır petrolerdir. Olgunlaşma devam ettikçe ağır moleküller parçalanır ve daha hafif bileşenler oluşur. Bu gelişmeler olgunlaşma olarak nitelendirilir.

Daha derinlerde ısıl işlemler sadece metan gazının oluşumunu gerçekleştirir ve bu safhada ana kayaların yalnız kuru gaz potansiyeli vardır.

Yaklaşık olarak 149°C (300°F) sıcaklık ve 3500 m derinlikte organik metaformizma başlar (Staplin, 1969). Bu olay kaya metamorfizmasının yeşil şist fasiyesinin başlamasından 65°C daha öncedir. Kaya metamorfizmasına uğramış organik maddeye grafit dönüşür ve hidrokarbon potansiyeli yoktur.

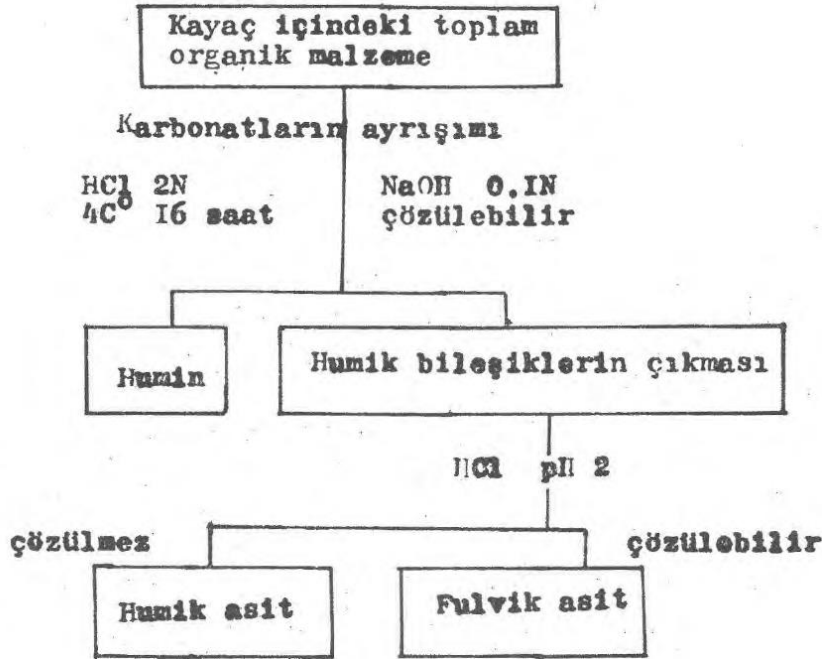
Görüldüğü gibi organik maddenin petrole dönüşümü karmaşık bir takım olayların vuku ile gerçekleşmektedir. Bu olayın gerçekleşmesinde ise daha önce sözünü ettiğimiz önemli faktörlerin rolü büyüktür.

Şekil-13, 14 ve 15 organik maddelerin çeşitli koşullar altında ve değişik faktörlerin etkisiyle nasıl ham petrole dönüştüğünü ve dönüşüm ürünlerini göstermektedir.



Şekil 13. Organik maddenin petrole dönüşümü ve kerojenin oluşumu

Şekil-15: Organik maddenin ısı ve derinlik koşullarında ve çeşitli faktörlerin etkisiyle gelişimini şematik olarak göstermektedir. Burdan artan derinlikle vitrinit yansımasının değişimi, organik maddeden türeyen ham petrolün olgunluk dereceleri ve değişik safhaları görülür.

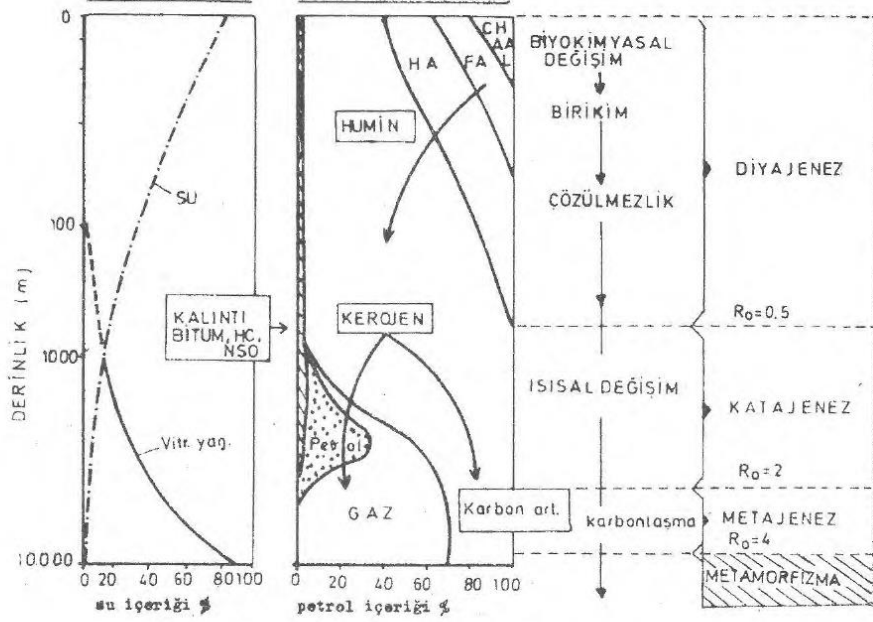


Şekil 14. Organik maddenin humik ve fulvik aside dönüşümü

Kerojen ve karbonlu materyallerin çıkış maddesi olarak alınmasıyla petrol kökeni :

Petrol kökeninin açıklanmasında değişik jeolojik faktörlerin dikkate alınması gerekir. Petroller Kambriyen sonu ile Tersiyer sonuna kadar tanınmaktadır. Kambriyenden başlamak suretiyle Devon'a kadar petrol için çıkış maddesi yalnız denizel organizmalar ve bilhassa fitoplanktonlar söz konusudur. Daha sonra artan bir ölçüde petrol ana kaya fasiyesine göre karasal bitki materyalleride katılmıştır.

Aktüel sedimanlarda petrol oluşumu için kesin bir delil yoktur. petrolün çıkış maddesi dikkate alındığında petrol oluşumu için minimum çökme derinliğinin 500 m. olması gerekmektedir. Bugün petrol oluşumları 7000-8000 m. derinliğe kadar ulaşır. Fakat bu derinliklerde yalnız gaz bulunmuştur. Dünyadaki tanınmış petrol yataklarında sıcaklık 150-160°C arasında bulunmaktadır. Hemen hemen dünyadaki petrol yataklarının hepsi sedimanter kayalar içindedir. Kum taşları % 60 ve karbonatlı kayaçlarda % 40 oranında rezervuar oluşturmaktadırlar. Petrol yataklarının büyük çoğunluktaki petrolün kaynağı ince taneli ve



Şekil 15. Organik maddenin evrimi ve petrol oluşumu

CH-karbonhidrat
 AA-aminoasit
 FA-fulvikasit
 HA-humikasit
 L- lipid

karbonca zengin anakayalar gösterilmektedir. Bugün için denizel, bataklık ve göl sedimanlarında petrol oluştuğu bilinmektedir. Hatta kömürlü damarların bulunduğu yerlerde bile ekonomik olmayan petrol oluşumları görülmüştür.

Yukarıda yansıtılan bu jeolojik koşullar ışığı altında aşağıdaki sonuçlara varabiliriz:

— Yersel jeotermal gradyana bağlı olarak petrol oluşumu için ana kayanın minimum 500-1000 m görülmesi ve ısının en azından 50-60°C yükselmesi lüzumu vardır.

— Petrol oluşumu için kaba olarak birkaç yüzyıl veya milyon sene geçmesi gerekir.

— Aktüel sedimanlardaki bitum ile petrol bileşimi kıyaslanırsa, aktüel bitumların petrole göre çok az hidrokarbon (% 3-12) atomları

ihativa etmektedir. Bitumların düşük derecede kaynayan aromalar ve asfalt ihtiva etmediği görülür.

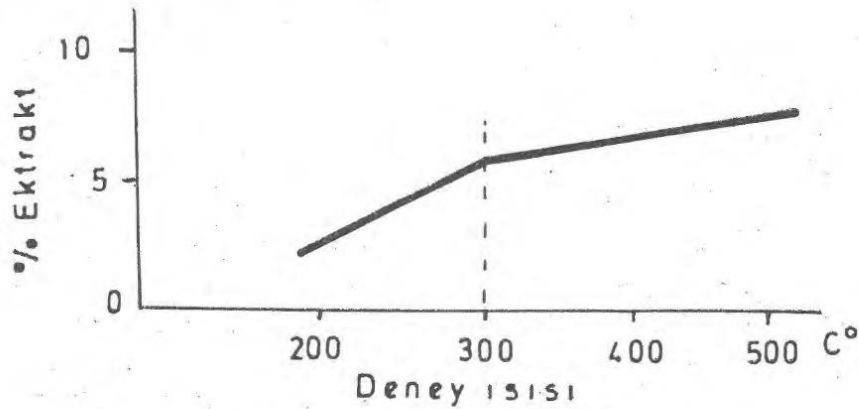
Jeolojik gözlemlere uygun olarak petrol oluşumu şu şekilde takdim edilebilir. Taze sedimanlarda ince dağılmış organik materyal, artan ağırlık ve derinlik ile diyajenetik değişikliklere uğrar. Artan ısı etkisi ile çözülmeyen organik maddeden çözünür bitum ve bununla beraber hidrokarbonlar ayrılır. Hidrojence zengin maddelerin ayrılması ile geride kalan çözülmeyen organik maddelerdeki aromalaşma derecesi gittikçe artar Metamorfizma veya kömürleşme yükselir.

Sedimanlardaki ince dağılmış organik maddeler petrol literatüründe umumiyetle kerojen olarak isimlendirilmiştir. Bu yüksek polimerli, organik çözeltilerde erimez ve yüksek ısılarda oksijen yokluğunda hidrokarbonlar üretir. Bundan dolayı petrolün önemli çıkış maddesi olarak görülür. Yapılan laboratuvar analizleri ile kerojenin büyük bir kısmının karbonlu materyal, organik ve bitkisel kökenli olduğu anlaşılmıştır.

Petrollerin kabaca farklı kökenli üç fraksiyondan oluştuğunu söyleyebiliriz. Bunlardan a) 350, b) 350-500, c) 500'den büyük molekül ağırlıklı olanlardır. Kerojen veya karbonlu maddelerdeki bozulma, kompleks bileşiklerden başlayarak metana doğru devam ederek sona erer.

Kerojenin ısısal parçalanması ile ilgili yapılan deneyler mevcuttur. Bu deneyler petrolü şistler üzerinde Almanya'da gerçekleştirilmiştir (Welte, 1965).

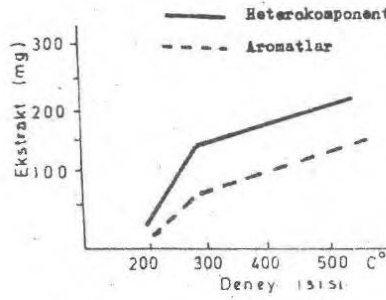
Eosen yaşlı petrolü şeyillerde yapılan bu deney sonuçları aşağıda özetlenmiştir (Şekil-16).



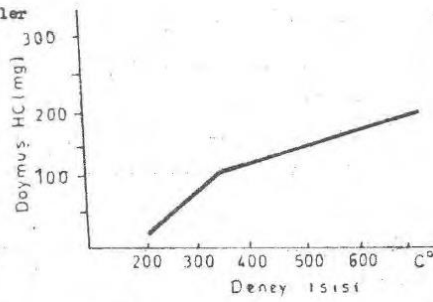
Şekil 16. Şeyillerde ısı ve ekstrakt ilişkisi

Görülebileceği gibi ısı artışıyla birlikte ekstrakt miktarında artmaktadır. Deneyde 300°C a kadar ekstrakt miktarı daha fazla, daha yüksek ısılarda ise bu yükseliş daha yavaş olarak devam etmektedir. Deneyde gözlenen diğer bir gelişme ise 350-410°C arasında gaz çıkışının daha yüksek olduğudur. Çözülen ekstrakt ile bu ekstrakt içinde bulunan hidrokarbon oranları da değişik sonuçlar vermektedir, Ekstrakt-Hidrokarbon oranı 20-30 arasında olduğu zaman ısı 200°C'ı göstermektedir. 300-350°C civarında bu oran 100-150 arasında, 350°C ın üstünde ise oran 180 civarına yükselmektedir.

Deney ısısına bağlı olarak elde edilen ekstraksiyonlardaki değişik hidrokarbonların (parafinler, aromalar ve heterokomponentler) miktarı Şekil 17 ve 18 de gösterilmiştir.



Şekil 17. Şeyillerde ısı ve ekstrakt ilişkisi



Şekil 18. Şeyillerde ısı ve hidrokarbon ilişkisi

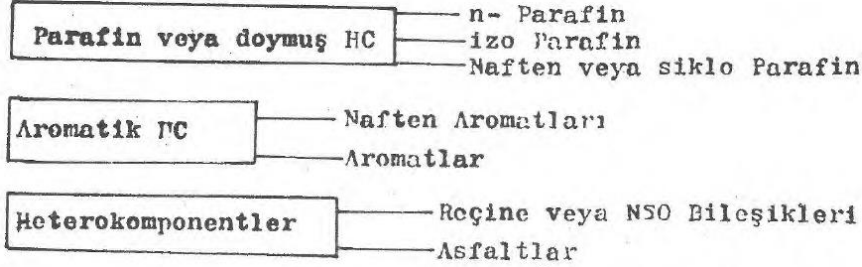
Şekil 17'de aromalar ve heterokomponentlerde 350°C a kadar kuvvetli bir artış göstermektedir. 350°C dan sonra da yine belirgin bir artış görülmektedir. 400°C den sonra heterokomponentlerin azaldığı da ileri sürülmektedir. Şekil 18'de görülen doymuş HC'larda 350°C'a kadar yine kuvvetli bir artış göstermektedir.

Bu deneylerle ayrıca heterokomponent, aromat ve parafin hidrokarbon miktarlarının deney ısısına bağlı olarak toplam ekstrakt miktarındaki durumları da açıklığa kavuşturulmuştur.

Deney sonucu aromaların hemen hemen sabit kaldığı, heterokomponentlerin ısı artışıyla azaldığı ve doymuş HC'larında arttığı belirlenmiştir (Şekil-19).

Bu deneyler petrollü şistlerdeki kerojenin ısıl parçalanmasıyla petrole dönüşümünü yansıtmaktadırlar.

B İ T U M E K S T R A K T İ



Şekil 19. Bitum Ekstraktının sütun kromatografisiyle ayrılması

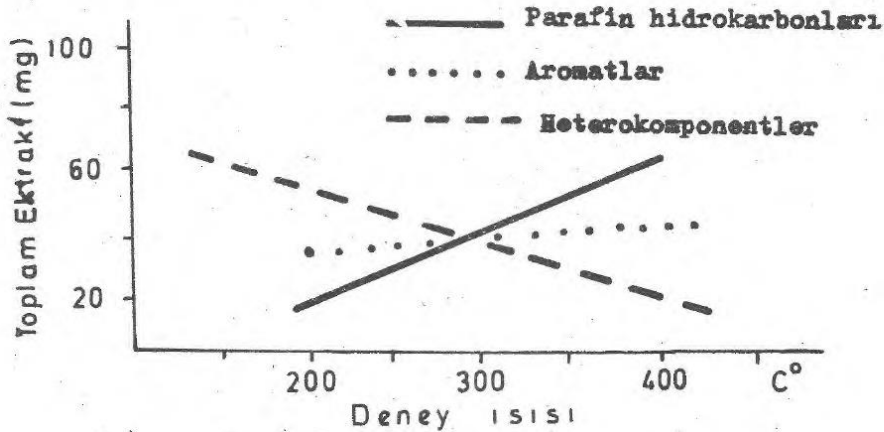
Deney sonuçlarını şöyle özetleyebiliriz.

1. Suni olarak organik maddenin ısısal parçalanmasıyla meydana gelen değişiklikler tabiattaki derine gömülme ve zaman faktörüyle oluşumuna büyük bir benzerlik gösterir.

2. Kerojenden ısısal parçalanma ile çözülebilir sınırlı miktarda organik madde elde edilebilir. Genellikle HC'ların büyük bir kısmı 300-350°C arasında elde edilmektedir. Bu ısının üstündeki veriler önemsiz görülmektedir. 300-350°C arasındaki ekstrak HC oranı 20-30 arasındadır. Bu da HC'ların en yüksek değerini gösterir. Bu analizler petrol ana kaya anlamı veya belirlenmesi için çok önemlidir.

3. Petrollerin ve sedimanların jenetik sınıflamalarında doymuş HC ların kullanılması aromatlardan daha uygun olur.

Görüldüğü gibi bitum ekstraktı sütun kromatografisiyle ayrılabilir (Şekil-20).



Şekil 20. Ekstraksiyondaki hidrokarbonların ilişkileri