

ABŞERON NQ YATAQLARI NEFTLƏRİNİN SPEKTROSKOPİK ELLİPSOMETRİK TƏDQIQI

X.N. ƏHMƏDOVA, E.H. ALIZADE, C.N. CƏLİLLİ, S.M. BAĞIROVA, N.T. MƏMMƏDOV,
*AMEA-nın H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
AZ-1143, Azərbaycan, Bakı, H.Cavid pr.131
e-mail x.khalilova@rambler.ru*

Azərbaycanın müxtəlif neft yataqlarından əldə edilmiş xam neft və Xəzər dənizinin müxtəlif bölgələrindən götürülmüş dəniz suyu nümunələri otaq temperaturunda spektroskopik ellipsometriya vasitəsilə 200-1700 nm-lik spektral diapazonda tədqiq edilmişdir. Hər bir həcmi və dəniz səthi üzərinə tökülən neftin nazik təbəqələri üçün optik sabitlər, dielektrik funksiya tapılmışdır. Aparılan tədqiqatlar dielektrik funksiyanın neftin genetik identifikasiyası üçün unikal optik iz kimi istifadəsinin mümkünlüyünü göstərir

Açar sözlər: spektroskopik ellipsometriya, optik sabitlər, dielektrik funksiya, xam neft, dəniz suyu
UOT:

1. GİRİŞ.

Neft axıntılarının dəniz mühitinə ziyanverici təsiri məlumdur. Bir neçə tədqiqat qrupları bu mövzu üzrə öz tədqiqat nəticələrini məruzə etmişlər [1]. Optik üsulların qısa müddətdə geniş sahələri əhatə etmək qabiliyyətinə görə, onlardan ətraf mühitin monitorinqində geniş istifadə olunur. Lakin, qalın neft ləkələri asanlıqla aşkar edildiyi və toplandığı halda, nazik təbəqələrlə (nanoölçülü) bağlı problemlər hələ də öz həllini tapmamışdır və onlar daha az tədqiq olunub. Nazik təbəqələr müasir sürüşən toplama sistemlərinin tətbiq sahəsi xaricindədir.

Neft ləkələrinə dair bir neçə tədqiqatlar nəticəsində göstərilmişdir ki, gündüz vaxtı müşahidə edilən kontrast əsasında neft ləkələrinin aşkar edilməsi həmin ləkələrin qalınlığından asılıdır [2]. Adətən, neftin sındırma əmsalı suyun sındırma əmsalından çox olduğu üçün, həcmli suyun infraqırmızı diapazonda şüalanması həcmli neftin şüalanmasından yüksəkdir. Bu da, su ilə neftin temperaturu eyni olduğu zaman, həcmli suyun həcmli neftdən daha "isti" görünməsinə gətirib çıxarır. Günəş şüası altında diferensial qızma dərəcəsi, daha yüksək udulması və daha az istilik keçirməsi olan neftin temperaturunun ətrafdakı suyun temperaturundan yüksək olmasına gətirib çıxarır. Bu da, neft ləkələrinin günəş işığında aşkar edilməsində adətən müşahidə edilən təbii və üzərində neft layı olan dəniz səthinin kontrastında özünü biruzə verir. Neft layı nazik olduqda isə (mikronlar ölçülərində) əks proses baş verir [3]. Lakin, bunu izah edən fiziki model təklif olunmamışdır. Neft layları ilə örtülmüş su sahələrinin düzgün aşkar edilməsi, habelə neft laylarının qalınlığının təyin edilməsi üçün, layın qalınlığından asılı olaraq dəyişən optik xassələrin öyrənilməsi çox vacibdir

Neftin öyrənilməsi üçün indiyədək istifadə olunan optik üsullar neft nümunələrindən keçən, və yaxud əks olunan işıq siqnalının intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Belə üsulların xroniki çatışmazlığı ölçmələrin nəticələrindən alınan məlumatların az olması ilə əlaqədardır.

Həcmi sistemlər, həmçinin onların nazik təbəqəli növləri daxil olmaqla əldə edilməli geniş məlumatlar, qatların optik xüsusiyyətlərini öyrənmək üçün dünya standartı ellipsometriya metodologiyasını təklif edir [4]. Ellipsometriya da neftin öyrənilməsində çox böyük əhəmiyyət daşıyır. Məsələn, neft-dəniz suyu sistemində daxil olan ultranazik xam neft qatının optik parametrləri spektroskopik

ellipsometri ilə geniş spektral diapazonda əsaslı şəkildə müəyyən edilə bilər. Qeyd edək ki, neft-dəniz suyu sistemindəki ultranazik neft laylarının aşkarlanması standart intensivliyə əsaslanan texnikanın qabiliyyəti xaricindədir [5].

Ellipsometrik metodların neftə tətbiqinin daha bir vacib aspekti neftin identifikasiyası məsələsi ilə bağlıdır. Ellipsometrik tədqiqatlardan alınan dielektrik funksiya, şüalandıran obyektin molekulyar və atomlarının elektron keçidlərinə və vibrasiya həyəcənlanmasına uyğun gələn tezlik diapazonunda təyin olunaraq onun təkrar olunmaz "dielektrik barmaq izləridir (dielektrik fingerprint)". Neftlər, hətta çox cüzi izotop tərkib, tip və biomarkerlərin və heterokomponentlərin konsentrasiyası fərqlərinə malikdirsə, müxtəlif dielektrik funksiyalarına da malik olacaqlar.

Bu işin məqsədi Abşeron yarımadasının (Azərbaycan) müxtəlif neft yataqlarından olan neftlərin və bu neftlərin Xəzər dənizi səthində yayılmış nazik təbəqələrinin Spektroskopik Ellipsometriya üsulu ilə optik sabitləri və dielektrik funksiyanı haqqında tam məlumat əldə etməkdir.

2. TƏCRÜBƏLƏR.

Dəniz suyu nümunələri Xəzər dənizinin Azərbaycana məxsus hissəsinin müxtəlif yerlərindən toplanılmışdır. Bunlar, şimalda - Nabran, mərkəzdə - Abşeron və cənubda - Lənkəran ərazisindən toplanmış nümunələrdir. Seçilmiş hissələr bir-birindən kifayət qədər uzaqdır və alınan su nümunələri arasındakı fərqi (əgər varsa) müşahidə edə bilərsiniz.

Neftin optik parametrlərini təyin etmək üçün, müxtəlif Abşeron NQR yataqlarına mənsub neftlər toplanmış və bu nümunələr üzərində tədqiqatlar aparılmışdır. Bunlar Korgöz, Naftalan, Neft daşları (ND), Lökbatan, Balaxanı (BL) kimi neft yataqlarından götürülən neft nümunələridir. Bu neft yataqlarından alınan neftlərin sıxlıqları (0.87q/sm³) eyni olmasına baxmayaraq, XRF (X-Ray Floresan) analizi ilə neftlər üçün təyin olunan elementar tərkib nisbətən fərqlidir. Cədvəl 1-də iki neft nümunəsinin göstəriləndiyi kimi, ND və BL neftlərinin bir qədər fərqli miqdarda karbohidrogen və kükürd tərkibləri aydın görünür. Belə nəticə hər bir növ neft nümunəsi üçün keçərlidir.

Cədvəl 1.
ND və BL neft sahələrindən götürülmüş neftlərin tərkibi

Neft	Hidrokarbonantlar	S
ND	99.8844 %	0.1194%
BL	99.7046 %	0.2750 %

3. SPEKTROSKOPİK ELLİPSOMETRİK MƏLUMATLAR.

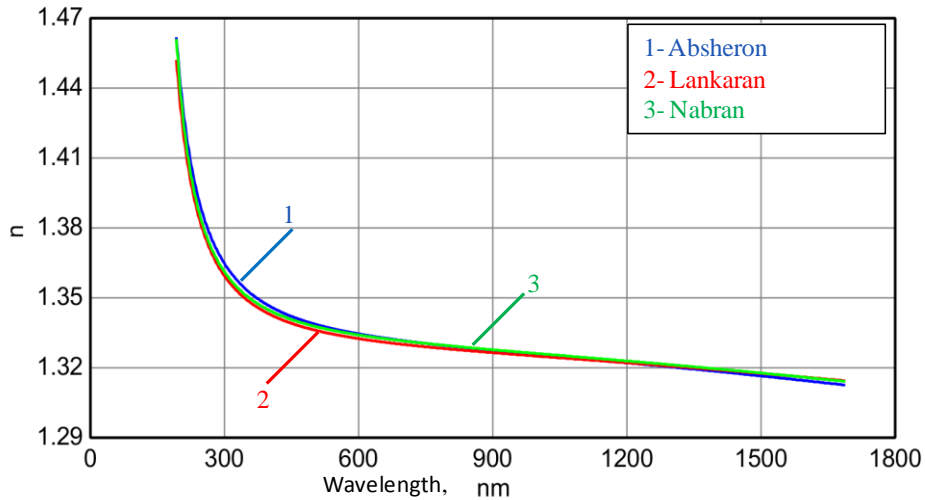
Əvvəllər olduğu kimi [6], spektroskopik ellipsometriya tədqiqatlarını aparmaq üçün, biz Woolam 2000 spektroskopik ellipsometrinə işə salırıq. Spektroskopik ellipsometrik parametrlər ψ (amplitud parametri) və Δ (faza parametri) dəniz suyu, xam neft və xam neft-dəniz suyu sistemləri üçün 50, 55, 60, 65, və 70° düşmə bucağında 200-1700 spektral diapazonda otaq temperaturunda ölçülmüşdür. Əks olunan işığın depolyarizasiyası bütün əldə olunan spektral aralıqlarda müşahidə edilməmişdir. Əldə edilmiş ellipsometrik məlumatların rəqressiya analizindən optik sabitlər alınır. İzotropik mühit və ya izotropik nazik təbəqə/altlıq sistemi üçün hesablanmış ψ və Δ əmsalla-

rının məlumatlarını nəzəriyyə ilə uyğunlaşdırmaq üçün, optik model istifadə edilmişdir. Sındırma əmsalı n və udulma əmsalının (ekstensiya əmsalı) k dispersiyasını simulyasiya etmək üçün, Gaussian ossilyatorundan istifadə edilmişdir. Orta kvadratik xəta 1.5-dən aşağıdır.

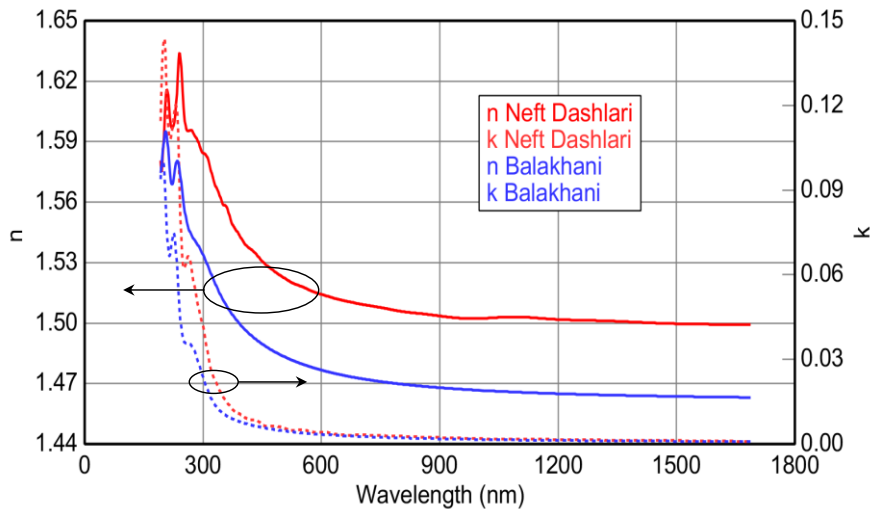
4. NƏTİCƏLƏR VƏ MÜZAKİRƏLƏR

Şəkil 1-də Abşeron (1), Lənkəran (2) və Nabran (3) su nümunələrinin sındırma əmsalının dalğa uzunluğundan asılılıq qrafiki göstərilmişdir. Absorbsiya indeksi çox kiçik olduğu aşkar edilmişdir. Şəkil 1-dən görüldüyü kimi, Azərbaycanın Xəzər dənizi sahilindəki müxtəlif bölgələrindən götürülmüş dəniz suyu nümunələri bir-birindən az fərqlənir və bu fərqin əsasən müxtəlif NaCl konsentrasiyası ilə bağlılığı, Bruggemanın effektiv mühit yaxınlaşması analizi ilə müəyyən edilir.

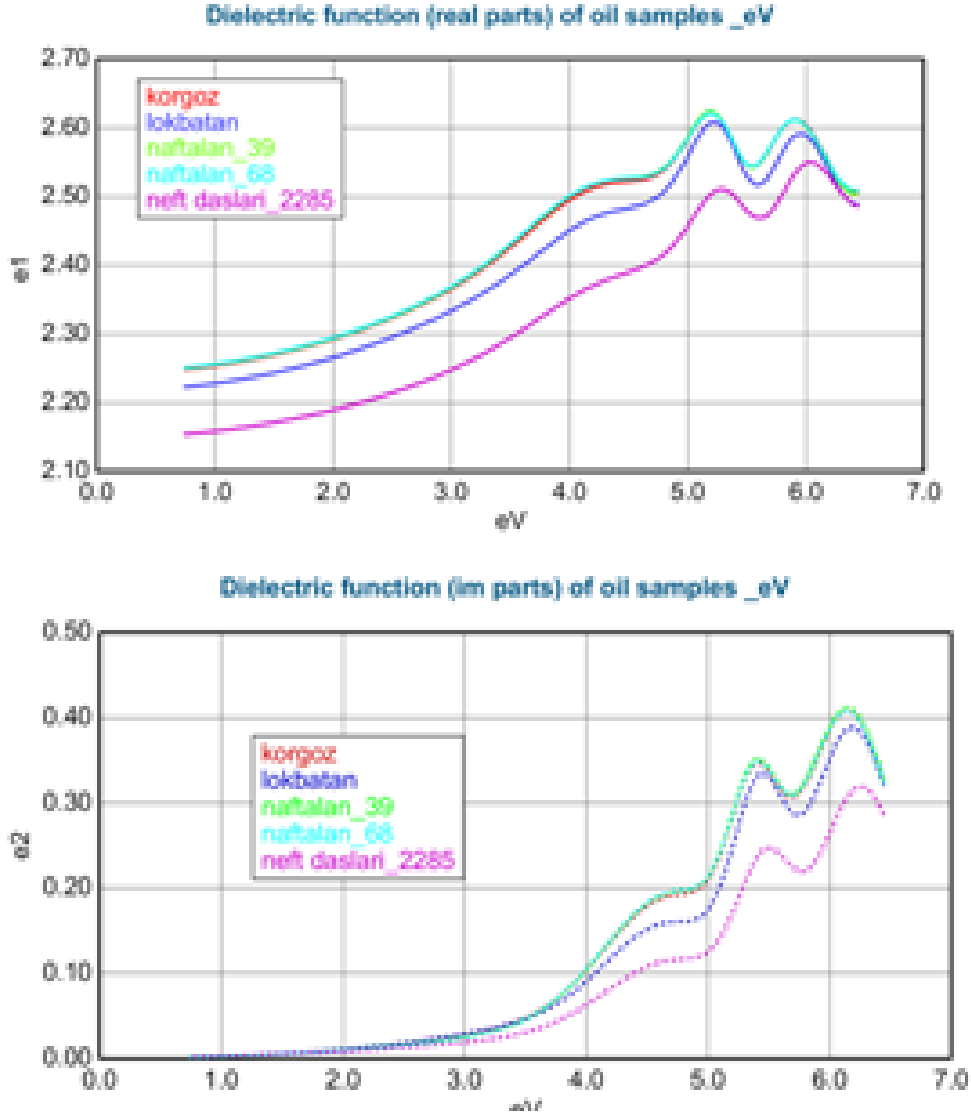
Quassian ossilyatorlu dispersiya modelindən istifadə etməklə tapılan BL və ND xam neftlərinin optik sabitləri n və k şəkil 2-də göstərilmişdir. Həmçinin, digər növ neft nümunələri üçün də optik parametrlər şəkil 3-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Dəniz suyu nümunələrinin dalğa uzunluğundan asılı sındırma əmsalı (n) 1- Abşeron, 2- Lənkəran, və 3- Nabran.



Şəkil 2. ND və BL xam neft nümunələrinin optik sabitləri (n , k).



Şəkil 3. Müxtəlif növ xam neft nümunələrinin optik sabitləri

Spektroskopik ellipsometriya ölçülərinin düzgünlüyünü (n və ya k üçün ~ 0.001 dəqiqliklə) ND və BL xam neft nümunələrinin optik sabitləri arasındakı fərqdən açıq-aydın görünür. Ultrabənövşəyi oblastdan infraqırmızı spektral aralığa qədər hərəkət edərkən, ND və BL neftlərinin sındırma əmsalları arasındakı fərqin artdığı görünməkdədir. Uzun dalğa oblastından qısa dalğa uzunluğuna gedərkən, fərq artır. ND və BL xam neft nümunələrinin kompleks dielektrik funksiyalarına görə tətbiq olunan müxtəlif dəstə Gauss ossilyatorlarının olması n və k arasında müşahidə olunan fərqin yaranmasının əsas səbəbi kimi izah olunur. Qeyd edək ki, kompleks dielektrik funksiya (ϵ) optik sabitləri ilə müəyyən edilir:

$$\epsilon = (n^2 - k^2) + i 2nk \quad (1)$$

və biz optik sabitləri bildikdən sonra, dielektrik funksiyanı birbaşa təyin edə bilirik (şəkil 3).

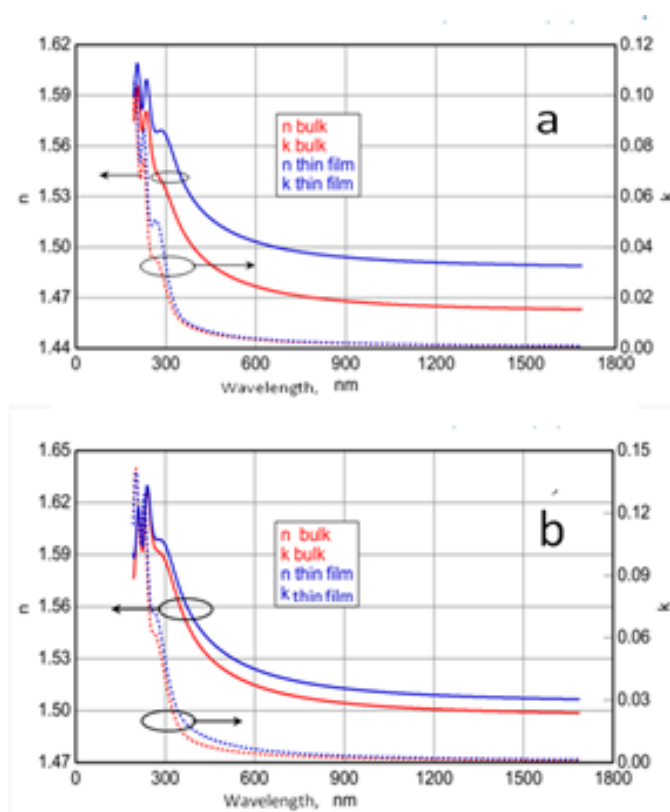
Şəkil 2-ni müqayisə etsək, demək olar ki, ND ossilyatorlar dəstəsinin ossilyatoruna daxil olan enerji, amplitud və genişlənmə parametrləri BL neft nümunələrinə daxil olan ossilyatorlardan fərqlənir. Bu fərq götürülmüş

digər nümunələrə də şamil edilir. Bu, o deməkdir ki, neft nümunələrinin dielektrik funksiyasını təyin etməklə və reqressiya analizi aparmaqla biz neft mənbələrini identifikasiya edə bilirik.

Belə bir nəticə xam neftin həcmi nümunələri üçün qüvvədə olsa da, neft damlaları üçün tam aydınlıq təşkil etmir. Eyni zamanda, dəniz səthi üzərinə tökülən neft probleminin də həlli aktualdır.

Xam neft-dəniz suyu sisteminə müraciət edərək ND və BL neft nümunələrinin nazik təbəqələri üçün əldə olunan nəticələri nəzərdən keçirək.

Şəkil 4-də ND və BL xam neft nümunələrinin və bu neftlərin Nabran dəniz suyu səthinə tökülmüş nazik təbəqələrinin optik sabitləri birlikdə göstərilmişdir. ND neftləri (şəkil 4a) və BL neftlərini (şəkil 4b) diqqətlə nəzərdən keçirsək görürük ki, həcmi nümunə ilə nazik təbəqələrin spektral xüsusiyyətləri eynidir. Gauss ossilyatorunu tətbiq etməklə aparılan analizlərdən götürülmüş nümunənin həcmi və nazik təbəqəsi üçün ossilyatorlar dəstəsi eyniliyi nəzərə çarpır: ossilyatorların mərkəzi enerjisi eynidir, lakin optik sabitlərdə müşahidə olunan fərq eyni ossilyatorun amplitudları və genişlənmələrinin parametrləri arasındakı fərqdən yaranır.



Şəkil 4. Həcmi xam neftin optik sabitləri (qırmızı xətt) və nazik təbəqəsi (göy xətt); a - ND nefti, 60 nm qalınlıqda lay; b – BL nefti, 80 nm qalınlıqda lay.

Beləliklə aydın olur ki, neftlərin optik parametrləri qalınlıqdan asılıdır. Belə nəticəyə gələ bilərik ki, neft nə qədər az olsa da, biz onun mənbəyini aşkarlaya bilirik.

Neftin geokimyəvi tarixində biomarkerlər yataqların müasir geokimyəvi axtarışı üsullarının əsası olaraq birinci dərəcəli rol oynayırlar. Hal-hazırda, neftdə 500-dən yuxarı biomarkerlər - ilkin bioorqanik birləşmələrin xarakterik xassələrini özündə saxlamış karbohidrogenlər müəyyən edilmişdir. Bunlardan təqribən üçdə biri bütün mümkün olan geokimyəvi korrelyasiyalarda geniş istifadə olunur. Neftin biomarkerləri müxtəlif sinif karbohidrogenlərlə - alkanlar, siklanlar və arenalarla təmsil olunmuşdur. Biomarkerlərin yüzə qədəri (alkanlar, siklanlar və arenalar) xromato-kütlə-spektrometriya analizi üsulu ilə müəyyən oluna bilər. Biomarkerlərin neftlərdə paylanması istənilən qanunauyğunluqları onların xarakterik “barmaq izləri”- fingerprintləridir.

Götürülmüş neftin ümumi həcmindəki biomarkerlərin fraksiyalarının təyin edilməsi çox çətin və bahalı məsələdir. Ona görə də, hər hansı maddə üçün əvəzolunmaz optik barmaq izi rolunu oynayan biomarker-əsaslı təsnifatı dielektrik funksiya ilə yaratmaq çox cəlbədidir.

4. NƏTİCƏLƏR

4. NƏTİCƏLƏR

Biz müxtəlif neft sahələrindən götürülmüş həcmi xam neftlərin və onların ultra nazik təbəqələrinin optik sabitlərini (dielektrik funksiyasını) spektroskopik ellipsometriyanı tətbiq etməklə öyrənirik. Eyni zamanda, fundamental optik parametrləri ossilyatorlar dəstəsinin köməyi ilə tapmaqla, məsələni daha dəqiq həll etmişik.

Biz neftlərin ünvanlı identifikasiyası üçün dielektrik funksiyasını (optik barmaq izi) təklif etirik. Neftin genetikası biomarkerlərin dielektrik funksiyası ilə birə-bir uyğunluğu zaman tam verilə bilər.

Gələcəkdə, spektroskopik ellipsometrik neft tədqiqatlarında seçilmiş neft nümunələrinin ilkin prinsiplərdən (*ab-initio*) elektron və vibrasiya spektrlərinin öyrənilməsi, dielektrik funksiyası əsasında neftlərin ünvanlı identifikasiyasına geniş yol açacaqdır.

- [1] Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution (GESAMP), 1993, Impact of oil and related chemicals on the marine environment, Reports and Studies No 50, 180 pp.
- [2] N. Hurford. 1989, The remote sensing of oil slicks, Wiley, Chichester, UK, 165 p.
- [3] W.C. Shih, B. Andrews. 2008, Modeling of thickness dependent infrared radiance contrast of native and crude oil covered water surfaces, Optics Express, 16, pp.10535-10542.
- [4] H. Fujiwara. 2007, Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications, West Sussex John Wiley & Sons Ltd, 369 p.
- [5] M. Fingas. 2011, Oil Spill Science and Technology, Elsevier, 1192 p.
- [6] E. Mammadov, N. Naghavi, Z. Jehl, G. Renou, T. Tiwald, N. Mamedov, D. Lincot, J. Guillemoles. 2014, Thin Solid Films, 571/3, pp. 593-596.

Kh.N. Ahmadova, E.H. Alizade. J.N. Jalilli, S.M. Bagirova, N.T. Mammadov

THE INVESTIGATION OF OIL FROM OIL AND GAS FIELDS IN ABSHERON PENINSULA BY SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY METHOD

The crude oil from different oil fields in Azerbaijan and also sea water from Caspian Sea different places are investigated by spectroscopic ellipsometry in spectral range 200-1700nm at room temperature. The optical constants and dielectric functions are obtained for both massive samples of each substation and super-thin layers of crude oil on sea water surface. The possibility of dielectric function use as unique optic "finger print" for oil identification is shown.

Х.Н. Ахмедова, Э.Г. Ализаде, Дж. Н. Джалилли, С.М. Багирова, Н.Т. Мамедов

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ НЕФТИ ИЗ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА АБШЕРОНСКОМ ПОЛУОСТРОВЕ

Сырая нефть из различных месторождений в Азербайджане, а также морская вода из различных мест Каспийского моря были исследованы с помощью спектроскопической эллипсометрии в спектральном диапазоне 200-1700 нм при комнатной температуре. Оптические константы и диэлектрическая функция были получены как для массивных образцов каждой субстанции, так и для сверхтонких слоёв сырой нефти на поверхности морской воды. Показана возможность использования диэлектрической функции как уникального оптического «отпечатка пальцев» для идентификации нефти.

Qəbul olunma tarixi: 18.04.2018