

PËRCAKTIMI I KOMPONIMEVE HIDROKARBURE SQUFURORE NË FRAKSIONIN AROMATIK TË NAFTAVE DHE LËNDËS ORGANIKE TË SHKËMBENJËVE SEDIMENTAR.

Bilal Shkurtaç

Departamenti i Fizikës, Universiteti "Ismail Qemali" Vlorë

Veledin Çako

Departamenti i Fizikës, Universiteti "Ismail Qemali" Vlorë

MERSIN SHENAJ

Departamenti i Fizikës, Universiteti "Eqerem Cabej" Gjirokastrë

Abstrakt

Skema e përgjithshme e analizimit të naftave dhe lëndës organike të shkëmbenjëve sedimentar, lidhur me studimet dhe kërkimet gjeokimike për naftë dhe gaz, e aplikuar prej vitesh në vendin tonë, përfshin ndarjen e fraksionit mbi 200 °C në katër grupe themelore: metano naftene, aromatik, rrëshira dhe asfaltene. Për fraksionin metano naftën dhe aromatik përcaktohet edhe përbërja individuale hidrokarbure me anë të kromatografisë në fazë të gastë me kolona kapilare. Përbërja e naftës lidhet si me natyrën e lëndës organike të shkëmbinjve mëmë, ashtu edhe me ambientin e depozitimit, maturimin termik dhe efektet e biodegradimit dhe shpëlarjes nga uji. Biodegradimi prek në radhë të parë hidrokarburët metano naftenik, pastaj ato aromatik dhe të fundit që preken janë komponimet sqfurore. Në këtë mënyrë për studime të thelluara gjeokimike, për korelimet naftë naftë dhe naftë shkëmb- mëmë lind nevoja e studimit të përmbajtjes së komponimeve sqfurore në fraksionin aromatik.

Qëllimi i këtij punimi është përcaktimi i përbërjes individuale të komponimeve sqfurore në fraksionin aromatik me anë të kromatografisë në fazë të gaztë me kolona kapilare me detektor me fotometri të flakës (FPD), ku në mënyrë të veçantë mund të identifikohen: benzotiofenet (BT), dibenzotiofenet (DBT), metildibenzotiofenet (MDBT), dimetildibenzotiofenet (DMDBT) dhe trimetildibenzotiofenet (TMDBT).

Rreth 40 kampione të naftave, bitume dhe bituomide janë analizuar me këtë metodë dhe nga krahasimi i profileve gazkromatografik, i shpërndarjes grupore relative të komponimeve sqfurore (MDBT - DMDBT - TMDBT) si dhe disa raporteve midis përmbajtjes së metildibenzotiofenet dhe dibenzotiofenet bëhet klasifikimi i këtyre kampioneve, lidhur me shkallën e transformimit që ato kanë pësuar. Në këtë mënyrë ky tregues, duke u bërë pjesë e kompleksit të treguesve

gjeokimik, ndihmon gjeokimistin dhe gjeologun për sqarimin e problemeve komplekse të origjinës dhe transformimit të naftës.

Fjalë çelës: aromatik, benzotiofene, biodegradim, hidrokarbure, gazkromatografi, komponime sqfurore, aromatic, benzothiophene, biodegradation, hydrocarbon, gaschromatography, sulphur compound.

1. Hyrje

Naftat përfaqësojnë përzierje shumë komplekse komponimesh. Përveç hidrokarbureve përbërës kryesor janë edhe komponimet heteroatomike, komponime që përveç karbonit dhe hidrogjenit përmbajnë edhe atome të tjerë si O, S, N, etj. Bazuar në teorinë mbi origjinën organike të naftës, është e natyrshme që përbërja e naftës të jetë e lidhur me natyrën e lëndës organike fillestare, të shpërndarë në shkëmbinj të sedimentar (shkëmbinj të mëmë). Proceset e transformimit të lëndës organike gjatë zhytjes dhe rritjes së temperaturës, maturimi termik, migrimi, ambienti depozitimit dhe procese të tjera fiziko - kimike si biodegradimi dhe shpëlarja nga uji ndikojnë gjithashtu në përbërjen e naftës. Kështu mund të themi që në përbërjen përfundimtare të naftës është "gdhendur" historia e lindjes, formimit dhe transformimit të saj në kohë dhe në hapësirë. Prandaj studimet gjeokimike bazohen në radhë të parë në njohjen sa më të plotë të përbërjes së naftave dhe lëndës organike të shkëmbinjve sedimentar.

Skema standarde analitike e analizave gjeokimike [1,2] përfshin ndarjen e naftës bruto dhe ekstraktit të shkëmbit me pikë vlimi mbi 200°C në 4 klasa (grupe) komponimesh: fraksioni i ngopur (metano - naftën), fraksioni aromatik, rrëshirat dhe asfaltenet. Me tej skema analitike përfshin një studim të detajuar të fraksionit të ngopur, duke përcaktuar shpërndarjen relative të n - alkaneve, izoprenpideve si dhe të

bioshënuesve me anë të kromatografisë në fazë të gaztë (GC) dhe kromatografisë në fazë të gaztë në kombinim me mas spektrometrinë (GC - MS).

Komponimet squfurore që gjenden në të gjitha fraksionet e naftës, përbëjnë një pjesë të rëndësishme të komponimeve heteroatomike. Sot në naftë janë identifikuar rreth 250 komponime squfurore[7]. Klasat kryesore të komponimeve squfurore që janë prezent në naftë, përveç H₂S dhe S elementar, janë tiolet (merkaptanet), sulfidet, disulfidet, tiofenet, benzotiofenet, dibenzotiofenet e tribenzotiofenet[7]. Hidrokarburet aromatik policiklik që përmbajnë squfur (benzotiofenet), rreth 18 komponime, janë shumë më të qëndrueshëm se komponimet squfurore alifatike dhe ndodhen në fraksionin aromatik të naftave dhe lëndës organike > 2000C. Proceset e ndryshme fiziko - kimike ndikojnë në përbërjen individuale të n - parafinave dhe izoprenoideve në fraksionin e ngopur si dhe të përbërjes së hidrokarbureve aromatik dhe komponimeve squfurore në fraksionin aromatik. Biodegradimi prek në radhë të parë hidrokarburët metano - naftenik, pastaj ato aromatik dhe të fundit janë komponimet squfurore. Në këtë mënyrë komponimet squfurore ruajnë informacion të padeformuar nga proceset e shumta fiziko - kimike mbi shkallën e maturimit dhe lidhjen me lëndën organike të shkëmbit, duke siguruar kështu indikator (parametra) për korelimet gjeokimike naftë - naftë dhe naftë - shkëmbë mëmë.

2. Metodika analitike

Përcaktimi i përbërjes individuale të hidrokarbureve aromatik dhe komponimeve squfurore në fraksionin aromatik të naftave dhe ekstrakteve të shkëmbenjve me anë të kromatografisë në fazë të gaztë, e aplikuar prej vitesh në laboratorët e departamentit të studimeve gjeokimike të Institutit të Naftës dhe Gazit në Fier është bërë tashmë një analizë rutinë në skemën standarde të studimeve gjeokimike, krahas përcaktimit të shpërndarjes së n- parafinave dhe izoprenoideve. Ndërsa për përcaktimin e shpërndarjes së n-parafinave dhe izoprenoideve dhe të hidrokarbureve aromatik përdoret i njëjti detektor, ai me flakë jonizimi të hidrogjenit, për përcaktimin e komponimet squfurore aromatike policiklike, përdoret detektor me fotometri të flakës (FPD), i cili është një detektor selektiv, vetëm për komponimet squfurore, pa patur interferenca të hidrokarbureve[1,5].

Principi i punës së këtij detektori qëndron në faktin që atomet e aktivizuar të squfurit të formuara gjatë reduktimeve të njëpasnjëshme të H₂S, që formohet kur komponimet që përmbajnë squfur, digjen në një flakë të pasur me hidrogjen, duke u kthyer në gjendjen fillestare, emetojnë një rrezatim që ka intensitet maksimal në 394 nm. Ky rrezatim zgjidhet prej një filtri interference drite, që absorbon të gjitha gjatësitë e tjera të valëve. Rrezatimi i zgjedhur bie në katodën e një fotoshëmzuesi, ku bëhet njëkohësisht edhe përforcimi i sinjalit edhe kthimi i tij në sinjal elektrik.

Më tej sinjali përforcohet nga amplifikatori elektronik dhe rregjistrohet, duke marrë në këtë mënyrë profilin gazkromatografik të komponimeve aromatike që përmbajnë squfur[1,12,14].

Fraksioni aromatik që do të analizohet hollëhet fillimisht në n-heksan në raportin 1 : 30 ose 1 : 50 (0,05 - 0,2 mg/μl) dhe një sasi prej 1 - 2μl injektohet në injektorin e gazkromatografit me anë të një mikrosiringe.

Kolona kapilare montohet në gaskromatografin Pye Unicam 204 ose Fractovap 4200, të cilët janë të paisur me detektor FPD. U përdor një kollonë kapilare qelqi e tipit WCOT me gjatësi 25 m dhe diametër të brendshëm 0,3-0,32 mm, e veshur me OV1, me trashësi të cipës së fazës stacionare 0,1-0,15μm. Për regjistrimin e hidrokarbureve aromatike, në dalje të kolonës montohet detektor FID. Për regjistrimin e komponimeve squfurore hiqet detektor FID dhe në vend të tij montohet detektor FPD. Duke montuar në dalje të kolonës një "T", rryma ndahet dhe të dy pjesët e rrymës drejtohen drejt të dy detektorëve FID dhe FPD dhe në këtë mënyrë bëhet njëkohësisht regjistrimi i komponimeve aromatike dhe squfurore.

Sistemi i injektimit në kolonën kapilare me ndarje, Splitter, lejon që vetëm një pjesë e provës të kalojë në kolonë, në mënyrë që kolona të mos mbingarkohet. Raporti i ndarjes mbahet 1-25 ose 1-30. Gaz mbartës përdoret helium : shpejtësia në kolonë rreth 1,7 ml/min, shpejtësia në splitter 48 ml/min, kurse shpejtësia në shplarës 23 ml/min. Temperatura fillestare e kolonës vendoset 800C për 2 minuta dhe pastaj rritet me shpejtësi të programuar 40C/ min deri në temperaturën finale 2900C. Temperatura e injektorit dhe detektorit janë 3000C. Për detektorin FID gaz djegës përdoret hidrogjen (presioni 0,7 at) dhe gaz ndihmës ajër (presioni 1 at), kurse për detektorin FPD presioni i hidrogjenit mbahet 0,9 at dhe i ajrit 1,45at. Profilët gazkromatografik u regjistruan në regjistruesin AR 55, ku shpejtësia e letrës së regjistrimit u mbajt 0,5 cm/min[1].

Në mungesë të standardeve të pastra për çdo komponim, identifikimi u bë na bazë të të dhënave të retensionit të marar nga literatura. Siguria e analizës cilësore u rrit duke krahasuar rezultatet e analizave të kryera për disa kampione edhe në laboratorë të tjerë më të kualifikuar, ku identifikimi bëhet edhe me GC-MS. Në profilin gazkromatografik të regjistruar me detektorin FID regjistrohen së bashku edhe komponimet aromatike edhe ato squfurore ; ndarje e pikëve është e dobët dhe jo e plotë dhe mund të dallohen këto komponime kryesore : dibenzotiofen (DBT), fenantren (P), metilfenantren (MP), dimetilfenantren (DMP), katër metil dibenzotiofen (4 - MDBT), 2 metil dibenzotiofen + 3 metil dibenzotiofen (2 -MDBT + 3 - MDBT), 1 metil dibenzotiofen + 2 metil fenantren + 3 metil fenantren (1-MDBT + 2 - MP + 3 - MP), dimetildibenzotiofen (DMDBT), dimetil fenantren (DMP), trimetildibenzotiofen (TMDBT) (fig.1a). Pjesa më e madhe e hidrokarbureve aromatike dalin

rreth DBT, P, MP dhe DMP, por ka raste që sasia e hidrokarburëve është më e vogël dhe më të theksuar janë hidrokarbrët me pika më të larta vlimi.

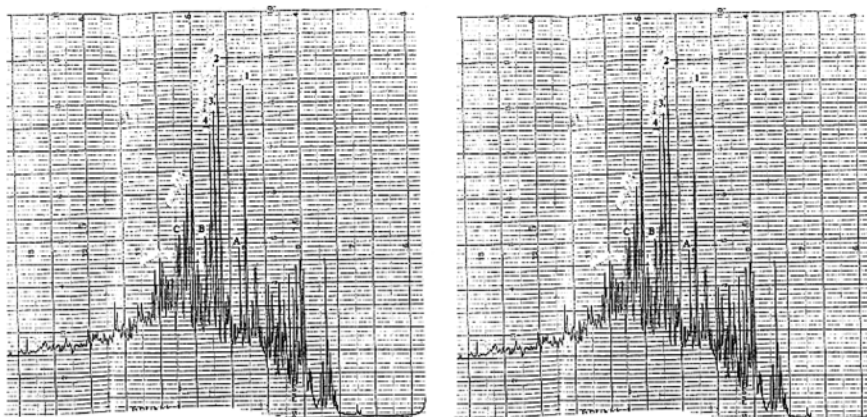


Fig.1. Gazkromatograma e fraksionit aromatik. Sipër me detektor FID rregjstohen komponimet aromaatike dhe sqfurore së bashku: 1.DBT; 2. 4-MDBT; 3. 2- MDBT + 3-MDBT; 4. 1-MDBT + 2-MP + 3- MP; A. P; B.9- MP + 1-MP; C.DMP;

Me detektorin FPD merret profili gazkromatografik vetëm i komponimeve sqfurore, ku mund të identifikohen në mënyrë të kënaqshme: benzotiofenet (BT), dibenzotiofeni(DBT), 4 metil dibenzotiofeni (4 - MDBT), 2 metil dibenzotiofen + 3 metil dibenzotiofen (2-MDBT + 3 - MDBT), dimetil dibenzotiofenet (DMDBT), dhe tre metil dibenzotiofenet (TMDBT) (fig.1b).

Injektimi i një përzierje më hidrokarbure të pastra (psh n- parafina), tregon mungesë të plotë të ndjeshmërisë së detektorit ndaj tyre, pra në pikët e komponimeve sqfurore mungon interferenca e komponimeve aromatik.

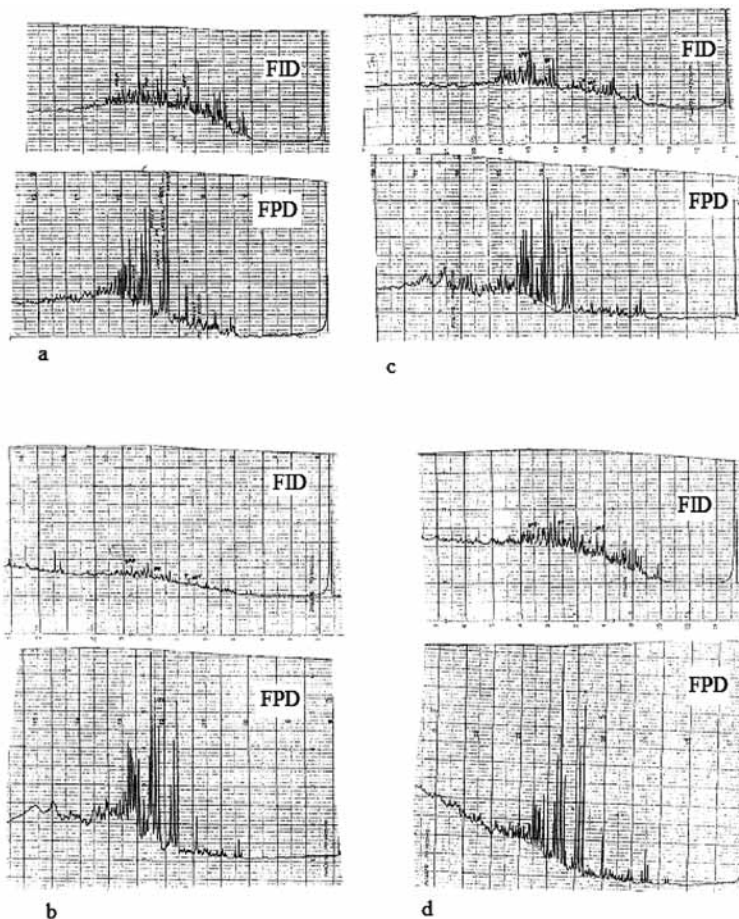


Fig.2.Gazkromatograma të fraksionit aromatik të fituara me detektorët FID dhe FPD për disa nafta :a) Kolonjë 12; b)Kucov 557; c) Drashovic 23; d) Gërrec 4.

1 REZULTATET

Përcaktimi i komponimeve sqfurore u bë në 40 kampione të naftave, bitumeve dhe ekstrakteve të lëndës organike të shkëmbinjve, nga të cilët janë përzgjedhur 24 si më përfaqësues: 16 nafta, 4 bitume dhe 4 bitumoidë. Në kushtet e kësaj metodike analitike për interpretime gjeokimike mund të përdoret jo vetëm pamja vizuale e profilit gazkromatik të regjistruar por edhe shpërndarjet relative grupore të benzotiofeneve (tabela 1) dhe monometil dibenzotiofeneve (tabela 2) si dhe disa raporte të komponimeve të ndryshme sqfurore (tabela 3), që mund të përdoren si tregues gjeokimik. Në shumicën e kampioneve, pikët e hidrokarburëve aromatik nuk çfaqen dallueshëm, ndryshe nga komponimet sqfurore [fig.2], prandaj në këto kushte, për interpretim me anë të hidrokarburëve aromatik, do të përdoret vetëm profili gazkromatografik i këtyre komponimeve [1].

Analiza është cilësore, nuk janë kryer përcaktime absolute të përmbajtjes së çdo komponimi, por në bazë të lartësive të pikëve janë përcaktuar:

1 - Shpërndarja relative grupore : BT, DBT, MDBT, DMDBT, TMDBT (tabela 1).

2 - Shpërndarja relative e monometil dibenzotiofeneve : 4 - MDBT, 2- MDBT + 3 MDBT, 1 - MDBT (tabela 2).

3 - Raportet (tabela 3) :

$$\text{MDR1} = \frac{1-MDBT}{4-MDBT} ; \text{MDR 2-3} = \frac{2-MDBT+3-MDBT}{BT^{-e}} ; \text{MDR4} = \frac{4-MDBT}{BT} ;$$

$$\text{MDR} = \frac{1-MDBT}{2-MDBT+3-MDBT} ; \text{BDR} = \frac{DBT^{-e}}{\left(\frac{\sum DBT+MDBT+DMDBT+TMDBT}{MDBT} \right)} ;$$

$$\text{MDR5} = \frac{1-MDBT+4-MDBT}{4-MDBT} ; \text{MDR6} = \frac{DMDBT}{MDBT} ; \text{MDR7} = \frac{DBT}{BT} .$$

2 INTERPRETIMI

Më gjerësisht në studimet gjeokimike është përdorë analiza me anë të kromatografisë në fazë të gaztë me kolona kapilare e fraksionit të ngopur (ose metano- naftën, C15+)[2,3]. Nga gazkromatograma merret shpërndarja e n-parafinave dhe e izoprenoideve (në mënyrë të veçantë pristani dhe fitani) si dhe disa shënues biologjikë (sterane dhe terpane). Informacioni i marrë mbi përbërjen e mostrës reflekton ndikimin e faktorëve të ndryshëm gjeokimik si tipi i lëndës organike, ambienti i depozitimit, shkalla e maturimit termik si dhe efekte të tjera që e transformojnë naftën e formuar si biodegradimi, shpëlarja nga uji, etj. Vet pamjet vizuale të gazkromatogramës shërbejnë si "gjurmë gishtash", duke treguar prezencën, mungesën dhe përmbajtjen e komponimeve të ndryshme, duke bërë kështu krahasime për ngjashmërinë ose jo midis kampioneve (fig.2). Nga fraksioni i ngopur merren këto parametra gjeokimik : shpërndarja në përqindje relative e n - parafinave, predominanca çift - tek OEP =

$$\frac{1+Q}{1-Q}, \text{ ku } Q = \frac{\text{termat tek} - \text{termat çift}}{\text{pristan} + \text{pristan} + \text{fitan}} , n-C_{17} \text{ dhe } n-C_{18} .$$

Tabela 1. Përbërja grupore në përqindje relative e benzotiofeneve

Nr.	Kampioni	Tipi	Permbajtja në përqindje relative				
			BT	DBT	MDBT	DMDBT	TMDBT
1	Karbunar 39	nafte	38,27	5,00	18,22	23,97	14,54
2	Kreshpan 3	nafte	4,72	4,44	33,43	38,87	18,54
3	Kolonje 8	nafte	37,70	5,44	26,58	24,29	5,19
4	Kolonje 691	nafte	5,32	2,16	28,02	43,25	19,83
5	Mollaj 6	nafte	8,26	3,60	28,18	36,86	23,09
6	Delvina 9	nafte	8,17	4,64	28,48	37,75	20,17
7	Gernec 4	nafte	8,40	3,97	30,34	36,07	21,22
8	Amonice 47	nafte	28,95	3,80	21,64	26,32	19,30
9	Cakran 25	nafte	2,45	2,72	30,98	46,20	17,66
10	Drashovice23	nafte	4,82	1,83	27,98	35,55	29,82
11	Romsis 4	nafte	42,04	1,50	19,70	26,58	10,18
12	Hekal 24	nafte	34,22	1,46	17,93	26,65	19,77
13	Hekal 12	nafte	18,78	6,46	28,59	25,96	20,22
14	Marinez 901	nafte	2,50	4,34	33,39	36,06	23,71
15	Prishta 1	nafte	1,65	4,41	34,38	36,76	22,79
16	Gorisht 121	nafte	28,23	1,61	19,22	32,12	18,82
17	Gorisht 11	bitumoid	11,06	10,58	41,83	26,20	10,34
18	Kremenar 2	bitumoid	2,14	4,47	33,59	38,45	21,36
19	Cakran 13	bitumoid	0,00	2,89	28,94	46,95	21,22
20	Kraps 5	bitumoid	0,00	1,74	18,70	55,22	24,35
21	Kolonje 9	bitum	1,46	3,67	30,89	37,04	26,94
22	Kucove 557	bitum	3,67	2,81	22,03	35,64	35,85
23	Selenice 1	bitum	4,81	0,74	26,30	52,22	15,93
24	Tep.1/a	bitum	0,00	24,07	75,93	0,00	0,00

Bazuar në këto parametra gjykohet për shkallën e maturimit termik të naftave dhe lëndës organike dhe korelimet midis tyre. Sipas shkallës së mungesës së n – parafinave gjykohet për shkallën e biodegradimit : të pa biodegraduara, pjesërisht të biodegraduara dhe të biodegraduara (fig.3).

Informacioni që mbart fraksioni i ngopur lidhur me shkallën e maturimit termik si dhe lidhjeve gjenetike, humbet në saj të biodegradimit. Edhe hidrokarburët aromatik janë përbërës kryesor të naftës dhe lëndës organike, prandaj është e rëndësishme njohja e përbërësve të hidrokarburëve aromatik në nivel molekular, për të gjykuar për origjinën biogjene.

Disa komponime aromatik psh fenantrenet kanë ngjashmëri strukturore me komponime biogjene, steranet. Por pjesa më e madhe e hidrokarbureve poliaromatik (PAH) në naftë janë produkt i transformimeve komplekse të paraardhësve naftenik dhe olefinik biologjik, na saj të efekteve katalitik të mineraleve

Përbërja individuale e hidrokarburëve aromatik është e dobishme në shumë fusha të gjeokimisë së naftës së aplikuar sidomos në vlerësimin e maturimit dhe alterimin e naftave në rezervuar. Indeksi i metilfenantrenit ka rezultuar nga parametrat të maturitetit; ai korelon mjaft mirë me reflektancën e vitrinitit[3,4,6]. Përcaktimi i këtyre parametrave nuk mund të bëhet në kushtet e një analize rutinë, mbasi kërkohet ndarje e fraksionit aromatik në nën fraksione më të ngushta si dhe analiza me GC – MS.

Edhe informacioni që mbart përbërja individuale e hidrokarbureve të fraksionit aromatik humbet në saj të shpëlarjes nga uji (aromatikët janë më të tretshëm në ujë), biodegradimi apo të dy së bashku.

Duke qënë se komponimet sqfurore janë të fundit që preken nga biodegradimi, është e qartë që aty mund të ruhet më shumë informacion fillestar, që lidhet me maturimin termik, lidhjet gjenetike me shkëmbin mëmë dhe korelimet midis naftave, prandaj futet edhe ky parametër në kompleksin e studimeve gjeokimike, i cili mund të ndihmojë sidomos në ato raste, kur me parametrat e tjerë është e vështirë të nxirren konkluzione. Interpretimi i bazuar në parametrat e komponimeve sqfurore bëhet në mënyrë të ngjashme si edhe në rastin e n- parafinave dhe hidrokarbureve aromatik. Studimet e kryera [3,4,6] kanë treguar se shpërndarja e komponimeve sqfurore aromatike policiklike në naftë dhe në ekstrakte të shkëmbinjve ndryshon me shkallën e maturimit termik. Naftat shumë të maturuara karakterizohen nga koncentrimet shumë të ulëta të BT dhe të pasura me MDBT[9,10] ;

4-MDBT

raporti **DBT** si dhe raportet e DMDBT korelojnë mirë me indikatorët e tjerë të maturimit, të bazuar në shpërndarjen e hidrokarbureve në fraksionin e gazolinës dhe në fraksionin e ngopur të naftave[10].Ndryshimet në koncentrimet e komponimeve squfurore mund të lidhen me tipin e shkëmbit mëmë[15].

Tabela 2. Përmbajtja në përqindje relative e monometildibenzotiofeneve.

Nr.	Kampionet	Tipi	Përmbajtja ne perqindje relative		
			4 - MDBT	2 - + 3 - MDBT	1-MDBT
1	Karbunar 39	nafte	44,06	31,25	24,69
2	Kreshpan 3	nafte	51,39	40,26	8,35
3	Kolonje 8	nafte	51,34	37,39	11,28
4	Kolonje 691	nafte	54,36	33,85	11,79
5	Mollaj 6	nafte	52,63	33,83	13,53
6	Delvina 9	nafte	51,94	34,11	13,95
7	Gernec 4	nafte	49,36	33,69	16,95
8	Amonice 47	nafte	41,89	29,73	28,38
9	Cakran 25	nafte	53,51	36,84	9,65
10	Drashovice23	nafte	48,36	31,15	20,49
11	Romsi 4	nafte	61,07	30,53	8,40
12	Hekal 24	nafte	36,50	32,32	31,18
13	Hekal 12	nafte	47,28	33,47	19,25
14	Marinez 901	nafte	52,50	36,50	11,00
15	Prishta 1	nafte	55,61	34,76	9,63
16	Gorisht 121	nafte	40,56	27,97	31,47
17	Gorisht 11	bitumoid	41,95	26,44	31,65
18	Kremenar 2	bitumoid	54,91	34,10	10,98
19	Cakran 13	bitumoid	61,11	26,67	12,22
20	Kraps 5	bitumoid	37,21	32,56	30,23
21	Kolonje 9	bitum	51,66	35,55	12,80
22	Kucove 557	bitum	43,14	31,37	25,49
23	Selenice 1	bitum	47,89	28,17	23,94
24	Tep.1/a	bitum	36,59	31,71	31,71

Tabela 3. Raportet midis komponimeve të ndryshme squfurore.

Nr	Kampionet	Tipi	Raportet							
			MDR1 1	MDR2 -3	MDR 4	MDR R	BDR R	MDR7 T	MDR6 T	MDR5 5
1	Karbunar 39	nafte	1,80	2,27	3,20	1,78	0,64	14,84	0,78	0,45
2	Kreshpan 3	nafte	0,63	3,03	3,87	6,15	0,05	1,06	0,86	0,76
3	Kolonje 8	nafte	0,55	1,93	2,51	4,55	0,61	6,93	1,09	0,60
4	Kolonje 691	nafte	1,53	4,40	7,07	4,61	0,06	0,47	0,65	0,98
5	Mollaj 6	nafte	1,06	2,65	4,12	3,89	0,09	2,29	0,79	0,51
6	Delvina 9	nafte	0,86	2,10	3,19	3,72	0,09	1,76	0,75	0,52
7	Ger nec 4	nafte	1,41	3,15	4,26	3,03	0,09	2,19	0,75	0,51
8	Amonice 47	nafte	1,62	1,69	2,38	1,48	0,41	7,61	0,82	0,42
9	Cakran 25	nafte	1,10	4,20	6,10	5,55	0,03	0,90	0,67	0,58
10	Drashovice2 3	nafte	3,13	4,75	7,38	2,36	0,05	2,63	0,79	0,45
11	Roms i 4	nafte	1,10	4,00	8,00	7,27	0,73	28,00	0,74	0,44
12	Hekal 24	nafte	3,90	4,05	4,57	1,17	0,52	23,90	0,67	0,48
13	Hekal 12	nafte	0,85	1,48	2,09	2,46	0,23	2,91	1,10	0,50
14	Marinez 901	nafte	0,85	1,48	2,09	2,46	0,03	0,58	0,93	0,57
15	Prishta 1	nafte	0,75	2,71	4,33	5,78	0,02	0,38	0,94	0,53
16	Gorisht 121	nafte	3,75	3,33	4,83	1,29	0,39	17,50	0,60	0,39
17	Gorisht 11	bitumoi d	1,25	1,05	1,66	1,33	0,12	1,05	1,60	0,36
18	Kremenar 2	bitumoi d	0,83	2,57	4,13	5,00	0,02	0,48	0,87	0,52
19	Cakran 13	bitumoi d	1,22	2,67	6,11	5,00	0,00	0,00	0,62	0,33
20	Kraps 5	bitumoi d	3,25	3,50	4,00	1,23	0,00	0,00	0,34	0,48
21	Kolonje 9	bitum	1,08	3,00	4,36	4,04	0,02	0,40	0,83	0,55
22	Kucove 557	bitum	2,00	2,46	3,38	1,69	0,04	1,31	0,61	0,46
23	Selenice 1	bitum	8,50	10,00	17,00	2,00	0,04	6,50	0,50	0,39
24	Tep.1/a	bitum	1,00	1,00	1,15	1,15	0,00	0,00	--	0,46

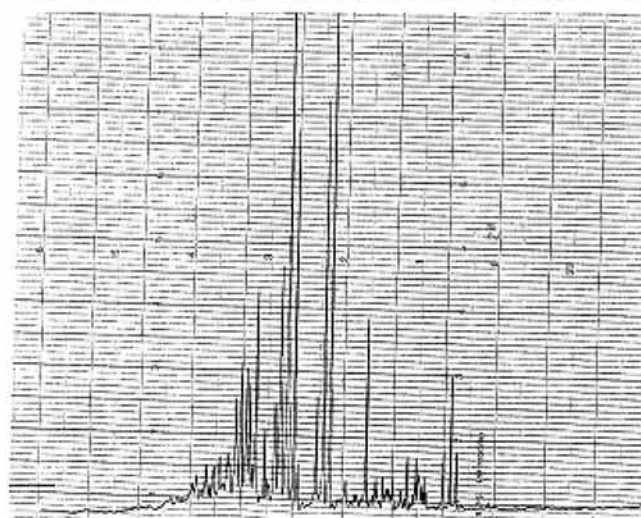
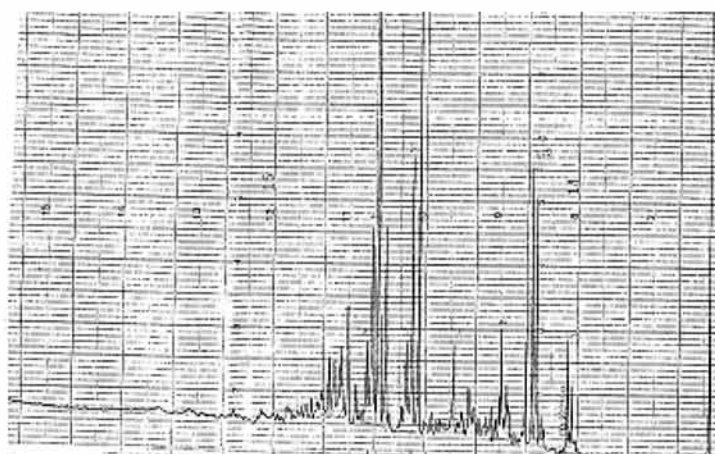
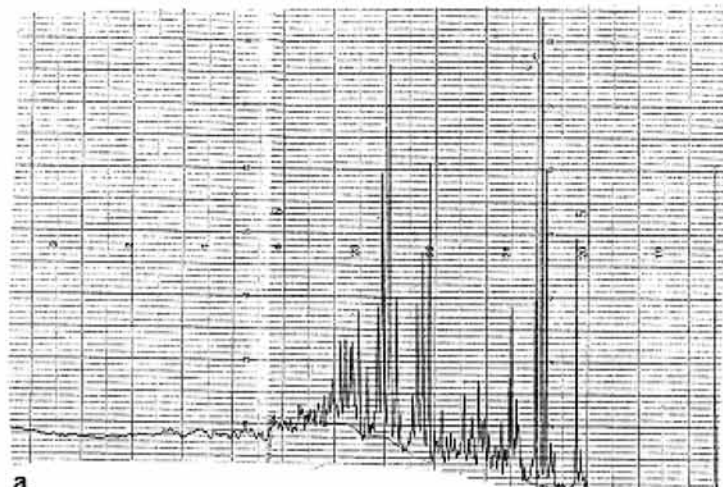
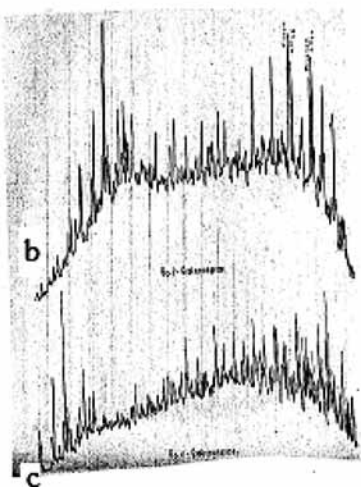
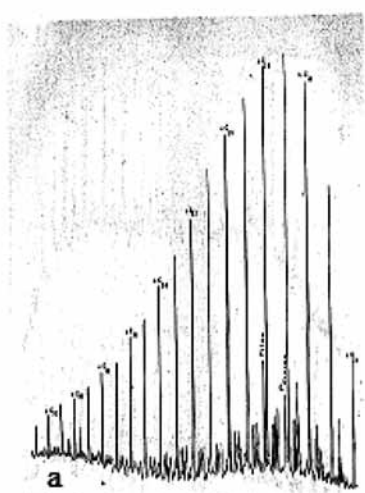


Fig.3. Fig.4.

Fig.3. Gazkromatograma të fraksionit të ngopur të naftave: a) naftë e pabiodegraduar; b) naftë pjesërisht e biodegraduar ; c) naftë e biodegraduar.

Fig.4. Gazkromatograma të komponimeve sqfurore të naftave : a) Ka37 me përmbajtje të lartë të BT ; b) Ro3 me përmbajtje mesatare të BT ; c) me përmbajtje të ulët të BT. Shkalla e maturimit rritet nga a) në c).

Bazuar në rezultatet e analizave të komponimeve sqfurore mund të bëhet ky klasifikim i kampioneve të analizuar :

1- Sipas shpërndarjes grupore në përqindje relative të benzotiofeneve (BT, DBT, MDBT, DMBT, TMBT) (tab. 1)

Vet pamjet vizuale të profileve gazkromatografik japin informacion për krahasimin e naftave (fig.4).Kampionet

e analizuar mund të klasifikohen në tre grupe: grupi i parë me shkallë maturimi më të lartë dhe dy grupet e tjera me shkallë maturimi më të ulët. Ky klasifikim përcaktohet kryesisht nga përmbajtja e BT.

Grupi i parë (me përmbajtje të ulët të BT nga 0 deri në 20%):

Gernec 4, Mollaj 6, Ko 691, Del 9, Kr 3, Ca 25, Dr 23, Go 11, Ma 901, Pr 1 dhe

Kremenar2, Selenicë 1, kolonja 9, Ca 13, Kr 5, Q,Stalin, Tep 1/a.

Grupi i dytë (me përmbajtje të lartë të BT nga 20 deri në 30% :

He 12, Go 121, Am 47.

Grupi i tretë (me përmbajtje shumë të lartë të BT(30 deri në 40%):

Ko 8, Ka 39, He 22, Ro 4.

Në mënyrë të ngjashme edhe vlerat e ulëta të raportit BT/DBT (tab.3) u përkasin naftave shumë të maturuara, prandaj edhe sipas këtij raporti vlen i njëjti klasifikim : Grupi i parë me vlera të ulëta të raportit 0 deri në 2,5; grupi i dytë me vlera më të larta 2 deri në 7 dhe grupi tretë me vlera shumë të larta 10 deri në 30. Bëjnë përjashtim dy kampione : Ko 8 bën pjesë në grupin e dytë, kurse Go 121 bën pjesë në grupin e tretë.

Raporti BDR (tab.3) merr vlera shumë të ulëta nga 0,01 deri në 0,1 për grupin e parë, vlera më të larta për grupin e dytë nga 0,1 deri në 0,4 dhe vlera shumë të larta nga 0,5 deri në 0,8 për grupin e tretë.

Kujdes duhet patur sepse BT, duke qenë me pikë vlimi të ulët, mund të mos kontrollohen dot humbjet gjatë avullimit, sidomos për bitumet dhe ekstraktet shkëmbinjve.

2- Sipas shpërndarjes në përqindje relative të mono metildibenzotiofeneve.

Në këtë rast si bazë për klasifikim shërben fakti që naftat shumë të maturuara karakterizohen nga vlera të ulëta të 1 - MDBT në krahasim me MDBT -et e tjerë[15].

Edhe sipas këtij treguesi naftat klasifikohen në tre grupe :

Grupi i parë (me përmbajtje të ulët të 1-MDBT nga 8 deri në 15%)

Ko 691, Kr 3, Ko 8, Ca 25, Ro 4, Ma 901, Pr1 dhe Kremenar1(bitum), Kol9(bitum),Ca 13 (bitumoid);

Grupi i dytë (me përmbajtje të lartë të 1 - MDBT nga 15 deri në 20%)

Gër 4, Dr23, Mo 6, Del 9.

Grupi i tretë (me përmbajtje shumë të lartë të MDBT nga 20 deri në 30 %)

He 24, Go 121, Ka 39, Am 47 dhe Go 11 (bitumoid) Kraps 5 (bitum), Q.Stalin 557 (bitum), Tep 1/a(bitum).

Grupi i parë i përket naftave shumë të maturuara, grupi i dytë naftave të maturuara dhe grupi i tretë naftave pak të maturuara.

Një informacion i rëndësishëm për maturimin termik dhe moshën e naftave mund të merret prej raportit të 2- dhe 3- MDBT, termodinamikisht më të qëndrueshëm me 1- dhe 4- MDBT më pak të qëndrueshëm [13]. Vlerat e këtij raporti MDR5 ndryshojnë shumë pak, gjë që tregon që ndryshimet që kanë pësuar këto komponime nga faktor të ndryshëm fiziko-kimik janë të vogla dhe me anë të indikatorëve gjeokimik të komponimeve sqfurore mund të merret një

informacion i rëndësishëm mbi shkallën e maturimit termik dhe lidhjet gjenetike me shkëmbin mëmë.

3 - Sipas raporteve MDR1, MDR2-3, MDR4 dhe MDR Studimet[4,5,6,10] kanë treguar një rritje të shkallës së maturimit me rritjen e 1-MDBT në raport me 3 izomerët e tjerë (konkretisht me 4-MDBT) dhe me DBT, gjë që pasqyrohet në vlera të larta të MDR dhe vlera të ulëta të MDR1. Në bazë të këtyre raporteve kemi këtë klasifikim:

Grupi i parë (vlera shumë të larta të MDR nga 4 deri në 7)

Ro 4, Pr 1, Kr 3, Ca 25, Ko 691, Ma 901, Ko 8 dhe Ca 13(bitumoid), Krem 2 (bitumoid), Kol 9 (bitum)

Grupi i dytë (vlera të larta të MDR nga 2 deri në 4)

Mo 6, Del 9, Ger4, Dr 23, He 12.

Grupi i tretë (vlera të ulëta të MDR më të vogla se 2)

Go121, Am47 Ka 39, He24 dhe Sel1(bitum)Kuçovë (bitum) Kraps 5(bitumoid), Go 11(bitumoid)dhe Tep1/a (bitum)

Sipas vlerave të raportit të MDR1 ka përputhje me klasifikimin e mësipërm, por grupi i parë dhe i dytë nuk mund të veçohen me anë të këtij parametri(vlerat e MDR1nga 0,5 deri në 1,5), për grupin e tretë ka përputhje të plotë me klasifikim e mësipërm (vlerat e MDR1nga 1,5 deri në 8).

Naftat Ko 691, Kr 3, Ca 25, Ma 901, Pr 1, dhe Ko 9(bitum) dhe Ca 13(bitumoid) vlerësohen si shumë të maturuara me të gjithë indikatorët e komponimeve sqfurore.

Konkluzione

Metodika e aplikuar bën të mundur përfshirjen e përcaktimit të komponimeve sqfurore në fraksionin aromatik si analizë rutinë në skemën standarde analitike të laboratorëve të gjeokimisë organike.

Nga analizat e kryera nxirren një sërë parametrash, që ndihmojnë në interpretimet gjeokimike për shkallën e maturimit termik, lidhjet gjenetike dhe korelimet e naftave dhe ekstrakteve të shkëmbinjve mëmë.

Indikatorët gjeokimik të komponimeve sqfurore nuk mund të përdoren në mënyrë të njëanshme, por gjithmonë krahas indikatorëve të tjerë gjeokimik dhe të dhënave gjeologjike.

Rekomandime

Me përmirësime të mundshme metodika mund të përdoret në laboratorët e gjeokimisë organike dhe treguesit që nxirren të bëhen pjesë e kompleksit të indikatorëve gjeokimik të studimeve për naftë dhe gaz. Studimi i komponimeve sqfurore me anë të detektorit FPD të bëhet edhe në fraksionet e tjera për një njohje të thelluar të përbërjes së naftave.

Studimi i komponimeve sqfurore të bëhet pjesë e studimeve të mjedisit.

Literatura

- [1] Shkurtaj B. Përcaktimi gazkromatografik me kolona kapilare i hidrokarbureve aromatik dhe komponimeve squfurore në fraksionin mbi 2000C të naftës bruto dhe në shkëmbinj të mëmë të naftës. Fier 1984. Fondi i ING Fier.
- [2] Shkurtaj B. Përcaktimi i shpërndarjes së n – parafinave në naftë me anë të kromatografisë në fazë të gaztë me kolona kapilare. Nafta dhe gazi Nr.2, 1982, Fier.
- [3] Bordenave M.L. Applied Petroleum Geochemistry. edition Technip, 1998.
- [4] Radke M. Organic Geochemistry of Aromatic Hydrocarbons. Advanced in Petroleum Geochemistry, vol.2. 1987.
- [5] Radke M., Ęelte D.H. Geochemica at Cosmocimica Acta, vol.46,1982,p1 – 10.
- [6] Radke M., Ęelte D.H. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of organic matter type. Advanced in organic geochemistry, Vol. 10,1986, p. 51 – 63.
- [7] Sokolov B.A., Bertuzhiev M.H. Ximiceskij sostav njeftje i prirodnih gazovv svjazi s ih proishezhdenie.
- [8] Barker C. Organic Geochemistry in Petroleum Exploration.1986.
- [9] Schou L. Myhr M.B. Sulfur aromatic compounds as maturity parameter. Organic Geochemistry vol. 13, 1986, p. 61 – 66.
- [10] Chalchmakhchev A. Suzuki N. Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleums from the Busuluk depression, Russia. Organic Geochemistry, vol. 23, 1995.
- [11] Chalchmakhchev A. Suzuki N. Saturates biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source rock lithologies of kazakhstan, Japan, and Russia.
- [12] Ettore L.S. Practical gas chromatography. Perkin Elmer 1973.
- [13] Schou L., Myhr B. Org. Geochemistry Vol. 13,1988, p. 61 – 66.
- [14] Stoljarov B.V., Savinov I.M. Rukavodstvo k praktikum rabotam pa gazovoj hromatografi.
- [15] Hugles.B. Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks. J.G.Palaca, Ed., AAPG, Tulsa pp181-196.