

Petrolün Teşekkülü ve Ana Sübstans» (*)

Yazan: Mahmut R. MUTUK

III. PETROLÜN NEBATÎ ORGANİZM- DEN TEŞEKKÜLÜ NAZARİYESİ:

Şimdi petrolün nebat bakiyelerinden teşekkülü hakkında en yeni Etüdlerin neticelerini birer birer mütalea edeceğiz.

Hackford, ötedenberi, «Alg» lerin kimyevî bir tahavvülü ile petrol ve Bitüm vermeleri imkânını tetkik etmiştir. Burada bahis mevzuu: «Alg» ve şekerlerin «hidrolytik» bir tahallül reaksiyonudur; bunun neticesi sulp tahallül mahsulleri ve petrol yağları elde edilir ki, bu tabîi petrolün ihtiva ettiği substanslarla mukayese edilebilir. Bundan başka, petrol ve «Alg» lerin anorganik mürekkebatı da birbirleriyle mukayese edilmiştir.

E. Berl ise sellulos'u hidrojenasyon ile müterafık harurî bir tahallüle tâbi tutarak tabîi petrole çok benzeyen yağlar elde etmiştir.

A. Tteib, petrollarda, asfalt ve Bitumlarda «Chlorophyl» in tahallül mahsulleriyle az miktarda «Hümin» in bulunduğunu ispat etmiştir.

Bu saydığımız etüdlere, nebat bakiyelerinin petrol teşekkülünde dahil bulunduğunu nebatî maddelerin ve bilhassa Karbon hidratların petrole tahavvülü ihtimalini ispat etmek gayesini takip ederler.

Hackford 12. 1. 1932 de petrol mühendislerinin Londradaki içtimasında, etüdlerinin neticesini şu suretle bildirmiştir:

*) M. T. A. No. 4/21—1940 sayısında yazılan makalenin sonu.

1) Petrol yağları ve bitümler «Alg» lerin aşağı sühunette, daimî bir «hydrolys» inden teşekkül ederler.

2) Petrol yağı ve bitümler, asid-idroliz vasıtasile «Alg» lerin tahallül mahsullerinden (meselâ şekerden ve Ester-kükürt asidinin kalsiyum emlâhından) teşekkül ederler.

3) (Alg) lerden, asid-hydrolys vasıtasile bir Bitlim teşekkül eder: Algarit.

Algarit, hususiyeti itibarile tabîi Bitumlardan «Mckitrit» e benzer.

4) Şekerden «asid-hydrolys» vasıtasile Algaros teşekkül eder. Bu «Algarit» in saf halidir.

5) «Alg» lerden «kalevi hydrolys» vasıtasile petrol yağı ve bitüm teşekkül etmez.

6) Bazı petrol yağları ve bitümler, Alglerin aynı metal emlâhını ihtiva ederler.

7) Tabîi petrol yağları, bazı hallerde «Alg» lerin tahallül mahsullerini ihtiva ederler. Fakat Hackford'un bu izahı, içtimada bulunan azalara tezinin doğru olduğu hakkında tam bir kanaat verememiştir.

«Hackford» un vardığı neticeler, bilhassa azadan «Mc. Connel Sanders» tarafından şu surette tenkide maruz kalmıştır:

1) Aynı metodlarla çalıştığı halde başka neticeler elde eden Tollen ile Kylin'in etüdlere nazarı itibara alınmadığı.

2) «Element» ların keyfi tahlillerinin kanaat verici bir mahiyette olmadığı.

3) Bâzı «Alg» lerin yağları (Şahm) ihtiva ettiği.

4) Hackford'un elde ettiği petrol yağlarının «karakteristik» hallerinin iyice tesbit edilmediği.

Hakikaten «Hackford» un etüdlünün «A. Treib» ın da buna tahsis ettiği bir yazıda iyice tebarüz ettirdiği gibi, birçok zayıf tarafları vardır. Meselâ birçok petrol mahsullerinin «unsurî» tahlilleri ve bunların fizikî hususiyetleri ya hiç tesbit edilmiş veya pek noksan bırakılmıştır.

Sonra «şeker» in mevcudiyetini ispat etmek için biricik «Argument» olarak «Fehling» mahlûlüne karşı irca kabiliyetini ve «Phenyl hidrazin» ile olan teamülü ileriye sürüyor ki, böyle kompleks bir mahlutta bu reaksiyonlar, şumulü bu kadar geniş bir bulusu kâfi derecede tevsik edilemek için pek umumî bir mahiyette kalırlar.

Aynı zamanda serbest sülfürik asidin bu kadar vâsi bir surette yayıldığı da üzerinde durulacak bir meseledir. Malûmdur ki, burada serbest sülfürik asid mevcudiyetini, kükürt mürrekbatının kendi kendine tahammuz hâdisesine medyundur.

Tabiatte mümkün olduğu gibi; bu kadar basit bir usul ile «Alg» lerden petrol teşekkülü iddiası, ve ortaya atılan argument'ler şimdilik bundan sonraki tetkikler için iyi bir teşvik olabilmekten başka bir kat'iyet arzetmezler. (Treib)

E. Berl'in etüdleri:

E. Berl ve A. Schmidt vaktile yaptıkları tecrübelerle «Cellulos» dan taşkömürü meydana getirmeğe uğraşmışlardı. Su ve çok hafif Alkali ile 350 derece teshin neticesinde taşkömürüne benzeyen bir madde elde etmişlerdi; bu maddenin daha ziyade harurî bir muameleye tâbi tutulmasile ta-

biî taşkömürlerine daha çok benzeyen bir hal aldığı görülmüştür.

Alkali miktarının fazlalaştırılmasile git-tikçe yumuşıyan ve daha kolayca münhal Bitüm maddeleri teşkili mümkün olmuştur. Burada mühim olan alkali miktarının fazlalığı değil, «Cellulos» a olan nisbetidir.

Burada «natrium hydroxys», kullanılabil-diği gibi, kalsium karbonat ve Dolomit de kullanılabilir. Bu muamele neticesinde elde edilen plâstik kitleye «protoprodukt» denilmiştir. Bu, yüksek hararet, en fazla nisbette alkali ve uzun bir müddet teshin neticesi yağlı bir mahsul olarak elde edilmiştir. Bu «Protoprodukt» u «hydrogeni-sation» a tâbi tutan Berl ile H. Bibesheimer; terkibi itibarile ham petrole çok benzeyen bir yağ elde etmişlerdir. Bu mahsulden hafif ve ağır yağ taktir edilebilir. Bu yağ yüksek reaksiyon sühnetinde daha meşbu bir karakter alır.

200 gr. sellulozdan: 57,5 gr. ara mahsulü elde edilmiştir. Bunun, %2.49 unun kül olduğu nazarı itibara alındığı takdirde, %80,5 C ve %90 ı de H dir.

«Protoprodukt» hidrojenasyona tâbi tutularak görünüşü ye kokusu itibarile tabiî petrole benzeyen bir mahsul elde edilmiştir. Bunun kimyevî terkibi ve fizikî hususiyetleri de tabiî petrolunkine muvazi gider.

Teamülün gidişi: 200 g. Protoprodukt; 10 g. Ferrum Reductum, 4 g. Jod; 80 Atmosfer hidrojen başlangıç tazyiki altında 420-440 derecede 10 saat teshin edilmiştir; teamülün sonunda tazyik 58 Atmosfere indirilir. Elde edilen «verim»:

Gaz	Su	Acetonda münhal kısım	Yağ ve Extrakt
11.35%	13.5%	0.5%	71,0%
Bunun 8% i"Extrakt" 63% ü yağdır.			

«Naphten», aromatik ve Olefinleri ihtiva eden bu yağların optik faaliyetleri gayet azdır. Terkipleri C_2H_{50} dir. Taktirden kalan artık tabii asfaltlara tamamile benzer; bunun elementer tahlili de, tabii asfaltların ihtiva ettikleri S ve N istisna edilirse, asfaltlarınkine yakın bir netice verir.

Bnrada irca (redüksiyon) unsurî hidrojen ile metal halinde demir ve jod katalizör olarak kullanılmak suretile olmuştur; reaksiyon süratini arttırmak için nisbeten fazla sühunetle çalışılmıştır. Haddi zatında, tabii petrolerin teşekkülünde redüksiyon vasıtası, 2 kıymetli demir emlâhile, kükürt mürekkebatıdır. Petrol sahalarında bunlardan çok defalar büyük miktarda bulunmuştur. Bunlar da esas itibarile $FeCO_3$, FeO ve FeS 'dir.

Bu maddelerin hakikaten redüksiyon tesiri yaptıkları tecrübelerle de ispat edilmiştir.

Su muvacehesinde ve yüksek sühunette kimyevî tahavvül aşağıdaki muadelelerde gösterildiği gibi olur:

1. $Fe(OH)_2 + H_2O = Fe(OH)_3 + \frac{1}{2} H_2$
2. $FeCO_3 + H_2O = CO_2 + Fe(OH)_2$ daha sonra (1) de olduğu gibi.
3. $FeS + H_2O = FeO + H_2S$; $FeO + 2H_2O = Fe(OH)_3 + \frac{1}{2} H_2$
4. $H_2S = H_2 + S$

Siderit ($FeCO_3$) su ile ısıtılırsa, 350 dereceden yukarıda çok miktarda serbest H elde edilir; aynı zamanda 2 kıymetli demir kısmen 3 kıymetli bir hale geçer. (FeS) i su ile ısıtırsak H_2S teşekkül eder ki, kuvvetli redüksiyon tesiri yapar (mürcidir); bu da petrol gazlarında bulunur.

Mc Kenzie Taylor, 1928 de nebat maddelerinin Türb, Lignit ve taşkömürüne tahavvülü esnasında; bu kömür yataklarına örtü vazifesini gören rusbî tabakaların,

bu kimyevî tahavvüle bizzat iştirak ettiklerini bilhassa kabul etmiştir.

Berl ve arkadaşları, tecrübeleri neticesinde aynı fikirde bulunmuşlardır.

«Cellulos» e nisbetle fazla alkali tesirile yalnız münhal Bitüm maddeleri, teşekkül edip, kafiye sulp kömür bakiyesi teşekkül etmemiştir.

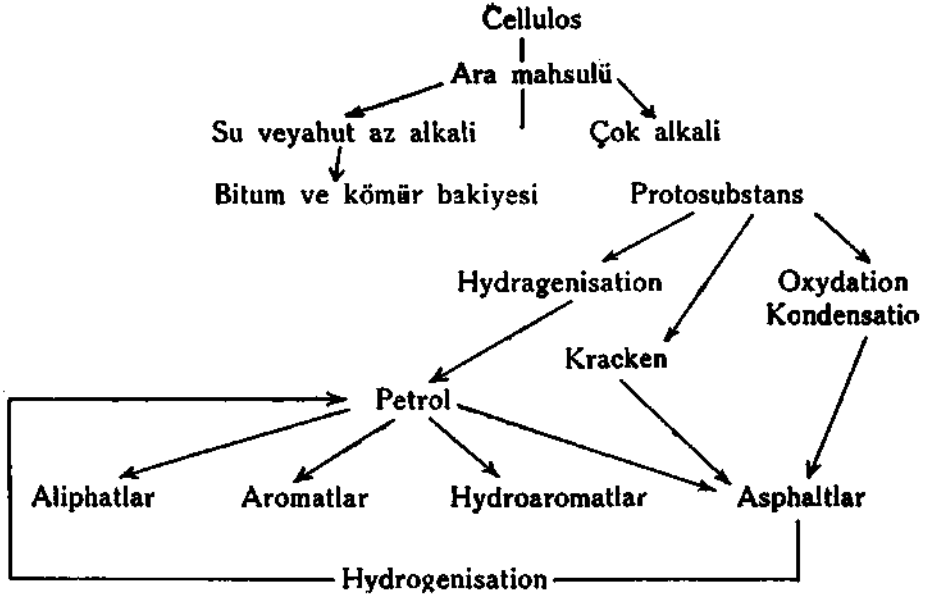
Bu «protoprodukt» e oksijen tesir ettirildiği takdirde asfalt = maddeleri teşekkül eder. Tabii idrojenasyon veyahut tabii «Krackung» neticesinde ise petrol teşekkülüne kadar varır.

Alkali reaksiyonu, «Taylor» a göre, NaCl mahlûlünün (deniz suyu), Permutit tesirini yapan dağ örtüsü ile yaptığı alkali mübadelesi suretile oluyor. Kalzium-aluminium-silikat + NaCl Natrium-Aluminium-silikat.

Daha büyük bir ihtimalle; alkali reaksiyonu, örtü vazifesini yapan tabakalardaki Kalker ve Dolomitler tesirile oluyor.

Berl'e göre petrolün teşekkülü bu örtü tabakalarının, yüksek sühunetin hâkim olduğu, derinliklere çökmesiyle oluyor. Eğer burada esas itibarile «Krackurig» (Büyük moleküllerin parçalanması) hâdisesi oluyorsa, bunun neticesi bakiye olarak asfaltlar teşekkül ediyor ki, bunlar vâsıl olunamıyacak derinliklerde kalıyor, bizce malûm asfaltlar bu örtü tabakalarının tekrar yükselmesi ve erosion tesirile aşınması neticesi tekrar meydana çıkabilenlerdir; aynı zamanda bu asfaltlar havadaki oksijenin, «protoprodukt» e tesiri ile doğrudan doğruya da teşekkül ederler. «Hydrogenisation» hâdisesi ise FeS ve $FeCO_3$ tesirile olabilir.

Birçok petrolerin optik aktiviteye malik olmaları hassası ise, Berl'e göre tabii iyi şartlar altında, tahavvül mahsullerinde



«Cellulos» un «asymetre» (gayri mütenazır) halinin muhafaza edilmiş olmasına izah ediliyor.

Syntetik yağların optik aktivitesinin az olmasının sebebi ise, model tecrübelerinde zorlu şartlar altında «Cellulos» daki «asymetrik» halin bozulmasıdır.

Berl'e göre Cellulos'dan karbonlu hidrojenlerin teşekkülü, petrol teşekkülü için yegâne yol da değildir, Berl, ham maddede mevcut hayvani ve nebatî yağ ve Albumin maddelerile reçina ve mumlarında petrol teşekkülünde tesiri olabileceğini kabul ediyor. Ve muhtelif menşeli petrolerin birbirinden bariz ayrılıklarını da Berl, ham maddelerinin birbirinden farklı olmasında görüyor.

Bitüm ve petrollarda Hamin ve «Chlorophyll» müştaklarına gelince: Petrollerle bitümlü şist ve asfalt ekstraktları Spektroskopik muayeneye tâbi tutuldukları zaman, gayet bariz olarak kırmızı ve yeşil imtisas tayfları görülür. Bu tayfların «Chlorophyll» ve Hâmin'in müştaklarından

olan «Porphyrin» in kompleks metal emlâhından ileri geldiği zannedilmektedir.

Hâmin'in kimyevî «Konstitution» u H. Fischer'in etüdüleri neticesi tamamen anlaşılmiş ve sentetik olarak da istihsal edilmiştir.

Porphyrin kimyasının; üzerinde iyi çalışılmış metodlarla; prophyrinin «Chlorophyll» ve Hamin müştaklarından olarak, petrol bitümlü şist ve asfaltlarda bulunduğu kat'î olarak ispat edilmiştir.

Yapılan bütün tecrübelerde 4 cins (Porphyrin) yalnız veya beraber olarak müs-pet bir surette elde edilmiştir.

1. Desoxophyllerythro - Atioporphyrin
2. Desoxophyllerythrin
- (Chlorophyll müştakları)
3. Mesoâtioporphyrin } (Hamin
4. Mesoporphyrin } müştakları)

Kompleks metal olarak da gerek beraber ve gerek ayrı ayrı vanadin ve demir bulunmuştur. Petrol külünde vanadinin mevcudiyeti eskidenberi malûmdur. Bunun sebe-

bi de vanadinin porphyrin ile beraber gayet (müstekar) stabil olarak kompleks mürekkebat teşkil etmek kabiliyetinde olmasıdır.

Her ne kadar magnesiun da bu gibi kompleksler teşkil ediyorsa da, az müstekar (bilhassa hamızlara karşı) olduğundan yerini vanadin ve demire terketmek mecburiyetinde kalır. Hâmin'deki demirin de yerini vanadine terketmesi imkân dahilinde ise de, bu nokta daha ispat edilememiştir.

Yalnız Pensylvanya - garbî - Virgina ve Galiçya'ya ait 6 petrolde menfi netice alınmıştır. (Bunlar açık renkte petroler olup, hattâ 3 tanesi tamamen renksizdir.)

Asfaltlarda hiçbir menfi netice çıkmamıştır.

Buna mukabil bitümlü şistlerde ve bilhassa bunların organik maddesi az ve yaşı eski olanlarında (meselâ, Bornholm Graptolit şistlerinde, Kanada'nın Dictyonema şistlerinde ki, ikisi de Kambrium devrine aittir). Menfi neticeler elde edilmiştir.

Dikkate değer bir nokta varsa, o da çok az porphyrini havi numunelerde hiç hamızı porphyrin bulunmamasıdır. Bundan dolayı bu hal hayvani maddelerin ekseriyeti teşkil ettiği yolunda tefsir edilmemelidir. Çünkü «Desoxophyllerythro-Atioporphyrin» kompleks'i Mesoâtioporphyrin kompleks'inden daha ziyade imtisas edilebildiği tecrübe ile sabit olmuştur. Hamızı porphyrinle beklenildiği gibi, daha fazla masdedildiği için iptidada mevcut da olsa «Migration» esnasında alıkonulmuşlardır.

Muhtelif menşeli ve muhtelif jeolojik yaştaki maddeler içinde bulunan porphyrinlerin aynı cinsten oluşu; petrol ve bitümlerle neticelenen organik sübstanların kimyevî tahallülünün, daima aynı safahatı geçirmiş olması lâzımgeldiğini gösterir.

Petrol, ve bitümlerde bulunduğu ispat edilen porphyrin miktarının tahallülü bunların menşe maddelerinin muhtelif oluşundan veya geçirdikleri kimyevî tahallül safahatının ayrıldığından değil, hiç şüphesiz bunların göçme (migration) esnasında kısmî bir imtiasa maruz kalmış olmalarındandır.

Burada ehemmiyetli olan, bilhassa koyu renkli, lüzucî ve asfaltça zengin petrolerin, açık renktekilerinden daha fazla porphyrini ihtiva etmiş olmalarıdır.

Petrolerde «Chlorophyll» müstaklarının bulunması hakikati; havada kısmî bir çürüme (Vermoderung) hâdisesi vaki olmadığını ispat eder. Aksi takdirde «Chlorophyll» in tahallül ile mahvolması lâzımgelirdi.

(Turblarda şimdiye kadar «Chlorophyll Porphyrin» i ispat edilememiştir.)

Bu şartlar ise yalnız su altında olabilir ki, bu da; ötedenberi müdafaa edilen «petrol menşei» nin deniz ve tatlı su gölleri organizmi olduğu hakkındaki noktai nazarı bir defa daha tayit etmiş oluyor.

IV — Archangelski ve diğer Rus jeologlarının, petrolün ana sübstanı hakkındaki mütaleaları:

Dora Wolansky (Bochum), Karadeniz tesekkülâtmdan. bahsederken bilhassa Rus jeologlarından «Archangelski» nin Şimalî Kafkasya (Grozny havzası) petrol teşekkülâtı hakkındaki tetkikatının, neticeleri üzerinde ehemmiyetle durmuştur.

«Archangelski» nin tetkikatına göre, Karadenizin «Rezent» teressubatı ile, Grozny havzasının petrol veren «Tertiâr» tabakaları arasında, gerek «Fauna» ve gerek tabakaların kimyevî terkip ve petrografik hususiyetleri bakımından mühim bir uygunluk vardır. Sözü geçen petrol «Primâr» yataklarda bulunduğu için; bunun

teşekkülünü Archangelski «Rezent» lerden başlayarak, geriye doğru, Tertiäre kadar takip edebilmiştir. Buna göre petrolün ana sübstansı deniz plankton ve «Nekton» udur ki, bunlar tamamile muayyen şartlar altında teressüp ederek tahavvül ve istihaleye maruz kalmışlardır. Gerek Karadenizde ve gerek Grozny havzasında, bulunan materiyale göre, petrolün ana sübstansı olarak başka organik madde bahis mevzuu değildir; başka sübstanslar mevcut da olsa, bunlardan muhakkak petrol teşekkül etmesi icap etmez; nebat bakiyelerinin fazlaca iştirak ettiği bir yığıntıda kömür ve tahallül mahsulü olarak diğer maddeler, meselâ mum ve «Polybitumina» teşekkül eder.

Bizzat planktonik bir sübstansın tahallülü daima muhakkak petrol teşekkülüne kaçlar gitmez; birçok defalar alelade sapropelit teşekkül eder. Burada en mühim faktör; plankton'un tamamile «Anaerob» ve H_2S ile zehirlenmiş bir vasatta yataklanması ve ancak «oxygen» siz yaşayabilen bakterilerin faaliyetidir.

Karadenizin dibinde bu şartlar yerini bulmuştur; ve petrol teşekkülü burada başlar; ve şöyle devam eder:

Kireç balçığı, Diatomeen ve Sapropel balçığı gibi; «Benthos» dan tamamile ari ve yalnız nektonik ve planktonik formlar arzeden «Sediment» ler sedimentasyon teknesi (havzası) içinde yataklandıktan sonra, ilk tahallül, gazlar ve H_2S ile zehirlenmiş deniz suyunda mevcut, pyrit gibi, ve demir «oxydhydratı»; Silisilium asidi gibi «Katalysator» lar tesirile (denitrification ve desulfuration) bakterilerinin faaliyetleri neticesinde fazla miktarda H_2S ; N; NH_3 ; ve H meydana gelir. Bundan sonra organik sübstansın petrol tipindeki karbonlu hidrojenlerin teşekkülüne kadar devam eden tahavvül ve istihalesi; T. L.

Ginsburg - Karagitschewa'nın en yeni tetkikleri neticesinde (1933) mevcudiyeti tesbit edilen bir nevi bakteri formları tesirile olur. Aynı «Autör»; Apşeron yarımadasının (Baku) sondaj sahasındaki petrol yataklarında (1924) bugün dahi yaşayan bakterilerden bir Flora tesbit etmiştir ki, bunlar denitrifié ve desulfuré «formlar» arzedip, albuminleri tahallüle maruz kılarlar; tahminen aynı zamanda. E. S. Bastin; İllinoi ve Kansa petrol sahalarında aynı keşfi yapmıştır. Bu bakteriler, sühnet tesirine karşı oldukça mukavim olup, +75 dereceye kadar hayatî faaliyetlerin muhafaza ederler; aynı zamanda bu bakteriler tuz kesafetinin tahavvülüne karşı da hassas değildirlir.

Naphtalan; Grozny, ve Neftogorsk petrol sahalarındaki tetkikat bu «Mikroflora» nin geniş bir surette yayıldığını göstermiştir. Bunların en mühimmi çubuk şeklindekiler olup (Trommel Stâbchen); bunlar anaerob şartlar altında, albumin maddelerini, karbon hidratları, tayyar asitleri tahallüle uğrattırlar. Methan, hidrojen gibi yanıcı gazları husule getirirler; ve aynı zamanda da yağları (Şahm) parçalarlar.

Yukarıda bahsettiğimiz bütün «Biochemik» hâdiseler, «Archangelski» nin petrolün biochemik bir teşekkül neticesi meydana geldiği hakkındaki mütalealarını kuvvetlendirmiş oluyor.

Petrol ile kerogen arasındaki münasebete gelince, Arhangelski bunların birbirine muvazi olarak teşekkül ettiği fikrini ileri sürüyor. Filhakika Grozny havzasındaki tetkikat göstermiştir ki; içinde petrol taşıyan killi ve kalkerli «bituminös» tabakalar petrolce zengin olduğu nisbette fazla «Kerogen» ihtiva ederler: Regional olarak petrol miktarı tahavvül ettikçe, «polybitumina» da tahavvül eder.

Petrolün bulunduğu «Horizont» larda organik karbon bakiyesinin miktarı $1 m^3$

taşıta 40 kg. C yi geçer; bazan petrolce çok zengin sahalarda bu miktar (350) kilogra-ma kadar çıkar.

Bir Horizont'da kerogen mevcut olur ve petrole tesadüf edilmez ise, petrolün yerini değiştirdiğini (migration) kabul etmek lâzımdır.

Arhangelski'ye göre kum taşları hazine taşları olup, ana taşı değildir.

Bir taraftan kum taşları (Gre) o kadar az kerogeni ihtiva ederler ki, (%0,1 - 0,4) i aşmaz.

Bu tabakalar içinde bulunan petrole nisbetle hiçbir- mukayese kabul etmez; diğer taraftan bu taşlar öyle şartlar altında tabakalanmışlardır ki, bunlarda petrol teşekkül etmek ihtimali yoktur.

Büyük miktarda olarak kum taşları, hava geçiren, daima hareketlere maruz kalan sahil yakını Regionlarda teressüp ederler ki; buralarda zarurî olan anaeroob şeraitin ve bakteriler «Mikroflora» ın bulunması mümkün değildir.

Her ne kadar; bu şartlar müstesna olarak suları sakın sarp sahillerde mevcut ise de bu hal ancak mevziî bir hâdise olarak kabul edilebilir.

Petrolün teşekkülü hakkındaki diğer nazariyeleri ve bilhassa, Engler - Höfer'in yağ nazariyesini karşılayabilmek için, Arhangelski; Karadenizin derinliklerindeki balçıkların maruz kaldığı ilk tahavvül ve istihale hâdisesinin seyrini tesbit ve bunları, petrol sahalarındaki tabakalardan aldığı numunelerle mukayese etmek için bir çok tahliller yapmıştır. Bunlardan elde ettiği en mühim netice: C/N nisbetidir; burada bilhassa azot miktarının azalıp, çoğalmasına ehemmiyet verilmiştir ki, bu hal Engier'in istihraç ettiği en mühim faktörü teşkil eder.

Rezeni planktonlarında, Brandt'in tesbit ettiğine göre, C/N nisbeti 6,1 -13,4 arasındadır.

Baikal - Aral ve Ladoga göllerindeki planktonik sedimentlerden alınan netice de C/N nisbeti 6,7 - 10,6 dır ki, aşağı yukarı aynı demektir. Buna mukabil Karadenizin derin teşekkülâtından alınan numunelerin gösterdiği C/N nisbeti 6-8 dir; yalnız sahil ile yakın teşekkülâtta yani, «Mytilus ve Phaseolin» balçıklarında C/N=4 dür ki, saf plankton teşekküllerine nisbeten daha alçaktır.

Rezent teşekküllerinin tetkiki bize C/N nisbetinin alçak ve bundan da azot miktarının yüksek olduğunu gösterir.

Bu buluşu jeolojik devirlerin bitüminös tabakalarile mukayese edersek, ki bunlar uzun zamanlar tahallül ve istihaleye maruz kalmışlardır, başka bir netice elde ederiz.

Stremme, Rüger ve Müller'in tetkikatı Devon teşekkülâtının bitüminös Dictyone-ma şistlerinden «Randegg» in Miocân kal-kelerine kadar C/N nisbeti 16-40 arasında olduğunu göstermiştir. (Müstesna olarak Estland Kuckersitinde C/N = 387 ve Reutlingen Posidonien şistlerinde C/N = 68 dir.)

Bütün bu hallerde C/N nisbeti yüksek, yani azot miktarı Rezentlere nisbetle azdır.

Grozny havzası petrol tabakalarında C/N nisbeti 22,82 ye kadar çıkar. Bu noktanın tesbiti çok mühimdir; çünkü «orta Sarmat» dan daha yaşlı tabakalarda C/N nisbeti yüksek, ve Azot miktarı oldukça aşağıdır. «Orta Sarmat» tan itibaren yukarıya doğru en genç tabakalara kadar C/N nisbetinin birdenbire oldukça düştüğünü, yani Azot miktarının fazlalaştığını görürüz; halbuki bahis mevzuu olan bütün bu tabakaların terkihi aynıdır.

Bundan çıkan netice: Petrol teşekkül eden tabakalardaki organik sübstansın tahallül ve istihalesi iki «Phase» de oluyor.

Birinci «Phase» da sedimentation'dan sonra azot mükrebatı karbonun zararına çoğalıyor; ikinci «Phase» da ise teressübatın yaşı ilerledikçe, polybitumina normal C/N nisbetini alıncıya kadar azot miktarı yavaş yavaş azalıyor. Yağların miktarının da birinci «Phase» da azaldığını görüyoruz ki bu müşahedeler Archangelski'yi, Engler'inkine tam zıt bir kanaate sevketmiştir.

Grozny havzasının petrol taşıyan tabakaları (Spiralis ve Spaniodontella tabakaları); daha birinci «Stadium» da veyahut ikinciye geçmek üzere bulunuyorlar. Çünkü bunlarda azot miktarı oldukça yüksektir; bundan da petrol teşekkülünün birinci «Phase» da başladığı ve bununla beraber birçok lâbil, azotça zengin «Polybitumina»nın ve aynı zamanda, veyahut biraz evvel Methan gazının da teşekkül ettiği anlaşılır. (Kertsch) boğazında derin deniz teşekkülâtından Methan gazı intişarım misal olarak gösterebiliriz.

Petrolün ana sübstanı meselesinde Kalitzki'nin mütalealarını izah etmeden geçmeyi muvafık görmüyorum. Yalnız Kalitzki, tezini Arhangelski'nin yaptığı gibi, Rezent ve Fossil petrol yataklarına ait petrografik «determination» ve kimyevî tahlillerle tebellür ettirmemiştir. Kalitzki, petrolün ana sübstanını; deniz kıyılarında ve tuzlu su havzalarında yetişen bir nevi deniz otlarında (Seegrasvegetation) görüyor. Bunlardan «Hydrocharitaceae» ve potamogetonaceae ailesini ve bilhassa «Zostera» lan mes'ul tutuyor. Kalitzki, cenubî Rus petrollerinin primâr yataklarda bulunduğunu kabul ediyor.

Nasıl ki burada petrol umumiyetle kum taşları içinde bulunuyorsa, bu deniz nebatları da, tercihan sahil boyunca uzanan kumsalda tutunup yetişirler.

Taşlık sahillerde bu nebatlar, kökleriyle tutunamadığı için yetişmezler; balçıklı

yerlerde, dalgaların tesirile sökülüp atıldığı için, bunları göremiyoruz.

Bu nebatların en çok yetiştiği ve çoğaldığı yerler, dalgalara karşı mahfuz sahillerdir. Meselâ: Hazer denizinde Apşeron yarımadası (Baku) havalisi ve Karadeniz teknesi.

Yalnız bu nebatların yerlerinden sökülen ve telef olanları, su cereyanları vasıtasile havzanın dahilî kısımlarına kadar gidip killi yığınlar içinde de tabakalanırlar.

Bu nebat bakiyelerinden, ki zamanla bunlar büyük yığınlar teşkil ederler; Kalitzki, petrol teşekkül ettiğini ileri sürüyorsa da, tahallül ve istihalesinin ne suretle olduğunu izah etmiyor.

Kalitzki'ye göre, petrol, bu nebatların yetiştiği kumlu tabakaların içinde kalıyor.

Petrolü havi kumlarla, petrolden ari killerin biribirini takip etmesini de, Kalitzki, killi yerlerde bu deniz nebatlarının neşvünema bulmaması ve binnetice, killerin ana sübstanstan ari olmasile izah ediyor.

Nebat sübstanlarının tahallülü ve istihalesi «Autör» a göre gayet yavaş oluyor. Meselâ şimdye kadar primâr postplocân yataklarına rastlanmamıştır, bundan başka son tahallül ve istihale mahsulleri de aynı cinsten değildir; «Sedimentation» un cinsine göre «Zosterit» petrol veyahut gaz teşekkül eder.

Bunlardan Zosterit, bahis mevzuu nebatların tahallül ve tahavvülü esnasında daha uzun zaman oksijen tesirinde kalmasile teşekkül ediyor.

«Zosterit» lere büyük miktarda olarak Apschron yarımadasının cenup kısımlarında rastlanır. Kum içinde yataklanarak havasız bir tahallül ve istihaleye maruz kalan bu deniz nebatı bakiyelerinden ise bildiğimiz «petrol» teşekkül ediyor. Bunlar ölen ve deniz teknesi dahiline doğru çere-

yanlarla sürüklenerek killer içinde yataklanan nebatlarda gazların ana sübstan-sını teşkil ediyorlar, ki bunlar sonradan denizaltı balçık indifalarına sebep olurlar.

Bunun içindir ki, gazlar umumiyetle havza kenarından itibaren, petrole nisbetle daha içerilerde meydana çıkarılmıştır.

Tschorkat - Horizonu buna bir misal olarak gösterilebilir. Burada Grozny ve Al-dinsk sahasının petrolü havza kenarına, aynı yaştan olan «Stawropol» gazından daha yakındır.

Kalitzki'ye göre petrol teşekkülü nebat bakiyelerindeki «Zellulose» un tahallülü neticesi evvelâ gazlar meydana geliyor. Bu gazlar toplandıkça tazyik de artıyor; mevcut yanan gazlar (Gasoline) tesirile, mayi karbonlu hidrojenler teşekkül ediyor; bunlar da geriye kalan gazları imtisas ederek inhilal ettiriyorlar.

Kalitzki burada «Polymerisation» hâdisesinin büyük bir rol oynadığını da inkâr etmiyor.

Petrolün civarında bulunan asfaltlarda «Chlorophyll» sübstan-sının mevcudiyeti, bu petrolerin nebat bakiyelerinden teşekkül nazariyesini kuvvetleştirmiştir. Kalitzki kendi nazariyesinin yalnız «Tertiâr» en fazla mesozoik teşekkülâtına inhisar ettiğini; ve Palâozoik petrolerin «Alg» lerden ve diğer nebat bakiyelerinden teşekkülü ihtimalini, söylüyor.

Çünkü eski jeolojik devirlerde, yukarıda bahsi geçen deniz nebatlarının henüz mevcut olmadığına işaret ediyor.

Parafin petrolerinin teşekkülünü; Planktonların bu nebatî sübstan-slara karışması suretile izah etmek istemesi, Kalitzki'nin Archangelski nazariyesine doğru «mahdut» bir sahada da olsa, bir temayül göstermiş olduğunu gösterir.

Buna mukabil Kalitzki, (1934) de intişar

eden ve (Dora Wolansky) nin bir makalesile bize malûm olan bir eserinde «primâr ve Sekundâr» petrol yataklarını birbirinden emniyetle tefrik etmenin güçlüğünden bahisle, Arhangelski tarafından mevcudiyeti tebellür ettirilmek istenen: (Teşekkül eden petrole, geriye kalan organik sübstan-s arasındaki) münasebetin daima mevcut olmadığı iddiasını ileri sürüyor.

Misal olarak: Şimalî Kafkasya'da Assa ve Fortanga'nın «Spiralis» tabakalarında 1 m³ taşa 120 kg. Kerogen bulunduğu halde; petrolden hiçbir eser görülmediğini söylüyor. Bununla beraber, Kalitzki, Karadenizin Rezent teşekkülâtı ile, Hazer havzasının kenar tertîâr sedimentleri arasında olan yakın münasebeti inkâr edilemeyecek kadar bariz olduğunu kabul ediyor.

Yalnız petrolün içinde teşekkül ettiği kil ve kalkerle, petrolü ihtiva eden kumların bazen bariz bir surette tefrik edilebilmiş olmasından umumî bir mana çıkarılmamasını ileri sürerek; bu meselenin daha halledilmemiş olduğuna işaret ediyor.

Kalitzki, bu farkı kabul ettiğimiz takdirde, Arhangelski taraftarlarının tavsiye ettikleri gibi, içinde petrol teşekkül ettiği kabul edilen tabakalara sondaj yapmanın manasız olduğunu ileri sürerek, çünkü orada petrol, çoktan başka yere göçmüş ve yalnız organik sübstan-s bakiyeleri kalmıştır, diyor.

Fakat hakikatte vaziyetin nasıl olduğunu Kalitzki bize anlatmıştır.

Orlov, (1933,1934) de neşrettiği yazılarında, şimdiye kadar petrolün teşekkülünü izaha kalkan bütün nazariyelerin bir tarafı olduğunu; ya kimyevî laboratuvar tecrübelerile ve yahut yalnız jeolojik veya biolojik esaslara istinat suretile meselenin halline gidildiğini söyleyerek; eğer vazih

bir netice almak istenirse, bütün disiplinlerin bir arada tesir etmesi lâzım olduğunu işaret ediyor.

(Orlov) a göre Engler nazariyesinin yalnız tarihî bir kıymeti vardır; ve Engler'in laboratuvar tecrübeleri de çoktan eskimiştir.

Mendeljew'in anorganik nazariyesine gelince, Orlov, bunu da henüz mevsimsiz buluyor. Çünkü bu kadar büyük derinliklerde karbonlu idrojenlerin ne evsaf ve vaziyette olduğu bizce malûm değildir, diyor.

V—Petrol teşekkülü hakkında Standikoff'un yeni bir nazariyesi.

Mahrukat kimyasının son yeni buluşlarını bir tarafa, Mendeljew ve Engler nazariyeleriyle Franz Fischer [*] in mütalealarını diğer tarafa koymak suretile, Standikoff'un, bütün bunların hepsini bir çatı altında topluyarak makul bir neticeye varmak istediğini görüyoruz; Standikoff diyor ki:

1 — Organik nazariyeye karşı, değil gayri mekşuf bütün petrolerin, yalnız bugüne kadar keşfedilen petrolerin ana sübstansını teşkil edecek hayvan ve nebat bakiyelerinin yer yer toplanması imkânsızlığı mütaleaları artık bahis mevzuu olmaz.

Yağlardan ve Mikroflora «Alg» lerden teşekkül eden Sapropelit kömürleri (Bogheadkohle) gibi muazzam bir depo teşkil eden kömürler, ve daha muazzam «Kusnetski» havzasının «Sapropelit - Humus» kömürleri; bize eski jeolojik devirlerde «Makro ve Mikroflora» nın ne kadar mebzul olduğunu, ve bunların bugünkü petrolerin ana materyalini tamamen temin edebileceğini açıkça gösterir.

2 — Nebatî maddelerin petrole tahavvü-

lu esnasında, eskiden kabul edilen «yüksek sühnet» meselesi de artık bir tarafa bırakılabilir.

Kuru Destillation; yalnız «Phenol» u zengin katranı verir; fakat petrolü meydana getirmez. Bilâkis nisbeten daha az bir suhnette nebatî maddelerin tahallül mahsullerinin «hydrogenisation» u bize terkip ve hassaları itibarile petrole pek yakın bir mahlut verir. Bu nazariyede; nebatî organizm bünyesini teşkil eden sübstansların terkipi; hiçbir zaman sabit değildir. İklimin tesirile, herhangi bir nebatî organizmin bünyesini teşkil eden sübstansların birbirine olan nisbeti de değişebilir.

Ligninin terkip ve karakteri değişebilir, yağların ise daha fazla.

Bir devirde meşbu hamızlardan ibaret olan yağlar; diğer bir devirde, gaydi meşbu hamızların «Glyzerid» lerinden teşekkül edebilirler.

Bilhassa muhtelif su havzalarında ve muhtelif iklim tesiri altında yaşayan aynı cinse ait nebat yağlarının terkipi de birbirinden başka olur.

Bütün petrolerin ana sübstansı yağlardır. Birçok hallerde, bu yağlar başka organik maddelerle karışmaksızın bir yığın teşkil ederler; bazı hallerde de «Humus» cinsinden materyellerle beraber karışmış bir haldedirler. İskoçya, Avustralya ve Sibirya Sapropelit (Boghead Kohle) tabakaları (ki tamamen yağ asitlerinin tahavvülü ve istihalesinin mahsulüdür) eski jeolojik devirlerde su havzalarında «Mikroflora» nın mebzul bir surette bulunduğu kuvvetli bir delildir. Aynı zamanda menşei yalnız «Humus» cinsinden olan (30) metre kalınlığındaki lignit tabakaları da eski jeolojik devirlerde «Makroflora» nın mebzuliyetini gösterir.

Eski jeolojik devirler zarfında ormanlarda «Humus material» inin kuru olarak yığılmasından; ve «Plankton material» inin

(*) V. D. I. 1925 No. 1.

de su havzalarının dibinde yataklanmasından büsbütün ayrı olarak; bataklıklarda da organik maddelerin toplandığına dair elimizde kâfi derecede deliller vardır. Bu bataklık materiyali «Mikro ve Makro» organizmin bakayasından teşekkül ettiği için; mahlut bir karakteri haizdir.

Zaman zaman, su akıntıları bir çam ormanı toprağının yukarı tabakalarını alır; ve havi oldukları reçine ve mumlarla beraber, yağca zengin «Mikroflora» bakayasının toplandığı havzalara taşır; diğer su akıntıları, kendi yolu üzerinde bir turb (torf) yatağına rastlarlar, bunu oyarlar; bunun «Hümin» sübstanlarını telef olan Planktonların tabakalandığı bir su havzasına getirirler.

Sapropelit ve muhtelit Humus -Sapropelit kömürlerini ihtiva eden «Tschermow» tabakaları ve «Kusnetzky» havzasının Sapropelit -Humus taş kömürleri; eski devirlerde yağca zengin Mikrofloraların iyi inkişaf etmiş olduğu su havzalarına; Humus maddelerinin taşınmış olduğuna birer şahit teşkil ederler.

Eğer Humus sübstanlarıyla Sapropelitler birbirine (aralarında kil tabakası olmadan) iyice karışmışlarsa, tabakalar «homojen» bir hale gelirler; gayri meşbu yağ asitleri «Polimerisasyon» hâdisesi tesirile yüksek moleküllü devri mürekkebat tahavvül ederler; fakat «Polimerisé» olmayın da kalan asit kitleleri içinde inhilal ederler. En basit asitten, en yüksek moleküllü «Polimerisasyon» mahsullerine kadar birçok sübfitansları ihtiva eden bu veni mahlül içinde; mumlar: recine, ve Humus sübstanları (ki yüksek moleküllü mürekkebat teşkil ederler) erirler. Bu yığınlar tatlı su havzalarında, veyahut az tuzlu su havzasında olursa «Boghead Kohle» denilen kömürlere veyahut da muhtelit menşei havi kömüre (Vitrit Kohle) tahavvül ederler.

Bu maddelerin yığılması eğer tuzlu su havzalarında olursa; organik sübstanların tahavvül ve istihalesi başka bir istikamet alır ve «Primâr» petrolü meydana getirir.

Tatlı su havzalarında, yağ asitlerinin tahavvülü oksidasyon ile başlar; ve hemen oksidasyon mahsullerinin tesirile sür'atle «Polimerise» olurlar.

Tuzlu su havzalarında gayri meşbu yağ asitlerinin oksidasyonu ise, dibe yakın kısımlar (H_2S) tahammürü ile zenihlendiği için, imkânsızdır. Oksidasyonun olmaması ile alâkadar olarak gayri meşbu yağ asitlerinin polimerisasyonu pek yavaş gider. Bu polimerizasyon mahsullerinin bir kısmı; «anaerob» mikro organizmin hayatî faaliyetlerinden dolayı (CO_2) karbon asidi kaybederler ve karbonlu hidrojenlere veyahut ketonlara tahavvül ederler. Meşbu asitlerin bir kısmı da aynı tahavvül ve istihaleye maruz kalırlar.

Polimerisasyon mahsullerile, bunlardan meydana gelen karbonlu hidrojenler; reçine ve mumlarla beraber müştereken yağ asitlerinin ana kitlesi içinde erirler; bu suretle; bilhassa içinde Humus sübstanlarının dağılmış olduğu vasati (medium) ihzar ederler. Bu suretle yavaş yavaş tuzlu su havzalarının dibinde bir mütecanis kitle teşekkül eder ki, biz buna Ana petrol (Uerdöl) diyoruz. «Balchaschit» ve «Coorongit» in tetkiki bize bu söylediklerimizi ispat eder.

Muhtelit Sapropelit — Humus materiyanın bir tuzlu su havzasının dibindeki istihalesi, hiç şüphe yoktur ki, reçineye benzeyen lüzucî ve yüksek izafi sikleti haiz bir kitle teşkil eden «Primâr petrol» safhasında (Stadium) kalır.

Bu yüksek izafi sikleti haiz olan Ana petrolün izafi sikleti, kurn, kil gibi (bunlar mahlülün yüksek lüzuciyetinden dolayı ayrılmamışlardır) mineral sübstanların ihtilâtile daha fazlalaşır; ve bundan dola-

yı «primâr» petrol suyun üstüne çıkamayıp havzanın dibinde petrol istihalesi sonuna kadar (diğer bir tabirle hafif petrolün teşekkülüne kadar) devam etseydi, teşekkül edecek bu hafif petrol su üstüne çıkar, bu suretle petrol toplanişı imkânsız olurdu.

Bundan da, teşekkül eden ana petrolün gayet yavaş bir surette istihaleye maruz kaldığı anlaşılır. Bu istihale kısmen gayri meşbu asitlerin «polymerisation» una ve devri «polymer» lerin teşekkülüne; ve kısmen de basit ve «polymer» asitlerin «dekarboxylisatio» una kadar varır ve bu zaman zarfında da ana petrol mineral tabakalarile örtülür.

Standikoff; rusubî taşlar arasında kalan bu «primâr» petrolün akıbetini bundan sonra Mendeljew nazariyesinin taliine bağlamak suretile, organik ve anorganik nazariyeleri bir çatı altında topluyor. Yani: bu primâr petrolü Mendeljew'e göre arzın derinliklerinden gelen ve suların metal karbitlerle temasından hasıl olan gazların tesirinde bırakıyor.

Bu gazların ihtiva ettiği hidrojen, (CO) ile beraber primâr petrolün bünyesine tesir ederler; şu suretle ki; hidrojen, gayri meşbu mürekkebatı işba (hydriren) ve CO da oksijen mürekkebatını irca ederler. Ve bütün bu teamül kolayca olur, yüksek bir sühnet istemez.

Apşeron yarımadasında (Surahani) açılan sondaj kuyularından alınan gazların tahlil neticesi

Sondaj No.	Hava	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
7369	0,8	15,4	80,40	2,20	1,20
63					
77	1,0	18,2	77,50	2,00	1,30
34					
77					
112	1,5	15,2	79,82	2,20	1,28
7691	0,4	19,3	74,80	3,00	2,50
7608	1,5	4,3	90,72	2,47	1,01
7667	1,0	19,5	76,27	1,96	1,02

Bergius, taşkömürünü 400° de ve 200 atmosfer hidrojen tazyikinde birkaç saat zarfında petrole benzer bir mahluta nasıl tahvil etmişse, primâr petrolünde jeolojik devirler zarfında nisbeten aşağı bir sühnette (200)°, fakat yüksek gaz tazyiki altında «hydrogenisation» ameliyesi geçirebileceği, (bugünkü sondajların ağızından 100 dereceye kadar petrol çıktığını gözönünde bulundurursak) kuvvetli bir ihtimal dahilindedir.

Bilhassa primâr petrolün mütecanis olusu ve gazların bu petrol içinde «diffusion» u ihtimali, «hydrogenisation» ameliyesinin, nisbeten aşağı bir sühnette, yavaşça bir seyir takip edebileceğini gösterir. Standikoff diyor ki:

Gayri meşbu yağ asitlerinin devri «polymer» lere istihalesi ve bunu müteakip gerek «polymer» lerin ve gerekse «polymerisation» kabiliyeti olmıyan, meşbu yağ asitlerinin «dekarboxylisation» u bize yalnız karbonlu hidrojenlerin metan ve Naphthen serisinin teşekkülünü izah edebilir. Fakat; içinde reçine ve «asphalten» ve aromatik karbonlu hidrojen bulunan tabii petrolerin teşekkülünü izahsız bırakır.

«Standikoff» bu tarzda düşünmesinin sebebini tabii gazların terkinde görüyor.

Tebellenin tetkikinde anlaşılacağına göre: Umumiyetle Methan'ı ihtiva eden bu gazlar, biraz «âthan» ve «Propan» ı ve pek çok CO₂ gazını havidirler. Fakat (CO) ve (H) den eser yoktur.

Halbuki; organik mâteriyalin, hattâ nisbeten aşağı sühunette (300)° de olsa, her harurî tahallülü neticesinde, mutlaka (CO) yu ihtiva eden bir gaz teşekkül eder. Bundan da, petrol yataklarında organik mâteriyalin harurî bir tahallülü vukubulmamış olduğu anlaşılıyor ki, bu takdirde; petrole refakat eden gazların başka bir suretle teşekkül etmiş olması lâzımgelir. Rusubî taşlar arasında kapanmış olan «primâr petrol» için tahammur imkânsızdır. Çünkü bu petrol, kuvvetli bir «antiseptik» dir. Böyle bir gazın teşekkülüne yalnız bir yol kalıyor ki, o da: Yukarıda söylendiği gibi, arzın derinliklerinde teşekkül eden gazın; organik asitlerin «karboxyl» leri zararına, (CO₂) ce zenginleşmesi; ve (CO) ve (H) dan ari olması da, bu gazın «hydrogenisation» ve «reduktion» esasında sarfedilmiş olmasıdır.

«Primâr» petrolün tahallülü ve istihalesinin nisbeten aşağı sühunet şartları altında vukua gelmiş olması ihtimali, bütün petrolerde aromatik karbonlu hidrojenlerin mevcudiyeti ile tahakkuk etmiş oluyor. Bundan başka Fritz Hofmann ve H. Lanse [*] nin tetkikatından öğreniyoruz ki, benzol ve toluol Bergius şartları altında idrojenizasyon amelîyesine tâbi tutuluyor ve toluol benzole tahavül ediyor.

Petrolerde muhtelif benzol -Homologlarının bulunması; primâr petrolün geçirdiği «hydrogenisation» un 400° dereceden daha çok aşağıda vukua geldiğini gösterir.

Yukarıda bahsettiğimiz gazların terkipleri de bu hususu teyit eder bir mahiyette-dir.

(*) Brennstoff-Chemie 10,203 (1929)

Idrojenizasyon eğer 400° derecede olmuş olsaydı, yüksek benzol homologları kendi yan halkalarını (seitenketten) parçalar benzol ve toluola inkılâp ederdi; aynı zamanda da petrole refakat eden gazlar «methan homolog» lan bakımından zenginleşmiş olurlardı.

Yukarıda zikrettiğimiz bütün bu müta-lealardan sonra, Standikoff'a göre:

Tabîî petrolün teşekkülü; tuzlu su havzasının tabanında ve «anaerob» tahallül şartları altında, muhtelif Humus - Sapro-pelit materiyalinden mürekkep «primâr» petrolün «hydrogenisation» u suretile izah edilebilir.

Bundan sonra Standikoff; hangi hallerde, hangi petrol sınıfının teşekkül edebileceğini araştırıyor:

1 — Eğer; umumiyetle yağ serisinin meşbu asitlerinden mürekkep bir şapropolit materiyali yığıntısına, az miktarda Humus sübstansları ve biraz da nebatî reçine karışır, böyle bir materiyal yığıntısı, bize primâr petrolü verebilir.

Ve bu petrol, esas itibarile meşbu yağ asitlerinden; az miktarda devrî «polymer» asitlerden, ve bundan başka, pek az miktarda da, «hydrogenisation» kabiliyeti olan Humus materiyalinden ve biraz da reçine neden mürekkeptir.

Bu primâr petrolün «hydrogenisation» u neticesi; recine itibarile fakir methan petrolleri teşekkül eder. Bu petrolün methan homologları, meşbu yağ asitlerinin ve az miktarda mevcut «Naphten» ler de «polymer» asitlerin «dekarboxylation» u ile hâsıl olur.

Böyle bir petrol, tabiatiledir ki, reçine ve «asphalten» itibarile fakirdir.

2 — Toplanan organik materiyalde gayri meşbu yağ eşitleri galip gelirse, ve buna

az miktarda Humus materyali karışmış ise, neticede yüksek moleküllü asitlerin «polyrner» lerinden müteşekkil bir «primâr» petrol meydana gelir.

Böyle bir primâr petrolün «hydrogenisation» unda «naphthen» ce zengin bir karbonlu hidrojen mahlutu teşekkül eder.

Bu mahluta; az miktarda meşbu asitlerden meydana gelen methan homologlarıyla, Humus materyalinin «hydrogenisation» undan teşekkül eden aromatik karbonlu hidrojenler karışırsa reçinesi az «naphthen» petroleri meydana gelir. (Dossierischer Typus)

3 — Nihayet tabiatte, recine itibarile zengin ve %50 den fazla Humus sübstantını ihtiva eden organik materyal yığılabılır. Böyle bir yığıntının sapropelit kısmı umumiyetle gayri meşbu yağ asitlerinden ibarettir. Bu gayri meşbu yağ asitleri devrî (Polivalan) asitler teşkili suretile «polymerisé» olurlar. Humus sübstantlarıyla beraber gelen ve sularla nakli esnasında hava temasile kısmen tahammuz eden reçineler de aynı suretle «polymerisation» a maruz kalırlar. Neticede bu maddelerin bir kısmı yüksek moleküllü, güç erir, «asphlthen» lere benzeyen bir sübstanta tahavvül ederler. Bu tarzda teşekkül eden «primâr» petrol biraz meşbu yağ asitlerini, çok miktarda devrî asitleri, ve aromatik «strüktür» lu «humın» sübstantlarını, recine ve «asphalten» leri havidir. Böyle bir primâr petrolün «hydrogenisation» u bize aromatik naphthen petrolerini verir.

Benzinden ari yalnız ağır «fraktion» lardan müteşekkil petroler ile; Perm petroleri (Ural) gibi esas itibarile aromatik karbonlu hidrojenlerden mürekkep petroler de, ana sübstantı olarak ne gibi materyalin bahis mevzuu alacağını, görmekte artık güçlük çekilmez.

4 — Parafınli petrolerin teşekkülü de gayet kolay olarak izah edilebilir.

Sapropelit materyalinin toplandığı havzaya, reçinesi az, mumu çok Humus sübstantları da beraber nakledilirler. Bugün bizce «Bitumina» sı tamamen mumlardan (Montanwachs) müteşekkil lignit kömürleri malûmdur. Böyle materyalden yüksek miktarda parafını ihtiva eden petroler teşekkül eder.

Petrolerin teşekkülünü, yalnız mahlut «sapropelit - Humus» materyalinin «hydrogenisation» u ile izah edebiliriz. «Naphthen» lerle aromatik karbonlu hidrojenlerin teşekkülünü ise yalnız bilâhare «hydrogenisation» a maruz kalacak «primâr» petrolde devrî mürekkebatın mevcudiyetini kabul etmekle anlayabiliriz. Yağ asitleriyle, yağların «pyrogenetik» tahallülü, bize devrî ve aromatik karbonlu hidrojenleri vermez [1].

Bilhassa terkibinde muhtelif devrî mürekkebat bulunan Boghead kömürleri [2] bile, kuru «distillation» da yalnız yağ serisi mürekkebatını havi bir katran verir [3].

Bilâkis, sapropelit (Boghead kohlen) lerin «hydrogenisation» u devrî strüktürlü karbonlu hidrojenleri husule getirir [4].

Saar havzasının bitümlü taşkömürlerinin ana katranı; aşağı «Fraction» larında (A. Klein [5] in gösterdiği gibi) yalnız yağ serisinin karbonlu hidrojenlerini havidir. A. Klein (Dehydrogenisationskatalyse)

(1) Standikoff Die Entstehung von Kohle u. Erdöl. Kapietel I.

(2) Standikoff und Kaschtanow. Brennstoff-Chemie 10,417 (1929)

(3) Standikoff Die Entstehung von Kohle. Kapietel IV.

(4) Standikoff ve Kaschtanow.

(5) Brennstoff-Chimie 7, 3 (1926)

metoduna varıncaya kadar, birçok metodları kullandığı halde; devri karbonlu hidrojenlerin mevcudiyetini ispat edememiştir. Yalnız yüksek «vakum» dahilinde kömür «destillation» u neticesinde, Pictet ve Bouvier, devrî karbonlu, hidrojenleri elde edebilmişlerdir. Fakat bu «vakum» şeraiti, tabiatte petrol teşekkülü esnasında imkân dahilinde olmyan bir şeydir; bilâkis burada yüksek tazyik âmildir.

Buna mukabil; liğnit kömüründen yapılan «semikok» un «hydrogenisation» u neticesi; H. Tropsch ve Ter-Nedden WJ in gösterdiği gibi, devrî karbonlu hidrojenleri elde etmek mümkün olmuştur.

Görüyoruz ki, «primâr» petrolün harurî tahallülü naftthen mahlutunu vermiyor; böyle bir mahlut yalnız «hydrogenisation» suretile husule geliyor. Bununla beraber, «primâr» petrolün terkiibinde gayri meşbu yağ asitlerinin «polymer» leri ve «Humus sübstans» ların bulunmaması lâzımdır.

Çünkü parafinli karbonlu hidrojenlerin «hydrogenisation» unda bile devrî mürekkebat teşekkül etmez.

Petrolün teşekkülünü bu suretle kabul ettiğimiz takdirde; «Naphthen» ve aromatik Naphthen sınıfına ait petrollerde, büyük miktarda azot ve kükürdü havi mürekkebatın mevcudiyeti kolaylıkla anlaşılır; buna mukabil petrolün hayvani yağlardan teşekkülü nazariyesi, azotla, kükürt mürekkebatının mevcudiyetini, bizi tatmin edecek bir surette, izah edemez.

«Gregory ve Wetherill» in gayet mukni bir surette ispat ettikleri gibi, hayvani organizmin terkiibini teşkil eden bütün azotlu ve kükürtlü mürekkebat; bu organizmin (telef olduktan sonra) mikroorganizm tarafından tahribi esnasında, tamamile ve hiçbir iz bırakmadan ortadan kaybolurlar.

(6) Brennstoff-Chemie 6, 143 (1926)

Çünkü azot ve kükürt hayvani organizimde «alumin» in terkiibini teşkil ettikleri için, bunların muhtelif mikroorganizm tarafından, kolaylıkla bu unsurların anorganik mürekkebatı (amoniak ve kükürtlü hidrojen) teşekkülüne kadar tahrip edilecekleri aşikârdır:

Buna mukabil, nebatî organizme ait azot ve kükürtü muhtevi mürekkebatın, büyük bir kısmının bütün jeolojik devirler imtidadınca mevcudiyetlerini muhafaza ettikleri, ve Koks bataryalarının kızgın «retort» larından hiç tahrip edilmeden geçtikleri tesbit edilmiştir.

Azot mürekkebatının bu kadar mukavim oluşu bunların devrî «strüktür» e malik olmalarından dolayıdır. Nebatî organizimde, yalnız kolayca tahrip edilen albuminlere ait azot bulunmayıp, aynı zamanda alkaloidlerin azotu vardır ki, bunların pyridin ve chinolin halkaları (Ringe) taktir fırınlarının yüksek hararetine karşı hiç tagayyür etmeden mukavemet ederler.

Bundan dolayıdır ki, nebatî menşee ait azotlu mürekkebatın «primâr» petrolün teşekkülünde ve sonra da «Hydrogenisation» a maruz kalarak, bizce malûm tabîî petrole tahavvülünde mevcudiyetini muhafaza etmiş olmaları, hayretimizi mucip olmamalıdır.

Bütün bu söylediklerimizin, nebatî menşee ait kükürtlü mürekkebat içinde aynıdır.

Bu mürekkebat, taşkömürü muhteviyatını teşkil eder; bu suretle bunların bütün jeolojik devirler boyunca, mevcudiyetlerini muhafaza etmek kabiliyetinde oldukları ispat edilmiş oluyor. Aynı kükürtlü mürekkebatı, liğnit ve taşkömürlerinin katranlarında görüyoruz ki, bunların yüksek hararete karşı da mütehammil oldukları anlaşılır.

Bundan dolayıdır ki, nebatî menşee ait kükürtlü mürekkebat; petrolün «ana sübstans» mm tahallül ve istihalesinde tahrip edilmemişlerdir. «Aromatik - Naphthen» li petrol sınıfının havi olduğu yüksek miktardaki kükürtlü ve azotlu mürekkebat, yukarıdaki noktai nazarı teyit ediyor demektir.

Bir petrolde aromatik karbonlu hidrojenler ne kadar çoksa; o petrol asfalten ve reçine bakımından ne kadar zengin ise, nebatî materyalin petrol teşekkülündeki hissası ve binnetice terkiibindeki gayet mukavim azot ve kükürt mürekkebatı da o kadar çok demektir.

Petrolün optik faaliyeti de, aynı suretle, petrol teşekkülünde nebatî organizmin iştirakile izah edilebilir.

«Cholesterin» in veyahut bunun istihale mahsullerinin petrolde mevcudiyeti; petrolün optik faaliyetini izaha kâfi bir delil addedilmez. Yağlarda «Cholesterin» miktarı çok değildir; ve yağlar umumiyetle yüksek bir optik faaliyet göstermezler.

Bundan dolayıdır ki, esas itibarile yağlardan teşekkül eden Methan petroleri, gayet zayıf bir optik faaliyete maliktirler. Diğer taraftan hayvanı organizme ait, optik faaliyet gösteren sübstanslar esas itibarile albuminlerdir ki, bunlar kolaylıkla tahrip edilip, jeolojik devirler boyunca mevcudiyetlerini muhafaza edemezler.

Buna mukabil, nebatî organizme ait, optik faaliyet gösteren sübstanslar, Reçine, terpenli -karbonlu hidrojenler, alcoholler v. s. gibi) muhtelif bitüm yapanlardır ki, bunlar nebatî organizmin tahribi esnasında, tahallül kabiliyeti olmıyan «bitumina» ya kolayca tahavvül ederler. Bu «bitumina» kendi optik faaliyetini muannidane

muhafaza ederler. Bunu ispat için, Standikoff P. I. Walden [1] in bulduğu şu neticelere işaret ediyor:

$$\begin{aligned} \text{Retini (a) D} &= +22,5^\circ \\ \text{Fichtelit} &= +19 \end{aligned}$$

Bilhassa kehrubar (Bernstein) optik faaliyetini, hattâ 300 derecede taktir neticesinde elde edilen kehrubar yağında (Bernsteinöl) bile . muhafaza etmiştir. Nebatî menşee ait «optik faal» sübstanslar, lignit katranında bile «Polarisation» müstevisini sağa çevirmek suretile tahrip edilmeksizin, kaldıklarını göstermişlerdir.

Standikoff; petrolün mürekkebatından olan aromatik karbonlu, hidrojenlerin «dehydrogenisation» vasıtasile naphtenlerden teşekkül etmek ihtimalini dahi; petrole refakat eden gazlarda hidrojenin bulunmaması hakikatini ileri sürmek suretile reddediyor.

Stadnikoff, kendisinin işaret ettiği gibi; bu yeni nazariyesinde hiç yeni bir şey ortaya atmamıştır. O yalnız, üç büyük «theorie» ye ait bütün materyalleri tophıyarak; petrolün teşekkülü hakkındaki malûmatımızı sistemlestirmiş ve bunları umumî tek bir nazariye çerçevesi içine almıştır: Bu suretle «Mendelejev» in «Mineraltheorie» si, petrol teşekkülüne ait organik nazariye ile birleşmiş oluyor.

Stadnikoff'un da dediği gibi, ilmî tefekkürün bu yeni cephesi, tabiatiledir ki, bugün petrol teşekkülüne ait bütün meseleleri esasından halledecek bir mevkide değildir. Fakat bundan sonraki tetkik ve çalışmalar için bize bu istikamette, yeni yollar gösterir.

SON

(1) *Chemie-Ztg.* 1906, 1. 1155