

# **AMASRA YÖRESİNDEKİ (ZONGULDAK HAVZASI) KARBONİFER YAŞLI KİLTAŞLARININ ANA KAYA ÖZELLİKLERİ**

## **SOURCE ROCK CHARACTERISTICS OF THE CARBONIFEROUS CLAYSTONES IN THE AMASRA AREA (ZONGULDAK BASIN)**

**Sultan ÖZGÖKÇE ve M. Namık YALÇIN**

**İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü  
TR-34850 Avcılar-İSTANBUL**

**ÖZ:** Bu çalışma, Amasra yöresinde (Zonguldak) yer alan Karbonifer yaşlı kiltaşlarının ana kaya potansiyelini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla Amasra güneyinde açılmış AK-10, AK-11 ve AK-14 nolu sondaj kuyularında kesilmiş Karbonifer yaşlı Kozlu ve Karadon formasyonlarından toplam 27 adet kiltaş örneği değerlendirilmiştir. Örnekler, çalışmanın amacı doğrultusunda organik jeokimyasal ( toplam organik karbon analizi (TOC), Rock-Eval piroliz, değişken sıcaklık açık sistem piroliz) ve organik petrografik yöntemlerle incelenmiştir.

Kiltaşlarının toplam organik karbon içeriği % 0.3-31.2 arasında değişmektedir. Örneklerin büyük çoğunluğu, gaz oluşturmaya elverişli Tip III kerojen içermektedir. Olgunlaşma derecesi ise, 428-488 °C Tmax değerleri arasındadır. Çalışma kapsamında ayrıca, Karbonifer istifindeki kiltaşlarının toplam hidrokarbon (petrol+gaz) oluşturma potansiyeli kantitatif olarak saptanmıştır. Seçilen iki farklı örnek için sırasıyla, gram TOC başına 99,6 mg ve 188,8 mg hidrokarbon (HC) oluşturma potansiyeli söz konusudur. Ancak, analiz için seçilen örneklerin, kinetik analiz için öngörülen ölçüde düşük bir olgunluğa sahip olmamaları nedeniyle, elde edilen 99,6 ve 188,8 mg HC/g TOC hidrokarbon oluşum potansiyelleri ve ilgili aktivasyon enerjisi dağılımlarının temsilci olmadığı sonucuna varılmıştır. Gerçek potansiyelin daha yüksek olması gerekmektedir.

**Anahtar sözcükler:** Zonguldak havzası, Amasra, Karbonifer, ana kaya,

**ABSTRACT:** In this study, the source rock potential of the Carboniferous claystones in the Amasra area (Zonguldak Basin) was investigated. Twenty-seven samples originate from the AK-10, AK-11 and AK-14 wells drilled in the south of Amasra town. Samples were collected from Carboniferous claystone horizons in the Kozlu and Karadon formations encountered in each well. These samples were analysed by different organic geochemical (total organic carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis; open system non-isothermal pyrolysis) and by organic petrographic methods considering the aim of the study.

The TOC values range between 0.17 and 31.2 %. Most of the samples contain Type III organic matter. Maturity of the samples expressed in Tmax varies from 428 to 488 °C. In this study, the hydrocarbon (HC) generation potential has also been determined quantitatively for two claystone samples. Results indicated a bulk HC-generation potential of 99.6 mg HC / g TOC and 188.8 HC / g TOC. Relatively high maturity of the samples resulted in a shift towards higher activation energies (e.g. higher temperatures). Therefore, the obtained HC-generation potential values of 99.6 and 188.8 mg HC / g TOC and the respective activation energy distributions can not be considered as fully representative. Actual HC-generation potential has to be higher.

**Key words:** Zonguldak basin, Amasra, Carboniferous, source rock

## GİRİŞ

Kuzeybatı Anadolu bölgesinde, Zonguldak Taşkömürü Havzasında yer alan Karbonifer yaşlı ve bir delta ortamında çökelmiş kömür ve kilitaşı, bölgedeki olası bir potansiyele sahip ana kayaları temsil etmektedirler. Kömürlerin ana kaya özelliklerinin daha önce araştırılmış olmasına karşın (Yalçın, 1994; 1995; Mann vd., 1995), kilitaşılarının ana kaya potansiyeli henüz ayrıntılı olarak incelenmemiştir.

Bu çalışma kapsamında, olası ana kaya olarak düşünülen Vestfaliyen yaşlı Kozlu ve Karadon formasyonlarındaki kilitaşılarının ana kaya özellikleri ve hidrokarbon oluşturma potansiyeli araştırılmıştır. Çalışmada, Amasra bölgesinde açılmış üç kuyudan (AK-10, AK-11 ve AK-14) toplam 27 adet kilitaşı karot numunesi derlenmiştir (Şekil 1). Bu örnekler üzerinde ana kaya özelliklerini belirlemede kullanılan standart organik jeokimyasal ve organik petrografik analizler yapılmıştır. Bu amaçla, ana kaya karakterizasyonunda baz alınan 3 temel parametreye, organik madde miktarı, organik madde tipi ve organik madde olgunluğuna ait verileri elde etmek üzere TOC ölçümü (Jarvie, 1991), Rock-Eval piroliz (Espitalié vd., 1977), organik petrografi (Stach vd., 1982) ve hidrokarbon potansiyelini değerlendirmek için de izotermal olmayan açık sistem piroliz yöntemlerinden (Burnham vd., 1987, Schaefer vd., 1990) yararlanılmıştır (Çizelge 1).

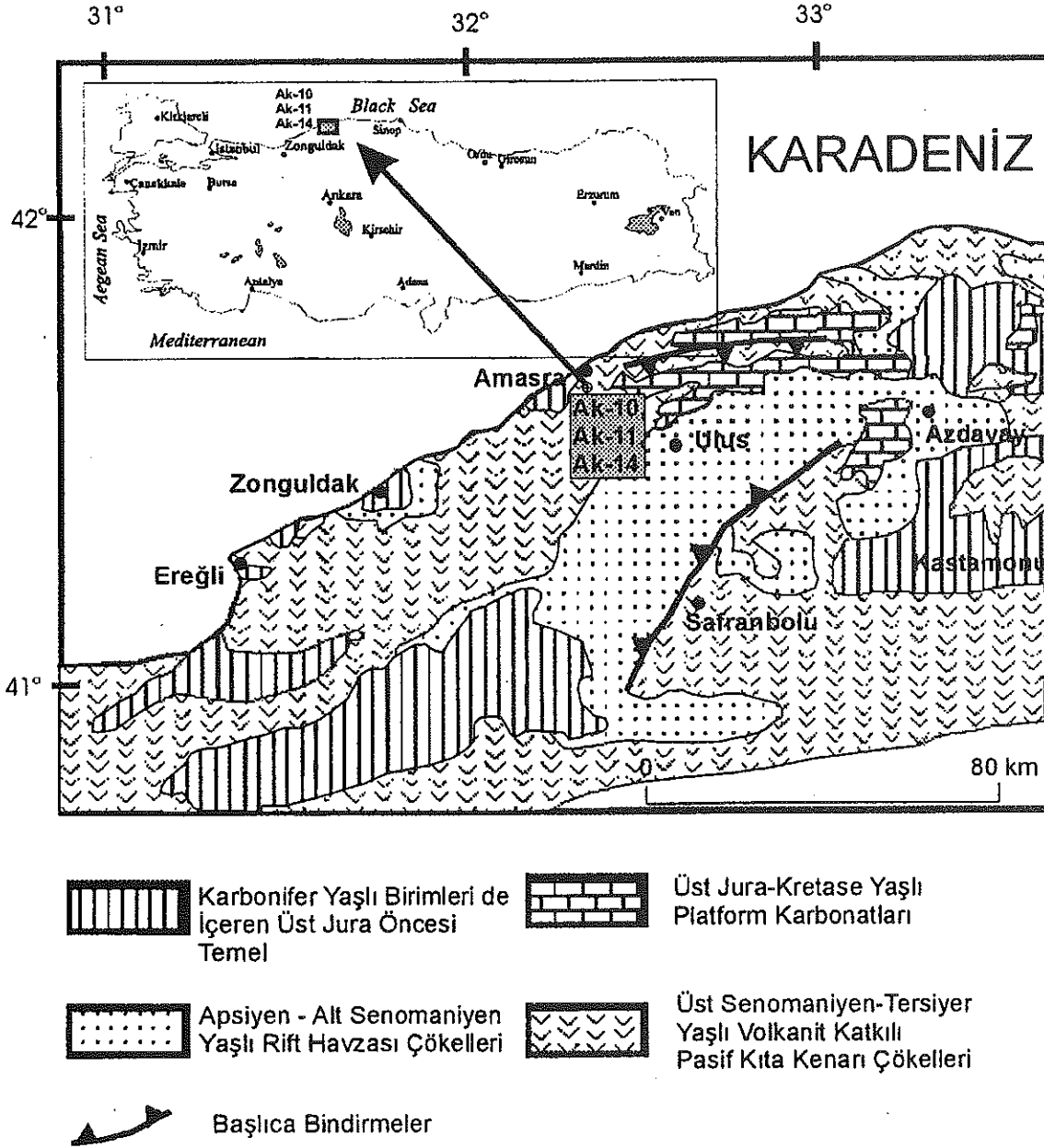
## JEOLJİ

Zonguldak Havzasındaki çalışma alanı İstanbul Zonu olarak da adlandırılan (Okay ve diğ., 1994) Hersiniyen yaşlı bir kıta parçası üzerinde yer almaktadır. Havza içinde Paleozoyik, Mesozoyik, Tersiyer ve Kuvaterner yaşlı çökel birimleri bulunmaktadır. Birimler, İnan vd. (2000) tarafından Karbonifer yaşlı birimleri de içeren Üst Jura Öncesi Temel, Üst Jura-Kretase yaşlı platform karbonatları, Apsiyen-Alt Senomaniyen yaşlı rift havzası çökelleri ve Üst Senomaniyen-Tersiyer yaşlı, volkanit katkılı pasif kıta kenarı çökelleri olarak dört grupta toplamışlardır (Şekil 1). Amasra yöresinde mostra veren stratigrafik istif yaşlıdan gence doğru Yılanlı, Alacağzı, Kozlu ve Karadon (Paleozoyik), Zonguldak, Kilimli, Cemaller, Başköy, Dinlence, İkse, Kazpınar-Alaplı (Mesozoyik) formasyonlarıyla temsil edilmektedir (Şekil 2).

Yılanlı formasyonu üzerinde yer alan kömürlü birimler denizel ortamdan karasal ortama geçişi temsil eden delta ve akarsu ortamı çökellerinden oluşmaktadır. Bu birimler : 1) kumtaşı, silttaşı, kilitaşı ve kömür ardalanmalı Namuriyen yaşlı Alacağzı formasyonu 2) konglomera, kumtaşı, silttaşı, kilitaşı ve kömür ardalanmalı Vestfaliyen A yaşlı Kozlu formasyonu 3) konglomera, kumtaşı, silttaşı, kilitaşı ve kömür ardalanmalı Vestfaliyen BC yaşlı Karadon formasyonu ile temsil edilmektedir. Karbonifer yaşlı bu üç formasyon ( Alacağzı, Kozlu, Karadon) birbirleriyle uyumlu bir ilişki sunarlar. Çalışmada değerlendirilen sondaj kuyularında (AK-10, AK-11, AK-14) Alacağzı formasyonuna ulaşılmadığından, kömürlü birimleri temsilen Kozlu ve Karadon formasyonları incelenmiştir. Aşağıda bu iki birim ayrıntılı olarak tanıtılmıştır.

## KOZLU FORMASYONU

Kozlu formasyonunda istif, genellikle tabanları aşındırmalı, büyük ölçekli çapraz tabakalı çakilitaşılarıyla başlayıp çakıllı kumtaşı, kumtaşı ile devam eden ve kilitaşı-kömür ardalanması ile sona eren akarsu devreleri şeklinde izlenir (Oktay, 1995). Çakilitaşı ve genellikle kaba ve orta taneli kumtaşı egemen litolojilerdir. Tabaka kalınlıkları ince tabaka ile kalın tabaka arasında değişkendir. Birim içinde üretilebilir özellikte, toplam kalınlığı 30 m. ye ulaşan yaklaşık 28 adet kömür damarı bulunmaktadır (Orhan, 1995). Vestfaliyen A yaşlı Kozlu formasyonunun tabanı Alacağzı formasyonu ile dereceli geçişlidir. Alacağzı formasyonu ile Kozlu formasyonu sınırı yaklaşık 0.5-4 m. kalınlığında ve kılavuz katman niteliğindeki bir kuvarsit seviyesi ile tanımlanır. Formasyonun üst dokanağı ise Kozlu formasyonun devamı olarak kabul edilen Karadon formasyonu ile uyumludur. AK-14 sondajına ait palinolojik verilere göre birimin yaşlı Vestfaliyen A' dır (MTA, 1999). Oktay (1995)' a göre birim, bölgede Namuriyen'den itibaren gelişen bir delta ortamında çökelmiştir. Birim, yukarı delta düzlüğünde sığ fakat indirgeyici koşullara sahip, kısmen bataklıklar şeklindeki geçici göl alanlarında kırıntılı malzemenin hızlı depolanmasıyla, gölün bir süre için örgülü akarsu çökelim alanı haline dönüştüğü bir ortamda çökelmiştir. Ayrıca kanal göçmeleriyle menderesli akarsu göl devreleri şeklinde de bir çökelleme söz konusudur. Bu istif, tabandan tavana doğru tane boyu küçülerek zaman içinde tekrarlanır.



Şekil 1. Amasra yöresinin basitleştirilmiş jeoloji haritası ve örneklerin derlendiği kuyuların lokasyon haritası (İnan vd., 2000' den değiştirilerek).

Figure 1. Simplified geological map of the Amasra region and location of the bore-holes, where the samples are taken from (modified from Inan et al., 2000).

Çizelge-1 Organik jeokimyasal ve organik petrografik analiz sonuçları  
Table-1 Results of organic geochemical and organic petrographic analyses

Kuyu Adı	Örnek Sayısı	Örnek No	Derinlik (m)	Organik Jeokimyasal Analizler							Org. Petrografik Analiz
				TOC (%)	HI (mg HC/g TOC)	Rock-Eval Pirofiz		Tmax (°C)	İzotermal Olmayan Açık Sistem Pirofiz HC Pot. (mg HC/g TOC)	Vitrinit Yanışması (% R <sub>o</sub> )	
						OI	OT				
AK-10	1		443.60	0.30	20*	462*		327*			
	2		580.65	0.80	52	12		440			0.88
	3		690.20	1.82	63	4		437			0.83
	4		762.50	0.90	30	9		488			0.92
	5	9	786.60	0.30	34*	29*		455*			
	6		828.15	1.10	40	10		485			0.93
	7		888.60	1.56	87	21		439		99.60	0.79
	8		937.30	7.03	207	6		428		188.80	0.88
	9		959.40	0.80	63	3		435			0.88
AK-11	10		596.50	1.40	40	15		461			1.00
	11		667.65	1.13	59	7		443			0.76
	12		723.60	2.20	75	19		429			0.78
	13		752.10	0.20	26*	40*		394*			
	14		832.60	0.20	62*	14*		505*			
	15		892.15	1.60	115	13		429			0.76
	16		937.60	2.95	141	10		434			0.79
AK-14	17		365.20	0.46	17*	21*		431*			0.81
	18		401.20	0.60	29	10		455			0.91
	19		557.20	0.92	22	3		463			0.96
	20		634.00	0.20	69*	9*		510*			
	21		666.30	31.20	306	6		419			0.79
	22		761.60	19.50	88	3		434			0.85
	23		950.50	1.40	93	2		432			0.78
	24		1038.96	1.40	96	37		430			0.77
	25		1158.38	2.00	152	4		433			0.84
	26		1401.60	1.40	70	8		441			0.78
27		1553.20	13.70	254	3		440			0.91	

\* Düşük toplam organik karbon miktarı nedeniyle Rock-Eval pirofiz sonuçları güvenilir olmayan ve bu nedenle değerlendirilmelerde kullanılmamış analiz sonuçları

## KARADON FORMASYONU

Karadon formasyonu konglomera, kumtaşı, silttaşı, kiltası ve kömür aralanmasından oluşur. İstif içindeki kumtaşları kaba taneliden ince taneliye kadar değişen boyutlardadır. Litolojik özellikleri bakımından devamı olarak nitelendiği Kozlu formasyonundan gerek çakıltaşlarının daha sık gözlenmesi, gerekse egemen litolojinin daha kaba taneli olmasıyla ayırt edilir. Birimin tabanı Kozlu formasyonla uyumludur. Ancak, Kretase'de gerçekleşmiş olan transgresyon sonucunda Kretase yaşlı örtü birimleri tarafından uyumsuz olarak örtülmüşlerdir. MTA Genel Müdürlüğü (MTA, 1999) tarafından yapılan palinolojik analiz sonucunda birimin yaşı Vestfaliyen BC olarak belirlenmiştir. Karadon formasyonunda çakıltaşları ve kumtaşları bünyesinde yer alan teknesi çapraz tabakalanma, paralel tabakalanma, paralel laminalanma, derecelenme ve boylanma türü sedimenter yapılar kanal dolgusu fasiyesini temsil eder. Çakıltaşı ve kumtaşları üzerinde yeralan silttaşı ve kiltası seviyeleri ise sakin taşkın ovası çökellerini karakterize eder. Litostratigrafik açıdan Kozlu formasyonuyla benzerlikler taşıyan Karadon formasyonu kısmen farklı bir çökeltme ortamına sahiptir. Menderesli akarsu göl devreleri şeklinde gelişen çökeltme ortamı, tektonik hareketlerin aniden artması ile kaba kırıntıların çok miktarda ve hızlı olarak dağıtıcı kanal aralarındaki geniş sığ ve bataklık türü göllere taşınması, çökeltme ortamını çakıllı örgülü akarsu koşullarına dönüştürmüştür. Tektonik aktivitenin etkinliğini yitirdiği ve ortama gelen kırıntılı malzemenin azaldığı evrelerde, ortamda yeniden Kozlu formasyonunkine benzer çökeltme koşulları egemen olmuştur (Oktay, 1995).

## ANA KAYA POTANSİYELİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bir kayacın ana kaya özelliklerinin belirlenmesinde üç parametre esas alınmaktadır. Bunlar;

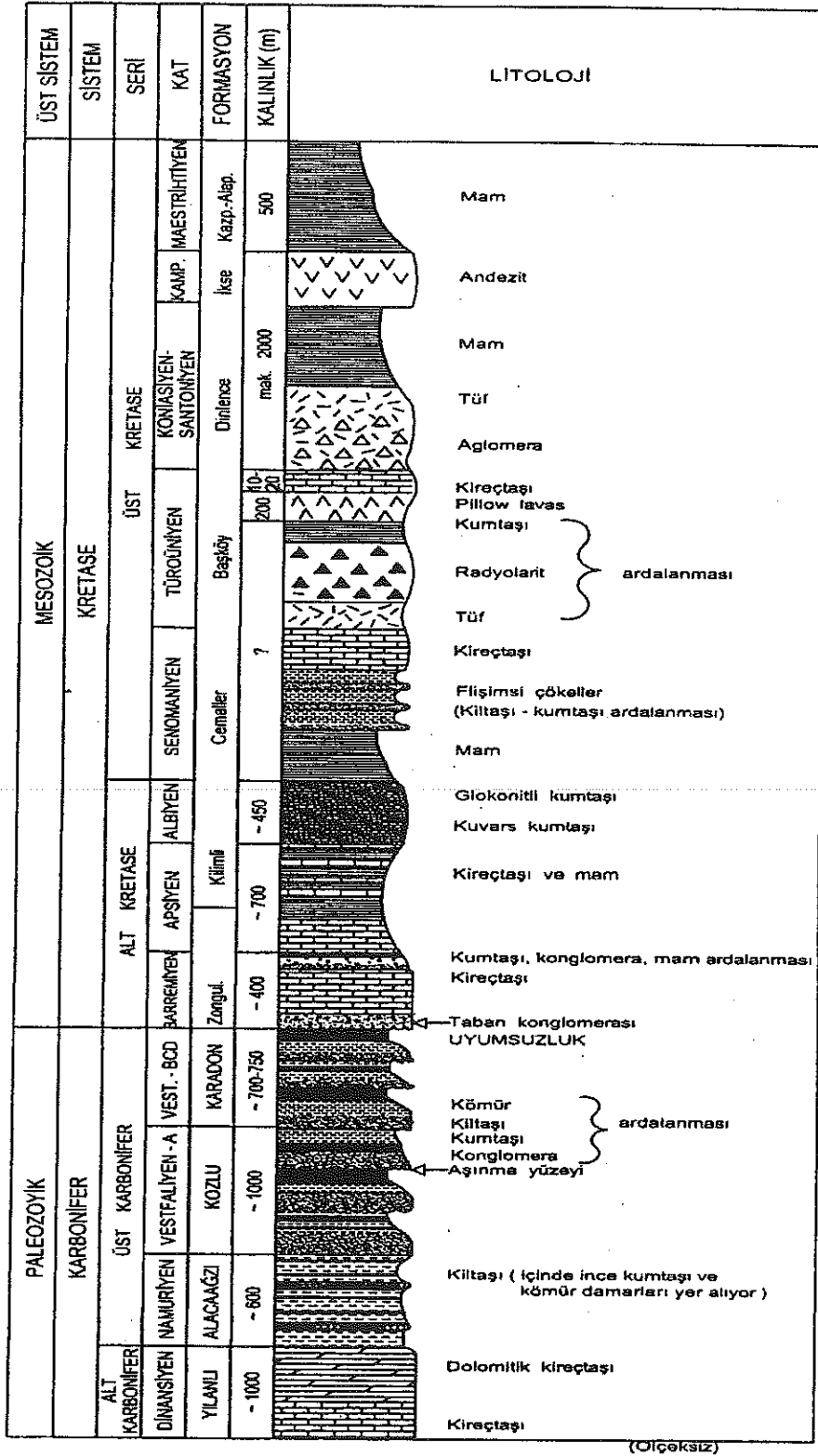
- a) organik madde miktarı,
- b) organik madde tipi ve
- c) organik maddenin olgunluğu. Ana kayaların ekonomik anlamda değerlendirilebilir miktarda hidrokarbon üretebilmeleri için belirli miktarlarda, uygun tipte ve yeterli olgunlukta organik madde içermeleri gerekmektedir (Espitalié ve diğ., 1977; Tissot ve Welte, 1984).

## ORGANİK MADDE MİKTARI ( TOC )

Çökeller içerisindeki organik madde miktarı "Toplam Organik Karbon (TOC)" parametresi ile belirlenir. Bu çalışma kapsamında AK-10, AK-11 ve AK-14 no'lu kuyularda olası ana kaya seviyeleri olarak düşünülen Karadon ve Kozlu formasyonlarından derlenen 27 adet kiltası örneğindeki organik madde miktarı, bu birimlerdeki organik karbon yüzdesinin (%Corg) belirlenmesiyle saptanmıştır. Her bir kuyudan derlenen örnekler için ölçülen organik karbon miktarı % 0.17 ile % 31.2 arasında değişmektedir. Kuyulardaki tüm kiltası düzeyleri örneklenmediği için çok temsilci olmamakla birlikte, genel bir değerlendirme amacıyla, TOC değerlerinin ölçüldüğü kiltası seviyelerinin kalınlıkları gözetilerek ağırlıklı ortalama yöntemiyle istifin geneli için bir TOC değeri elde edilmeye çalışılmıştır. Buna göre, AK-10 kuyusu Karbonifer istifi kiltası % 4.74 TOC ile 'çok iyi', AK-11 kuyusu % 0.82 TOC ve AK-14 kuyusu % 0.68 TOC ile 'orta' kalitede ana kayalar içermektedir.

## ORGANİK MADDE TİPİ

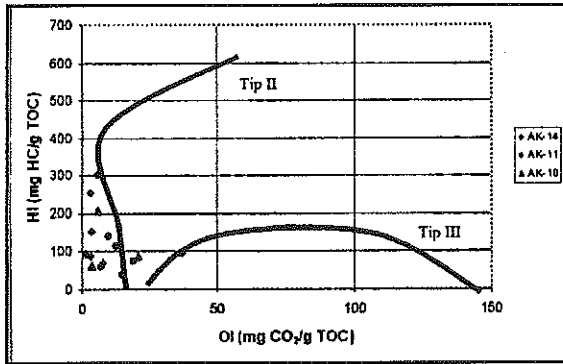
Ana kaya olma özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan parametrelerden bir diğerini organik madde tipi oluşturur. Çünkü, her bir kerojen tipi (Tip I, Tip II, Tip III) miktar ve özellik bakımından farklı hidrokarbon ürünlerini oluşturma potansiyeline sahiptir (Tissot ve Welte, 1984). Bu nedenle organik madde (kerojen) tipinin belirlenmesi ana kaya karakterizasyonunda önemli bir parametredir. Bu çalışmada, organik madde tipinin belirlenmesinde esas olarak Rock-Eval piroliz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca, mikroskopik gözlemlerden de yararlanılmıştır. Piroliz analizi sonuçlarının yardımıyla çizilen Hidrojen İndeksi (HI) – Oksijen İndeksi (OI) diyagramına (Şekil 3) göre, AK-10, AK-11 ve AK-14 kuyusu örneklerinde küçük de olsa farklılıklar gözlenmektedir. Bu farklılık genel olarak AK-11 kuyusundaki örneklerin tümünün Tip III kerojeni temsil etmesine karşın, diğer kuyulardaki bazı örneklerin Tip II türü bir organik madde içermelerinden kaynaklanmaktadır. Tüm örnekler gözetildiğinde, olgunluğa bağlı sistematik bir HI azalması da sözkonusu olmadığından, bu farklılıkların genellikle organik fasiyese ve organik maddenin farklı oranlarda korunmuş olmasına bağlı olarak ortaya çıktığı sonucuna varılmıştır. Ancak genel bir



Şekil 2. Zonguldak ve Amasra bölgelerinin genelleştirilmiş stratigrafi kesiti ( Karayiğit, 1989' den değiştirilerek ).

Figure 2. Generalized stratigraphic section of Zonguldak and Amasra regions ( modified from Karayiğit, 1989 ).

değerlendirme yapıldığında, örneklerin büyük çoğunluğunun hidrojen içeriği bakımından fakir ve oksijence zengin, karasal kökenli organik madde içeren Tip III kerojene karşılık geldiği görülmektedir. Bu nedenle, söz konusu ana kayaların organik madde tipi açısından belirli bir doğal gaz potansiyeline sahip oldukları söylenebilir. Yapılan mikroskopik gözlemler de bu sonucu destekler nitelikte olup, egemen maseral grubunu vitrinit oluşturmaktadır. Vitrinit grubu maserallerini sırayla inertinit ve liptinit grubu maseraller izlemektedir.



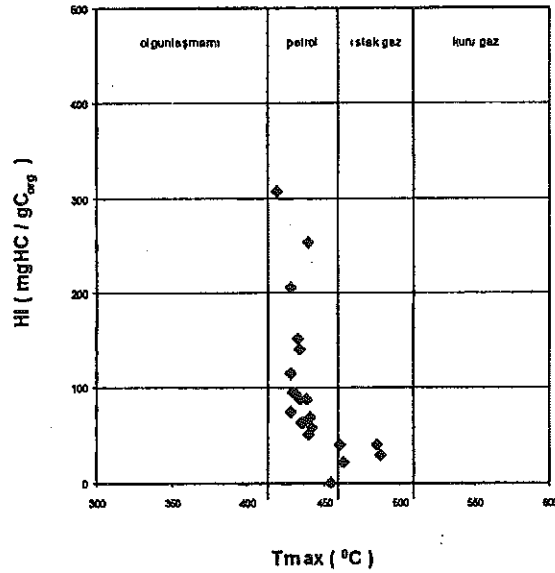
Şekil 3. Amasra bölgesindeki Karbonifer yaşlı kilttaşların değiştirilmiş van Krevelen diyagramı. (HI) Hidrojen İndeksi, (OI) Oksijen İndeksi

Figure 3. Modified van Krevelen diagram of the Carboniferous claystones in the Amasra region. (HI) Hydrogen index, (OI) Oxygen index

### ORGANİK MADDE OLGUNLUĞU

Petrol ve gazın oluşumu, ana kayalar içinde yer alan organik maddenin zamana bağlı olarak artan sıcaklık nedeniyle ısıl bir evrim sürecinden geçmesiyle gerçekleşmektedir (Tissot ve Welte, 1984). Meydana gelen bu ısıl değişim "olgunluk" olarak tanımlanmaktadır. Bu çalışmada organik maddenin olgunluğu, Rock-Eval piroliz analizi sonucu elde edilen Tmax değerleri ve vitrinit yansıması değerlerinin ölçülmesiyle saptanmıştır. Şekil 4 de sunulan HI-Tmax diyagramına göre, incelenen kilttaş örneklerinin tüm kuyularda petrol-ıslak gaz oluşumuna karşılık gelen bir olgunlaşma düzeyine sahip oldukları görülmektedir. Ölçülen vitrinit yansıması değerleri % 0.76-1.00 R<sub>0</sub> arasında değişmektedir (Çizelge 1). Tip III kerojenden oluşan organik maddenin % 0.6 R<sub>0</sub> ya karşılık gelen bir olgunluk evresinde petrol oluşturmaya başladığı gözetilerek (Tissot ve Welte, 1984) incelenen ana

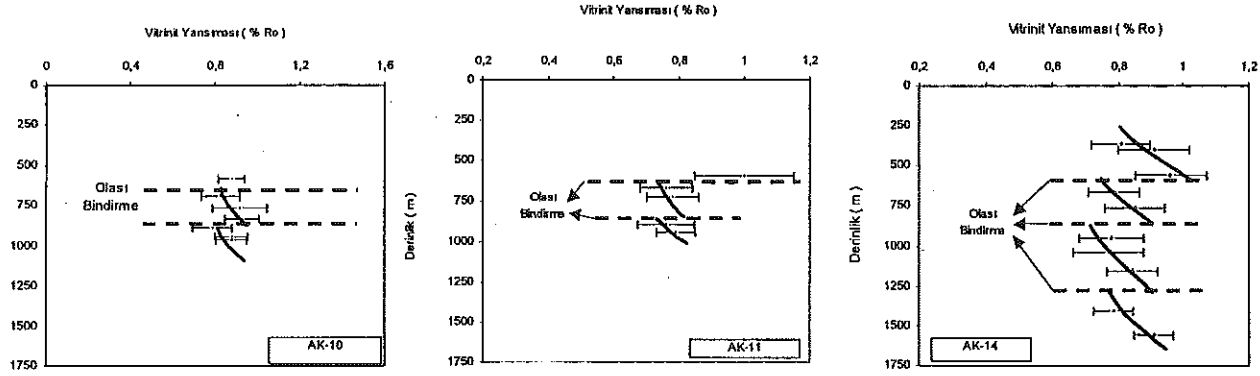
kaya seviyelerinin orta-ileri olgunlaşma derecesine karşılık geldiği sonucuna varılmıştır. Bu anlamda bu seviyeler petrol oluşumu evresinden ıslak gaz oluşumu evresine geçiş zonunda yer almaktadır. Çalışma kapsamında ayrıca, her bir kuyu için derinlik-vitrinit yansıması ilişkisini gösteren diyagramlar oluşturulmuştur (Şekil 5). Diyagramlarda, beklenildiği gibi artan derinliğe karşın vitrinit yansıması (% R<sub>0</sub>) değerlerinde uyumlu bir artışın meydana gelmediği görülmektedir.



Şekil 4. İncelenen örneklerin Hidrojen İndeksi (HI) ve Tmax değerlerine göre buldukları hidrokarbon oluşturma aşaması

Figure 4. Petroleum generation stage of the analysed samples according to Hydrogen Index (HI) and Tmax values.

Buna karşın, her üç kuyuda da bir kaç seviyede gradyan terslenmeleri bulunmaktadır. Bu tür terslenmelerin genellikle; a) Bindirme fayları b) Taşınmış organik madde etkisi c) Yetersiz veya hatalı ölçüm sonucu ortaya çıktıkları bilinmektedir (Senftle ve Landis, 1991). Bu olasılıklardan hangisinin söz konusu olduğu konusunda çok ayrıntılı bir değerlendirme, bu çalışmanın amaçları dışında olduğu için, yapılmamıştır. Ancak, ölçümler sırasında yeterli sayıda noktada ölçümün yapılamadığı veya taşınmış organik maddenin etkili olabileceği örneklerle karşılaşılmışsa da, çoğunlukla yapısal bir süreksizliğin söz konusu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5. AK-10, AK-11 and AK-14 kuyularında vitrinit yansımaları (%  $R_o$ ) değerlerinin derinlikle olan değişimi.  
Figure 5. Variation of vitrinite reflectance (%  $R_o$ ) values with depth in AK-10, AK-11 and AK-14 wells.

Aynı bölgedeki Gegendere-1 kuyusunda da benzer bir olgunluk profili saptanmış ve bunun yapısal süreksizliklere bağlı geliştiği belirtilmiştir (İnan ve diğ., 2000). Bu ve bu çalışmada değerlendirilen kuyularda ezik zonların bulunuşu (MTA, 1999) ve terslenmelerin gözlemlendiği derinliklerin kuyular arasında korele edilebilir oluşları (Şekil-5) testere dişi şeklindeki bu profillerin bindirmelere bağlı olarak gelişmiş oldukları savını güçlendirmektedir (Özgökçe ve Yalçın, 2001).

## HİDROKARBON OLUŞTURMA POTANSİYELİ

Organik jeokimya alanındaki çalışmalar, hidrokarbonların (HC) ana kayalar içindeki kerojenden sıcaklık ve zamanın ortak etkisiyle denetlenen bir dizi kimyasal reaksiyon sonucu oluştuğunu göstermiştir (Tissot ve diğ., 1987). Ana kaya bünyesindeki organik maddeden meydana gelen bu dönüşüm (HC oluşumu) birinci dereceden bir kimyasal reaksiyona dayanan matematiksel bir model tarafından tanımlanabilmektedir (Tissot, 1969). Bu modele göre, hidrokarbon oluşum süreci Arrhenius denklemiyle hesaplanabilen birinci dereceden bir kinetik süreç olarak tanımlanır. Tissot'un kinetik modelinden sonra bu yaklaşımın doğruluğunu ve uygulanabilir nitelikte olduğunu destekleyen çok sayıda çalışma yapılmıştır (Tissot ve Espitalie, 1975; Jüntgen ve Klein, 1975; Ungerer, 1984). Tüm bu çalışmalarda, kerojenin petrole dönüşümü birbirine paralel bir dizi reaksiyon olarak ele alınmakta ve her bir reaksiyon aşağıda verilen differansiyel denklemin çözümüyle hesaplanabilmektedir.

$$\frac{dx_i}{dt} = k_i x_i \quad (1)$$

Her bir reaksiyon için denklem (1) deki  $k_i$  (reaksiyon hız sabiti) ve (2) deki Arrhenius denklemi kullanılarak, oluşan petrol miktarı (3) de verilen bağıntıdan yararlanılarak hesaplanmaktadır.

$$k = A e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n (x_{i0} - x_i) \quad (3)$$

Bu denklemlerde;

$x_i$  =  $i$  reaksiyonuna ait geriye kalan HC oluşum potansiyeli

$x_{i0}$  =  $i$  reaksiyonuna ait toplam HC oluşum potansiyeli

$k_i$  =  $i$  reaksiyonuna ait reaksiyon hız sabiti

$A$  =  $i$  reaksiyonuna ait sıklık (Arrhenius) faktörü

$E$  = aktivasyon enerjisi

$R$  = gaz sabiti

$T$  = mutlak sıcaklık ( $^{\circ}K$ )

$t$  = zaman

$Q$  = oluşan toplam HC miktarı

$n$  = reaksiyon (süreç) sayısı

(1), (2) ve (3) nolu denklemlerde de görüldüğü gibi HC oluşum potansiyelinin belirlenmesi, ilgili organik maddenin kinetik özellikleri ( $A$ ,  $E$ ,  $x_{i0}$ ) ve sıcaklık evriminin bilinmesi ile mümkündür.

Bu çalışmada, HC oluşumunu değerlendirmek üzere, kinetik özelliklerin belirlenmesi amacıyla, farklı olgunluk (% 0.79 ve % 0.88  $R_o$ ) değerine sahip iki kiltası örneği, izotermal olmayan, açık sistem piroliz



analizi ile beş ayrı ısınma hızı (25, 15, 10, 5, 2 °K/dak) kullanılarak değerlendirilmiştir. Örneklerin seçiminde düşük olgunluk ve HI açısından farklı olmalarına özen gösterilmiştir. Ancak, düşük olgunluk koşulu, örneklerin genellikle % 0.75 R<sub>0</sub> dan daha olgun olmaları nedeniyle, sağlanamamıştır. Deneysel olarak elde edilen sıcaklığa karşı HC oluşum hızı eğrileri (Şekil 6), Şekil 7 de verilen aktivasyon enerjisi dağılımı ve Arrhenius sabiti kullanılarak, bu kez hesap yoluyla bulunan HC oluşum eğrileriyle karşılaştırıldığında, bunların arasında kabul edilebilir bir uyumun bulunduğu görülür (Şekil 6). Vitrinit yansımaları ölçüm sonuçlarına göre daha olgun olan Ak-10/8 nolu örneğe ait HC oluşum eğrilerindeki maksimumlara ait sıcaklık değerleri, daha az olgun Ak-10/7 nolu örnekle karşılaştırıldığında yaklaşık 10 °C kadar daha düşüktür (Şekil 6). Bu durum, a) Ak-10/8 nolu örneğin daha az olgun oluşu veya b) Ak-10/8 nolu örneğin Tip II kerojen daha zengin oluşuyla açıklanabilir. T<sub>max</sub> değerleri (a) şıkkını, HI değerleri (b) şıkkını doğrulamaktadır. Aktivasyon enerjilerinin dağılımı ve Arrhenius katsayıları (Şekil 7a,b) bu sorunu tümüyle aydınlatmak için yeterli olmasa da bazı ipuçları taşımaktadır. Enerji dağılımı Ak-10/7 nolu örneğin daha az olgun olduğuna işaret etmektedir. Ak-10/8 nolu örneğin Arrhenius katsayısının diğerinden yaklaşık 100 kat büyük olması da, piroliz sırasındaki hidrokarbon oluşumunun daha az olgun örneğe göre daha erken gerçekleşmesinin nedeni olmalıdır. Ancak, yukarıdaki tartışma bu tür bir analiz için seçilen örneklerin yeterince düşük olgunluğa sahip olmadıkları gerçeğini değiştirmemektedir. Bunun sonucu olarak da diyagramlarda (Şekil 7 a,b), 50 kcal/mol den daha düşük aktivasyon enerjilerine karşılık gelen bir potansiyelin hemen hiç bulunmadığı görülmektedir. Bu fraksiyonlardaki potansiyelin petrol olarak açığa çıktığı ve petrol - gaz dönüşümü için gerekli sıcaklık değerinin 57 kcal/mol' lük bir aktivasyon enerjisine karşılık geldiği gözetildiğinde (Yalçın ve diğ., 2002) sözkonusu aktivasyon enerjisi dağılımlarının, Schenk ve Horsfield (1993) tarafından da belirtildiği gibi, daha çok petrol penceresinin alt kesimlerindeki bir ana kayanın potansiyelini temsil ettiği sonucuna varılabilir. Diğerine göre daha düşük olgunluğa (% 0.79 R<sub>0</sub>) sahip örneğe ait diyagramda (Şekil 7a), petrol-gaz oluşumu eşik değerinin 57 kcal/mol olduğu gözetildiğinde, petrol oluşumu penceresinin üst kesimlerine ait belirli bir potansiyelin bulunduğu

görülmektedir. Diğer örnek (% 0.88 R<sub>0</sub>) (Şekil 7b) için ise, bu anlamdaki petrol oluşumu potansiyeli tüketilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Şekil 7a da ki örneğin 99.6 mg HC/g TOC veya 1.56 mg HC/g kaya ve Şekil 7b. deki örneğin 188.8 mg HC/g TOC veya 13.21 mg HC/g kaya lık bir HC oluşturma potansiyeline sahip oldukları görülmektedir.

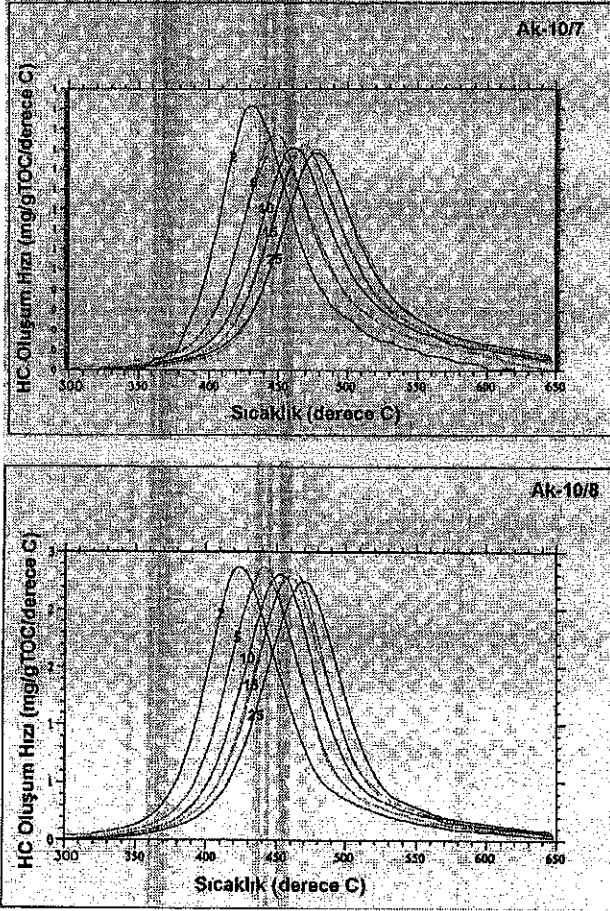
## SONUÇLAR

Zonguldak Havzası Amasra yöresi Karbonifer yaşlı kilitaşlarını araştırmada kullanılan AK-10, AK-11 ve AK-14 sondaj kuyularında kesilen Karbonifer istifinin kilitaşları organik madde miktarı bakımından değerlendirildiğinde, orta ve çok iyi kalitede ana kayaları temsil etmektedir. Organik madde tipi gözetildiğinde, Karbonifer yaşlı kilitaşlarının genellikle karasal kökenli organik maddeden (egemen olarak vitrinit grubu maseraller) oluşan Tip III kerojen içerdikleri, bu nedenle de daha çok gaz oluşturmaya elverişli oldukları belirlenmiştir. Kilitaşlarının olgunluklarını saptamak amacıyla yapılan piroliz analizi ve vitrinit yansımaları ölçüm sonuçları bunların genellikle petrol oluşumu aşamasında bulduklarını, ancak derine doğru ıslak gaz oluşumu zonuna doğru bir geçişin bulunduğunu göstermiştir. Organik jeokimyasal analiz sonuçları bir arada değerlendirildiğinde, gerekli olgunlaşma seviyesine ulaşmış bulunan Karbonifer istifinin orta-iyi kalitede bir gaz ana kayası özelliğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Kinetik özelliklerin araştırıldığı analizler sonucunda, seçilen örneklerin 99.6 mg HC/g TOC ve 188.8 mg HC/g TOC'lik bir HC oluşturma potansiyeline sahip oldukları görülmüştür. Bu potansiyele ait aktivasyon enerjileri dağılımlarının, incelenen örneklerin olgunluklarının büyüklüğü nedeniyle, sadece geriye kalmış yüksek değerlere ait potansiyeli yansıttığı ve bu nedenle gerek dağılımın ve gerekse saptanmış toplam potansiyel değerlerinin temsilci olmadıkları, gerçek potansiyelin saptanmış olan 99.6 ve 188.8 mg HC/g TOC luk değerlerden daha yüksek olması gerektiği belirlenmiştir.

## KATKI BELİRTME

Şekillerin oluşturulması aşamasındaki katkıları için Dr. Hakan Hoşgörmez'e (İstanbul Üniversitesi) teşekkür borçluyuz.



**Şekil 6.** AK-10/7 (888.60 m) ve AK-10/8 (937.30 m) örnekleri için kinetik özelliklerin saptanması amacıyla beş farklı ısınma hızı (25, 15, 10, 5, 2 °C/dakika) kullanılarak yapılan piroliz sırasında açığa çıkan hidrokarbonların oluşum hızı ve piroliz sıcaklıklarının ilişkisi. Sürekli çizgiler deney sonuçlarını, noktalı çizgiler ise saptanan aktivasyon enerjisi dağılımı ve Arrhenius faktörü kullanılarak yapılmış hesaplama sonuçlarını göstermektedir.

**Figure 6.** Hydrocarbon generation rate versus pyrolysis temperatures obtained by non-isothermal open system pyrolysis experiments, which are conducted to determine the kinetic properties. Continuous lines demonstrate the results of experiments, dotted lines indicate the results of computations which are carried out using the activation energy distribution and Arrhenius factor of the samples AK-10/7 (888.60m) and AK-10/8 (937.30m)

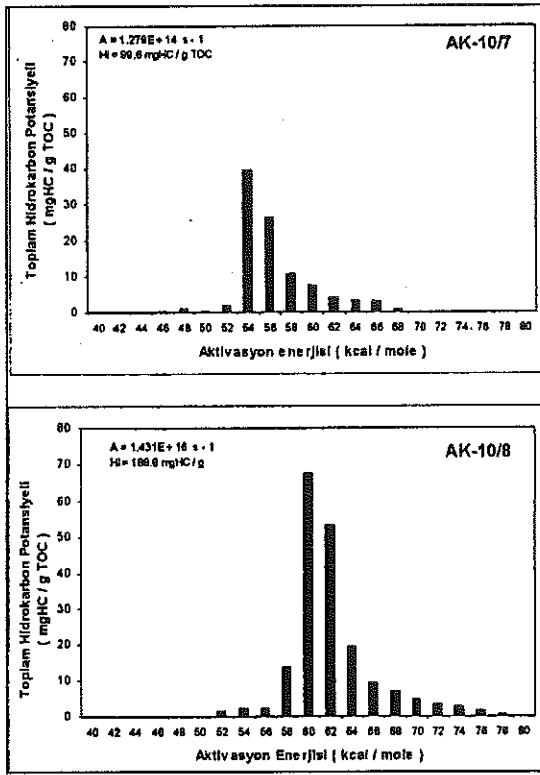
Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir (Proje No. T-806/07032000 ve B-975/16052001). Katkıları için Araştırma Fonuna teşekkür ederiz. Prof. Dr. Sinan Öngen (İstanbul Üniversitesi) ve Doç. Dr. Sedat İnan (TÜBİTAK-MAM) makalenin anlaşılabilirliğine önemli katkılarda bulunmuşlardır. Olumlu eleştiri ve önerilerine teşekkür ederiz.

## SUMMARY

Within the scope of this study the source rock potential of the Carboniferous aged claystones in Amasra area (Zonguldak Basin) has been investigated.

The Zonguldak Basin belongs to a Hercynian continental sliver, the so-called Istanbul Zone. The stratigraphic sequence of the basin consists of basement (Yılanlı formation), coal bearing units (Alacağzı, Kozlu and Karadon formations) and sedimentary cover units (Zonguldak, Kilimli, Cemaller, Başköy, Dinlence, İkse, Kazpınar-Alaplı formations). Namurian aged Alacağzı formation which represents transition from a marine to terrestrial environment lies conformably on the Yılanlı formation. The Alacağzı formation comprises successive sandstone, siltstone, claystone, limestone and coal units. On the Alacağzı formation the Westphalian A aged Kozlu formation was deposited conformably. These two units are distinguished by 0.5-4 meter thick quartzite level, which acts as a marker horizon. The Kozlu formation is superceeded by the Westphalian BC aged Karadon formation which is considered as a continuation of the Kozlu formation. The Karadon formation is generally represented by successive conglomerate, sandstone, mudstone and coal units which are products of a braided fluvial depositional systems. The cover units of the basin unconformably lie on the Carboniferous sequence.

In this study twenty-seven samples originate from the AK-10, AK-11 and AK-14 wells, which were drilled in the south of Amasra town. Samples were collected from Carboniferous claystones in the Kozlu and Karadon formations. Determination of the source rock potential is based on three parameters : 1) quantity of organic matter 2) type of organic matter 3) maturity of organic matter. These parameters



Şekil 7 a) AK-10 / 7 (888.60m) ve b) AK-10/8 (937.30m) örnekleri için toplam hidrokarbon oluşumunu tanımlayan reaksiyonların aktivasyon enerjisi dağılımı ve oluşabilecek toplam hidrokarbon miktarı.

Figure 7 Activation energy distribution and total HC generation potential of a) AK-10/7 (888.60m) and b) AK-10/8 (937.30m) samples.

have been assessed by using organic geochemical (TOC-analysis, Rock-Eval Pyrolysis, Open system non-isothermal pyrolysis) and organic petrographic analyses and methods.

To determine kerogen type and maturity, Rock-Eval pyrolysis has been utilized. Microscopic observations were also made. According to the HI versus OI diagram, the dominant type of organic matter is Type III kerogen. Tmax values of Rock-Eval pyrolysis have been used as maturity parameter. Tmax values of analysed samples range between 428 and 488 °C. The HI - Tmax diagram suggested, that the samples are placed in the transition zone of petroleum to wet gas generation.

Organic petrographic analyses indicated, that the dominant maseral group is vitrinite followed by inertinite and liptinite. That the dominant maseral

is vitrinite, supports the assessment of Type III kerogen indicated by the HI-OI diagram. The measured vitrinite reflectance values range between 0.76 % and 1.00 % R<sub>o</sub>. This range suggests that the Carboniferous sequence is placed in a middle to high maturation level. However, maturity profiles in individual wells represent a so-called saw-tooth profile, which is probably formed by thrust faults. According to the organic geochemical properties the Carboniferous claystones can be classified as moderate to good gas-prone source rocks. The bulk hydrocarbon ( HC ) generation potential has been investigated by non-isothermal open-system pyrolysis of two samples (AK-10/888.60 and AK-10/937.30). Results indicated a potential of 99.60 and 188.80 miligram HCs per gram TOC, respectively. But, the actual HC-generation potential has to be higher than the determined values, since relatively immature samples were not available and since the analyzed samples were quite mature for such an analysis.

#### DEĞİNİLEN BELGELER

- Burnham, A.K., Braun, R.L., Gregg, H.R., 1987, Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. Energy Fuels, 1, 452-458.
- Espitalié, J., Madec, M., Tissot, B., 1977, Sourcerock characterization method for petroleum exploration. 9th Annual Offshore Technology Conference, Paper 2935, 439-444.
- İnan, S., Ustaömer, T., Hoşgörmez, H. 2000, Thermal Maturity Evolution of the Coal-Bearing Carboniferous Units in the Amasra Region of the Zonguldak Basin (NW Turkey). Implication for Tertiary Structural Evolution. 1st Turkish International Oil and Gas Congress and Exhibition (TURKIOG), Istanbul, Turkey, 16-18 November 2000, p. 70-74.
- Jarvie, D. M., 1991, Total Organic Carbon (TOC) Analysis. in R.K.Merrill (ed.), Source and Migration Processes and Evaluation Techniques. Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology, AAPG, Tulsa, OK, 113-118.
- Jüntgen, H., Klein, J., 1975, Entstehung von Erdgas aus kohligen Sedimenten. Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie, vol.28, pp. 65-73.
- Karayiğit, A.İ., 1989, Zonguldak ve Amasra

- kömürlerinin petrografik özellikleri, Proje No: TBAG 719, TÜBİTAK, Ankara (yayınlanmamış).
- Mann, U., Hertle, M., Horsfield, B., Radke, M., Schenk, H.J., and Yalçın, M.N., 1995,** Petrographical organic-geochemical and petrophysical characterization of Upper carboniferous coals from well K20/G, Zonguldak Basin, NW Turkey, In: M.N. Yalçın and G. Gürdal (Eds.), Zonguldak Basin Research Wells I: Kozlu K20/G. Special publication of TÜBİTAK, Marmara Research Center, p.133-165.
- M.T.A., 1999,** Bartın-Amasra AK-13 ve AK-14 sondajlarının değerlendirilmesi. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Batı Karadeniz Bölge Müdürlüğü, Zonguldak, 12s., (yayınlanmamış).
- Okay, A.I., Şengör, A.M.C., and Görür, N., 1994,** Kinematic history of the opening the Black Sea and its effects on the surrounding regions, *Geology*, 22, 267-270
- Oktay, F.Y., 1995,** Kozlu K20/G Kuyusunda Kesilen Karbonifer İstifinin Sedimentolojik ve Petrografik Özellikleri. Zonguldak Havzası Araştırma Kuyuları-I: Kozlu-K20/G. M.N. Yalçın ve G. Gürdal (Der.), TÜBİTAK-MAM, Özel Yayını, s.73-97.
- Orhan, E., 1995,** Zonguldak Taşkömürü Havzası Genel Jeolojisi ve Kozlu-K20/G Sondaj Kuyusu Stratigrafisi. Zonguldak Havzası Araştırma Kuyuları-I: Kozlu-K20/G. M.N. Yalçın ve G. Gürdal (Der.), TÜBİTAK, MAM, Özel Yayını, s.45-66.
- Özgökçe, S., Yalçın, M. N., 2001,** Source rock characteristics of the Carboniferous shales of the Zonguldak Basin (NW Turkey). 20th International Meeting on Organic Geochemistry, 10-14 September, 2001, Nancy-France, Abstracts Volume 1, 335336.
- Schaefer, R.G., H.J. Schenk, H. Hardelauf, and R. Harms, 1990,** Determination of gross kinetic parameters for petroleum formation from Jurassic source rocks of different maturity levels by means of laboratory experiments, in B. Durand and F. Behar, eds., *Advances in Organic Geochemistry 1989*: Oxford, Pergamon Press, *Organic Geochemistry*, v. 16, p. 115-120.
- Schenk, H.J., Horsfield, B., 1993,** Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed versus open system pyrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57:623-630.
- Stach, E., M.-Th. Mackowsky, M. Teichmüller, G.H. Taylor, D. Chandra, and R. Teichmüller, 1982,** *Stach's Textbook of Coal Petrology*: Berlin, Gebrüder Borntraeger, 535 p.
- Senftle, J.T., Landis, C.R., 1991,** Vitrinite reflectance as a tool to assess thermal maturity. in R.K.Merrill (ed.), *Source and Migration Processes and Evaluation Techniques. Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology*, AAPG, Tulsa, OK, 119-126.
- Tissot, B.P., 1969,** Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur: *Rev. Inst. Fr. Pet.* v.24, p.470-501.
- Tissot, B.P., Espitalie, J., 1975,** L'évolution thermique du matériel organique des sédiments: Applications d'une simulation mathématique. *Rev. Inst. Fr. Pet.*v.30, p.743-777.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984,** *Petroleum formation and occurrence*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 699 pp.
- Tissot, B. P., Pelet, R., Ungerer, P., 1987,** Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. *AAPG Bull.*, 71, 1445-1466.
- Ungerer, P.H., 1984,** Models of petroleum formation: how to take into account geology and chemical kinetics: *Thermal phenomena in sedimentary basins*, Durand, B. (ed.), Editions Technip, Paris, p.235-246.
- Yalçın, M.N., 1994,** Zonguldak havzasındaki kömürlü birimlerin ana kaya potansiyeli. Türkiye 10. Petrol Kongresi, Bildiriler, Jeoloji, 249-260.
- Yalçın, M.N., 1995,** Organic geochemical characterization of some Carboniferous coal seams of the Zonguldak Basin ( NW Turkey ). In C. Snape(Ed), *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, C. Nato ASI series C: Vol.461-476.
- Yalçın, M.N., İnan, S., Gürdal, G., Mann, U. Schaefer, G., 2002,** The Carboniferous coals of the Zonguldak Basin (NW Turkey) : implication for coalbed methane potential. *AAPG Bulletin*, 86, 7, 1305 -1328.

**Makalenin geliş tarihi:** 14.01.2002

**Makalenin yayına kabul tarihi:**29.04.2002

*Received* January 14, 2002

*Accepted* April 29,2002