

AMASRA YÖRESİNDE (ZONGULDAK HAVZASI) KARBONİFER İSTİFİNDEKİ GAZLARIN MİKTAR VE BİLEŞİMİ

AMOUNT AND COMPOSITION OF GASES IN THE CARBONIFEROUS UNITS OF THE AMASRA REGION (ZONGULDAK BASIN)

Hakan HOŞGÖRMEZ, M. Namık YALÇIN

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

ÖZ: Amasra Bölgesi Karbonifer istifindeki gazların miktar ve bileşimini belirlemek amacıyla, AK-14 ve AK-16 kuyularından alınan headspace örneklerindeki headspace ve assosiyel gazlar gaz kromatografisi ile analiz edilmişlerdir. Analizlerde hidrokarbon (HC) gazları (C_1-C_5), karbondioksit (CO_2) ve azot (N_2) ele alınmıştır. Ayrıca gazları bünyelerinde barındırmış olan kömür ve sedimenter kayalarında toplam organik karbon (TOC) ve Rock-Eval piroliz analizleri yapılarak, saptanmış olan gaz miktarlarının normalizasyonu ve yorumu için gerekli parametreler belirlenmiştir.

Kömür ve sedimenter kayaların gerek içerdikleri gaz miktarı ve gerekse gazların bileşimi açısından önemli farklar gösterdikleri saptanmıştır. Her iki kaya grubundaki CO_2 miktarı ihmal edilebilir boyutlardadır ve toplam gaz içerisindeki yüzdeleri de %1'den azdır. Kömürlerdeki headspace ve assosiyel gaz miktarları (1294-4731 μ l/g) sedimenter kayalardakilere (204-1213 μ l/g) oranla yaklaşık dört kat fazladır. Ayrıca kömürlerdeki gazlar %94 den daha büyük oranlarda HC gazlarından oluşmaktadır. Sedimenter kayalardaki gazlarda HC gazlarının oranı ise %62'ye kadar düşebilmektedir. Aradaki fark sedimenter kayalardaki gazlarda %38'e kadar çıkan azot yüzdesinin fazlalığından kaynaklanmaktadır. Kömür ve sedimenter kayalardaki gazların miktar ve bileşimindeki farklara, bu iki kaya türündeki gaz tutulma mekanizmalarının farklı oluşunun neden olduğu sonucuna varılmıştır. Kömürlerdeki tutulma, mikrogözenekli yapı ve hidrokarbon gazlarının yüksek adsorplanma potansiyeli nedeniyle, adsorpsiyon yoluyla gerçekleşirken, organik maddece fakir sedimenter kayalardaki mezo ve makro gözeneklerde serbest gaz fazı şeklinde bir birikme olmuştur.

Gözenek yapısındaki bu farklar, değişik parça boyu kullanılarak yapılan assosiyel gaz miktarı ölçümlerinde, parça boyunun küçülmesine bağlı olarak açığa çıkan gaz miktarlarındaki artışın, kömürlerde sedimenter kayalara göre çok daha az olmasına da neden olmuştur.

ABSTRACT: Headspace samples taken from AK-14 and AK-16 boreholes are used to determine the amount and composition of gases in the Carboniferous sequence of the Amasra region by gas chromatography. For this purpose HC-gases, carbondioxide and nitrogen are analyzed. Furthermore, total organic carbon and Rock-Eval pyrolysis analyses are performed in order to define respective parameters of normalization and evaluation of gas measurement results. Composition and amounts of gases in coals and sedimentary rocks differ remarkably. CO_2 content of both lithologies is negligible and percentage of CO_2 is less than 1%. Gas content of coals is up to four times higher than that of sedimentary rocks and consists of more than 94% HC-gases. In contrary, percentage of HC-gases in sedimentary rocks can be as low as 62%. The difference is due to the higher nitrogen percentage (up to 38%) in sedimentary rocks.

Differences in amount and composition of gases in coals and sedimentary rocks are caused by different storage mechanisms of gas. The micro porous structure, high organic carbon content of coals and higher affinity of HC-gases for adsorption have resulted in gas storage in coals by adsorption. In sedimentary rocks, which are not that, rich in organic carbon and having different pore size distribution (meso- and macro pores), gas storage occurs in free gas phase.

Differences in pore size distribution was also the reason for a higher increase in associated gas release with decreasing particle size in sediments compared with those in coals.

Key words: Zonguldak basin, Amasra, Carboniferous, HC-gases, carbondioxide, nitrogen

GİRİŞ

Alternatif enerji kaynaklarından biri olan kömür kökenli gaz ilk olarak 1970'li yıllarda Amerika Birleşik Devletlerinde üretilmeye başlanmıştır. Bir enerji kaynağı olmasının yanısıra kömür kökenli gaz üretiminin, kapalı işletmelerde insan hayatını tehlikeye sokan grizu patlamalarının önlenmesine büyük katkı sağladığı belirlenmiştir. Amerika Birleşik Devletlerinin enerji ihtiyacının yaklaşık %5'i 1995'li yıllarda alternatif bir enerji kaynağı olan kömür kökenli gaz tarafından karşılanmıştır (Schultz, 1997). Benzer bir kömür gazı potansiyelinin, taş kömürü yataklarına sahip Zonguldak yöresinde de söz konusu olup olmadığı, 1990'lı yıllardan bu yana araştırılmaktadır (Yalçın, 1991; 1994a; 1994b). Bu kapsamda; kömürlerin çeşitli açılardan karakterizasyonu ve gaz oluşturma potansiyelleri (Yalçın, 1994a; Yalçın, 1995a; Gürdal vd., 1995; Mann vd., 1995; Karayiğit vd., 1998), gaz oluşumunun miktar ve zamana bağlı gelişimi (Yalçın vd. 1994; Yalçın, 1995b; İnan vd., 1996), kömürlerin gaz için hazne kaya olma özellikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri (Gürdal ve Yalçın, 1995; Gürdal, 1998; Gürdal ve Yalçın, 2000; Yalçın, vd., 2002), kömürler bünyesinde birikmiş olan gazın miktar ve kimyasal bileşimi (Busch, 1995; Hoşgörmez, 1995; Mann vd., 1997; Hoşgörmez vd., 1998) ve Zonguldak havzasının kömür gazı anlamındaki genel potansiyeli (Yalçın vd. 1994; Yalçın vd. 2002) tarafından değerlendirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda havzadaki kömürlerin iyi bir gaz oluşturma potansiyeline (>132 mg HC/gTOC) sahip oldukları ve bir çok kesimde yeterli miktarda (>100 mg HC/gTOC) gaz oluşturdıkları saptanmıştır. Kömürlerin çoğunlukla yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine (>20 cm³/g kömür) sahip oldukları, ancak birikmiş miktarın genellikle daha düşük olduğu (<10cm³/g kömür) ve gazın hidrokarbon bileşenlerinin metanca çok zengin (> 98 %) oldukları belirlenmiştir.

Kömürlerin bünyesindeki gazın miktar ve bileşimi, sadece Zonguldak çevresindeki kömür damarları için incelenmiştir. Kömür madenciligi yapılan Armutçuk ve Amasra bölgelerindeki kömürler için bu husus henüz ele alınmamıştır. Ayrıca gazlar bu güne kadar sadece hidrokarbonlar açısından değerlendirilmiştir. Bu nedenle de, genellikle kömürlerin adsorpsiyon kapasitelerinin altındaki gaz miktarlarının,

kömürlerde bulunabilecek karbondioksit ve azot gibi diğer gazların, ölçüm ve değerlendirmelerde gözletilmemiş olmasından kaynaklanıp kaynaklanmadığı sorusu henüz cevaplanamamıştır.

Bu çalışmada, yukarıda değinilen henüz ele alınmamış bu soruların cevaplanmasına bir ilk adım olarak, Amasra yöresindeki Ak-14 ve Ak-16 kuyularında bazı seviyelerdeki kömür ve ince kırıntılı sedimentler kayaların bünyesindeki gazların miktar ve bileşimlerinin saptanması amaçlanmıştır. Bunun yanısıra, miktar ve bileşimdeki değişimlerin nedenleri de ele alınmıştır. Gazların miktarının saptanması için, hem yeterli bir bekleme süresinde açığa çıkmış olan gazlar (headspace gazları), hem de bu sürenin sonunda hala kömür veya sedimentler kayaların bünyesinde kalan ve mekanik ve termal stimülasyon yoluyla açığa çıkartılan gazlar (assosiye gazlar) gözletilmiştir. Assosiye gazların miktarının belirlenmesi amacıyla bölgedeki daha önceki çalışmalarda saptanmış stimülasyon koşulları (Busch, 1995) kullanılmışsa da, mekanik stimülasyondaki parça boyunun assosiye gaz miktarına olabilecek etkisi de araştırılmıştır.

BÖLGESEL JEOLojİ

İnceleme alanı ve çevresinde, Türkiye Taşkömürü Kurumu tarafından kömür damarlarının yeraltındaki dağılımını ve kalınlıklarını belirlemek amacıyla, Ak-14 ve Ak-16 araştırma kuyuları gibi, bir çok tam karotlu sondaj kuyusu açılmıştır. Amasra bölgesi ve civarında yüzeylenen birimlerin yanısıra sondajlardan elde edilen bilgilere göre, inceleme alanında Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı birimler bulunmaktadır. Paleozoyik birimlerinin görünür temelini temsil eden Yılanlı formasyonu inceleme alanının kuzey batısında yer almaktadır. Dinansiyen-Vizeyen yaşlı Yılanlı formasyonun alt seviyeleri koyu gri renkli şeyl ve dolomitik kireçtaşı aralanmasından oluşmaktadır. Üst seviyelerinde ise kalın tabakalı kireçtaşları yer almaktadır (Şekil 1). Yılanlı formasyonu Namuriyen yaşlı Alacaagazi formasyonu tarafından uyumlu olarak örtülmektedir. Kumtaşı, silttaşı, kiltası, kireçtaşı ve yer yer de ince kömür damarları içeren Alacaagazi formasyonun yaşı palinolojik verilere göre Namuriyen olarak belirlenmiştir (Özkoçak, vd., 1978; Yergök, vd., 1987; Orhan ve Canca, 1989). Yaygın olarak işletilebilir nitelikteki kömür damarlarını içeren

Jeolojik Yaş	Formasyon	Litoloji	Petrol Jeolojisi Özellikleri		
			OM Türü		
KRETASE	Turoniyen - Kampaniyen	Alaplı	Marn, Killi Kireçtaşı		
		İkse	Killi Kireçtaşı, Kumtaşı, Marn, Tüf		Rezervuar
		Dinlence	Aglomera, Andezit, Andezitik tüf		Rezervuar
	Malm Albiyen	Bağköy	Killi Kireçtaşı		
		Cemalfer	Kumlu Kireçtaşı		
		Kilimli	Kumtaşı, karbonatlı kumtaşı		Örtü
KARBONİFER	Westfalyen - BC	Zonguldağ	Kireçtaşı, Dolomitik Kireçtaşı		Rezervuar
		Karadon	Konglomera, kumtaşı, silttaşı, kilitaşı, kömür	TOC: % >81	Rezervuar
				Tip II, III	Örtü
	Westfalyen - A	Kozlu	Konglomera, mikalı karbonatlı kumtaşı, silttaşı, kilitaşı ve kömür	TOC: % >81	Örtü
				Tip II, III	Rezervuar
				¹³ C _{org} -23,0 -24,8 ‰	Ana Kaya
Namurlyen	Alacağazi	Kumtaşı, silttaşı, kilitaşı ve kömür ardalıması	TOC: % >70	Rezervuar	
			Tip II, III		
Vizeen	Yılanlı	Kireçtaşı, Dolomitik Kireçtaşı	TOC: %0,1-7,94 Tip II ¹³ C _{org} -27,7 ‰	Rezervuar	

Şekil 1. Amasra bölgesi genelleştirilmiş stratigrafi kesiti
Figure 1. Generalised stratigraphic section of the Amasra region

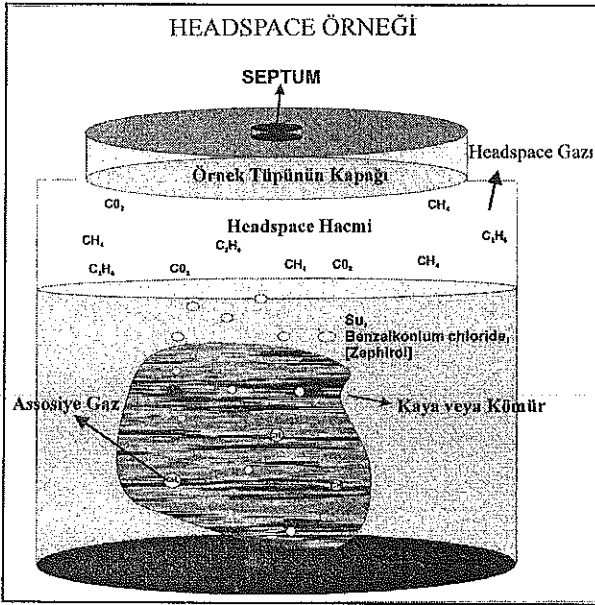
Kozlu formasyonu, Alacağazi formasyonu üzerine dereceli geçişli olarak çökelmiştir. Westfalyen -A yaşlı Kozlu Formasyonu, konglomera, mikalı karbonatlı kumtaşı, kumtaşı, kilitaşı, silttaşı ve kömür ardalımasından oluşmaktadır. Havzanın yükselmesine ve aşınmaya bağlı olarak değişken kalınlıklar sunan Karadon formasyonu ise, konglomera, kumtaşı, silttaşı, kilitaşı ve kömür ardalımasından oluşmaktadır. Westfalyen - BC yaşlı Karadon formasyonu Kozlu formasyonunu uyumlu olarak örtmektedir. Karbonifer yaşlı birimler olan Alacağazi, Kozlu ve Karadon formasyonları

çalışma alanında geniş yayılımı bulunan Kretase birimleri tarafından uyumsuz olarak örtülmektedir (Yılmaz vd., 1997).

YÖNTEMLER

Kayaçların ve kömürlerin bünyesindeki gaz miktarı ve bileşiminin saptanması amacıyla Gaz Kromatografisi (GC) yöntemi ve headspace örnekleri kullanılmıştır (Hachenberg and Schmidt, 1976). Bu yöntemde ölçümler kapalı bir sistemde termodinamik denge içinde gerçekleştirilir. Eser miktardaki gazların headspace yöntemiyle yüksek hassasiyetle saptanması mümkündür. Zonguldağ-Amasra bölgesinde Türkiye

Taşkömürü Kurumu tarafından açılan Ak-14 sondaj kuyusundan 9 adet, Ak-16 kuyusundan ise 4 adet headspace örneği alınmıştır. Kömür ve sedimenter kayaların kesilmesinden sonra karotiyerle yüzeye gelen karot dan bir parça alınarak headspace tüpüne konulmuştur. Karot örneği tümüyle su içinde kalacak şekilde headspace tüpüne su ilave edilmiştir. Herhangi bir bakteriyel aktivitenin meydana gelmemesi için her bir örnek tüpüne 10 cc zefiran klorid ilave edilerek headspace tüplerinin ağzı kapatılmıştır (Şekil 2). Karot örneğinin kesilmesinden itibaren geçen süredeki kayıp gaz miktarının olabildiğince az olması için örnekleme olabilen en kısa sürede yapılmıştır.



Şekil 2 . Hidrokarbon ve diğer (karbondioksit ve azot) gazların belirlenmesinde kullanılan headspace örneği

Figure 2. Headspace samples used for the determination of different gases

Önce örnek den ayrılarak üstteki boşlukta biriken headspace gazın miktarı ve bileşimi, sonra kayacın bünyesinde kalmış assosiyе gazın miktarı belirlenmiş ve son olarak da kayacın toplam organik karbon miktarı ve olgunluğunun belirlenmesi için gerekli ölçümler yapılmıştır.

Kayacın bünyesinde kalmış (assosiyе) gaz miktarının belirlenmesi amacıyla, headspace ölçümlerinden sonra, karot örneği kırılarak, belirli bir parça boyutuna getirilmiş ve farklı boyuttaki eleklerden geçirilmiştir. Eleklerden geçirilerek elde edilen farklı parça boyutundaki (6,3 - 2 - 1 mm

çapında) kömür ve kaya örneklerinden belirli bir miktar alınarak 50 ml cam tüpler içine konulmuş ve ağzı kapatılarak assosiyе gaz ölçümlerinde kullanılmıştır. Farklı parça boyutundaki örnekler assosiyе gaz ölçümlerinde parça boyutunun gaz bileşimi ve miktarına olan etkisini belirlemek için kullanılmıştır. Sedimenter kaya ve kömürlerin mikro yapıları ile organik madde yüzeylerinde adsorbe olan gazların açığa çıkması için gerekli optimum sıcaklık ve zaman Busch, (1995) tarafından yapılan çalışmada belirlenmiştir. Bunun ışığında assosiyе gaz örnekleri, 85 °C sıcaklıkta, 90 dakikalık bir bekleme süresinden sonra ölçüme alınmıştır. Gazların miktar ve bileşimi Schaefer, vd., (1984), tarafından geliştirilen yöntemle göre belirlenmiştir.

Headspace ve assosiyе gazı ölçümleri Fractovap 4160 Carlo Erba kapiler gaz kromatografisi ile yapılmıştır. Gaz kromatografisi iki adet 50 metre uzunluğunda, 0,32 mm iç çapı olan kuvars kapiler kolona sahiptir. Taşıyıcı gaz olarak hidrojen, durgun faz olarak (1.06 mm) film kalınlığında polisiloksan kullanılmıştır. Headspace örneklerinde, ısıl iletkenlik dedektörü (TCD) ile metan, karbondioksit ve azot gazları ölçülürken alev iyonlaştırıcı dedektörü (FID) ile metan ve daha ağır hidrokarbon gazları ölçülmüştür. Ak-14 kuyusundan alınan 9 adet örnekte assosiyе gaz ölçümü yapılırken, Ak-16 kuyusundan alınan 4 adet örnekte ise assosiyе gaz ölçümü yapılamamıştır. Ayrıca assosiyе gaz ölçümlerinde sadece hidrokarbon gazlarının miktar ve bileşimi belirlenmiş, karbondioksit ve azot miktarı belirlenmemiştir.

Sedimenter kayalardaki organik madde miktarını belirlemek amacı ile toplam organik karbon (TOC) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler için LECO – IR-22 cihazı kullanılmıştır. Kömür ve sedimenter kaya örneklerinde, organik maddenin tipini ve olgunluğunu belirlemek amacıyla Rock – Eval piroliz (Espitalie, vd., 1977) yönteminden yararlanılmıştır.

Gaz Miktarının Hesaplanması ve Normalizasyon

Headspace ve assosiyе gaz örneklerinde gaz kromatografiyle yapılan ölçümlerin sonuçları aşağıdaki formüller yardımıyla değerlendirilmiştir. Bu kapsamda headspace gazının basıncı ve hacmi bir faktör olarak hesaplamalarda kullanılmıştır (Şekil 2). Gaz miktarı ve bileşiminin normalizasyonu amacıyla da kayacın kuru ağırlığı ve toplam organik madde miktarı kullanılmıştır.

$$G = (A \times Range \times k \times Vf \times Pf) \times \frac{1}{m}$$

G= Gaz konsantrasyonu ($\mu\text{l/g}$)

Range = Aralık değeri

A = Pik Alanı (mVs)

k =Düzeltilme Faktörü

m = Kuru ağırlık (g)

$$Vf = \frac{V_{HS}}{V_E}$$

$$Pf = \frac{P_{HS}}{P_O}$$

Vf = Headspace hacim faktörü

Pf = Basınç faktörü

TOC % = Toplam Organik Karbon

V_{HS} = Headspace hacmi (ml)

V_E = Enjeksiyon hacmi (ml)

P_{HS} = Headspace basıncı (atm)

P_O = Laboratuvar basıncı (atm)

Yukardaki formüllere göre belirlenen gaz miktarı, örneğin kuru ağırlığı ve toplam organik madde miktarına göre normalize edilerek ($\mu\text{l/g}$ TOC) veya ($\mu\text{l/g}$ kaya) olarak verilmiştir.

HEADSPACE GAZLARI

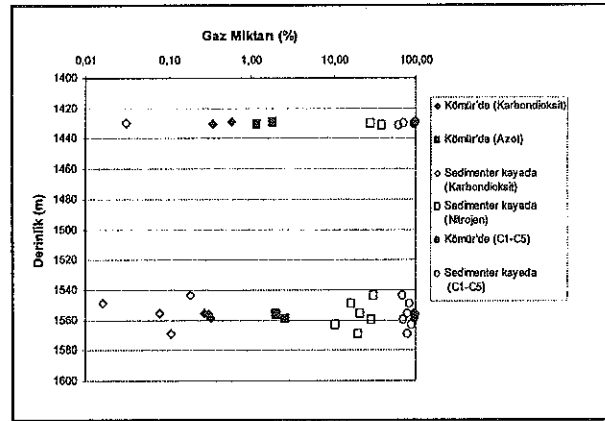
Kömür ve sedimenter kaya örneklerindeki gazların ölçümünde, C_1 'den C_5 'e kadar olan hidrokarbon gazları ile karbondioksit ve azotun miktarları belirlenmiştir.

Karbondioksit ve Azot

Ak-14 ve Ak-16 kuyularından alınan headspace örneklerinde karbondioksit, toplam gaz miktarının kömürlerde %0,27–0,58'i sedimenter kayalarda %0,01–0,18'i arasında değişmektedir (Çizelge 1). Karbondioksitin toplam gaz içindeki oranının çok az olduğu ve miktarının litolojiye bağlı olarak değişmediği görülmektedir. Karbondioksit miktarlarını ağırlığa göre normalize ettiğimizde, kömürlerdeki miktarın 1,1 - 8,5 $\mu\text{l/g}$ arasında sedimenter kayalarda ise 0,007 - 1,6 $\mu\text{l/g}$ arasında değiştiği belirlenmiştir.

Bir diğer gaz olan azotun, Ak-14 ve Ak-16 kuyularından alınan kömür örneklerindeki toplam

gaz miktarına oranı %0,30–5,46 arasında değişmektedir. Sedimenter kaya örneklerinde ise bu oran %10,30–37,77 olarak belirlenmiştir (Çizelge 1). Ağırlığa göre azot miktarı normalize edildiğinde, bunun kömürlerde 62,8-341,9 ($\mu\text{l/g}$) sedimenter kayalarda 123,6-589,3 ($\mu\text{l/g}$) olduğu belirlenmiştir. Kömür ve sedimenter kayalardaki azot ve karbondioksitin oranlarının, derinlik ve toplam organik karbon (TOC) miktarı ile arasındaki ilişkileri de incelenmiştir (Şekil 3, Şekil 4). Kömür örneklerindeki azotun toplam organik karbon miktarı ile doğru orantılı olarak değiştiği, karbondioksitin ise belirgin bir ilişkiye sahip olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4). Buna karşın, sedimenter kaya örneklerindeki karbondioksit ve azot oranlarıyla derinlik ve toplam organik madde arasında belirli bir ilişkisi gözlenmemiştir (Şekil 3, Şekil 4).



Şekil 3. Ak-14 ve Ak-16 kuyuları kömür ve sedimenter kaya örneklerinde ölçülen karbondioksit, azotun ve hidrokarbon gazlarının toplam gaz içindeki yüzdelere göre derinliğe bağlı değişimi

Figure 3. Variations in percentage of nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbon gases in coals and sedimentary rocks with depth in wells Ak-14, Ak16

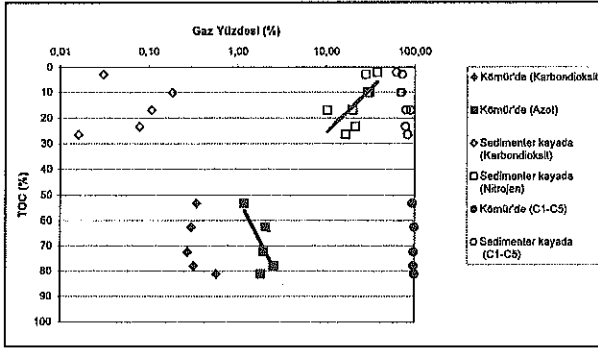
Hidrokarbon Gazları (Metan, Etan, Propan, Butan, Pentan)

Kömür ve sedimenter kaya örneklerindeki hidrokarbon gazlarının miktarları C_1 'den C_5 'e (C_1 /metan, C_2 /etan, C_3 /propan, C_4 /bütan, C_5 /pentan) kadar olan gazların ölçülmesiyle sağlanmıştır. Ölçülen hidrokarbon gazı miktarlarının normalizasyonu, headspace örneğinin ağırlığına göre yapılmıştır. Kömür örneklerindeki headspace

Çizelge 1 Ak-14 ve Ak-16 kuyuları karot örneklerinin toplam organik madde miktarı, Tmax değerleri; headspace ve assosiyeli hidrokarbon miktarı ile headspace gazlarının karbondioksit, azot yüzdeleri

Table 1 Result on total organic carbon content (TOC), Rock-Eval pyrolysis and amounts and composition of gases in coals and sedimentary rocks from Ak-14 and Ak-16 wells in the Amasra region

Kuyu Adı	Örnek No	Derinlik (m)	Kayaç Türü	Toplam Organik Karbon (TOC)	Tmax (°C)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	CH ₄ (%)	Headspace Σ C ₁ H ₆ C ₅ H ₁₂ (%)	Headspace Gazları (C ₁ -C ₅), (µl/g)	Assosiyeli Gazları (C ₁ -C ₅), (µl/g)	Assosiyeli Gazı Etan (µl/g)	Assosiyeli Gazı Propan (µl/g)	Toplam Gaz= Headspace+ Assosiyeli Gaz (µl/g)
Ak-14	HS9901	1559	kömür	77,9	446	0,32	2,6	96,67	0,41	2580,1	1254,23	58,945	9,631	3834,33
Ak-14	HS9902	1543,5	sedimanter	10,09	441	0,18	30,6	68,50	0,77	622,2	108,99	14,020	2,478	731,19
Ak-14	HS9903	1556,5	kömür	72,3	445	0,27	2,1	97,21	0,44	1834,6	1354,47	49,879	12,959	3189,17
Ak-14	HS9904	1549	sedimanter	26,5	448	0,02	16,5	82,37	1,09	406,9	262,17	70,855	16,665	669,07
Ak-14	HS9905	1555,6	kömür	62,6	447	0,30	2,0	99,20	0,49	367,1	1800,23	72,540	21,457	2167,33
Ak-14	HS9906	1555,6	sedimanter	23,3	447	0,08	21,1	78,34	0,48	439,3	482,91	28,009	4,104	922,21
Ak-14	HS9907	1569	sedimanter	16,85	453	0,11	19,7	79,69	0,48	437,7	710,95	34,892	5,642	1148,65
Ak-14	HS9908	1563	sedimanter	16,95	450	<0,01	10,3	89,24	0,46	593,0	532,19	27,239	5,172	1125,19
Ak-14	HS9909	1559,6	sedimanter	10,02	448	0,01	29,0	70,52	0,46	378,0	258,61	9,178	3,139	636,61
Ak-16	HS9910	1430,8	sedimanter	2,08	410	0,00	37,8	61,93	0,29	93,6	Ölçülmemiştir	-	-	-
Ak-16	HS9911	1430,55	kömür	53,2	442	0,34	5,5	93,98	0,21	565,0	Ölçülmemiştir	-	-	-
Ak-16	HS9912	1428,65	kömür	81,1	445	0,58	0,3	98,99	0,13	906,4	Ölçülmemiştir	-	-	-
Ak-16	HS9913	1429,7	sedimanter	2,88	448	0,03	28,0	71,78	0,23	165,4	Ölçülmemiştir	-	-	-



Şekil 4 Ak-14 ve Ak-16 kuyuları kömür ve sedimenter kaya örneklerinde karbondioksit, azot ve hidrokarbon gazlarının toplam gaz içindeki yüzdeleri ile toplam organik karbon miktarı arasındaki ilişki

Figure 4. Relationship between TOC content and percentages of nitrogen and carbon dioxide and hydrocarbon gases in coals and sedimentary rocks in wells Ak-14 and Ak-16

hidrokarbon gazlarının miktarı 367–2580 (µl/g) arasında değişmektedir (Çizelge 1). Miktarı en fazla olan bileşen metandır ve bunu etan izlemektedir (Şekil 5). Sedimenter kaya örneklerindeki C₁-C₅ gazlarının miktarı ise 93–622 (µl/g) arasında değişmektedir (Şekil 6). Kömür örneklerinde en büyük miktarı oluşturan metan, sedimenter kayalardada bu özelliğini korumakta, fakat etan miktarının arttığı görülmektedir. Kömür ve sedimenter kaya örneklerindeki organik madde miktarı ile hidrokarbon gaz miktarları arasındaki ilişki de incelenmiştir. Hoşgörmez vd., (1998), tarafından yapılan çalışmanın sonuçlarıyla uyumlu olarak, kömür örneklerinde organik madde miktarının artışına bağlı olarak hidrokarbon gaz miktarı da artmaktadır (Şekil 7). Sedimenter kayalarda ise organik madde miktarının değişimi ile gaz miktarı arasında herhangi bir belirgin ilişkiye rastlanmamıştır (Şekil 8). Kömür örneklerinde organik madde miktarı ile gaz miktarı arasındaki korelasyon, kömürlerdeki Hoşgörmez vd., (1998) tarafından da belirtildiği gibi gaz birikmesinin adsorpsiyon mekanizması ile kontrol edildiğini göstermektedir. Sedimenter kayalarda ise organik madde miktarı ile gaz miktarı arasında belirgin bir ilişkinin olmayışı, farklı bir tutulma mekanizmasına işaret etmektedir.

ASSOSİYE GAZLAR

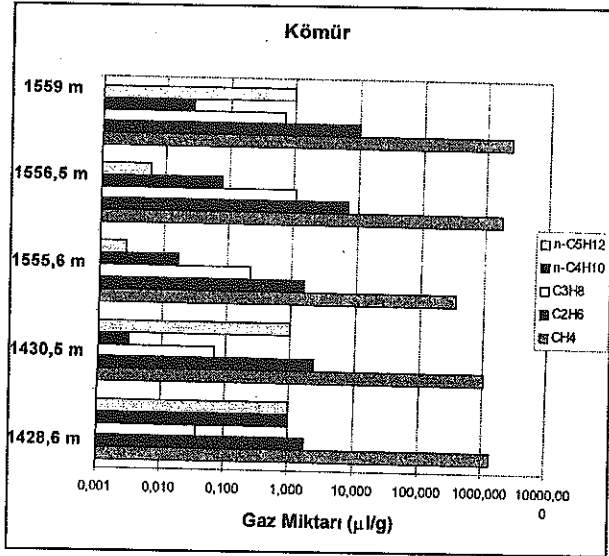
Assosiyе gazların miktarı, headspace

gazlarından farklı olarak bir diğer araştırma merkezinde ölçülmüştür. Jülich Araştırma Merkezindeki ölçüm düzeneğinde sadece hidrokarbon (metan, etan, propan, butan, pentan) gazlarının miktarları belirlenebildiği için karbondioksit ve azot gazları assosiyе gaz örneklerinde ölçülememiştir. Kömür ve sedimenter kaya örneklerinde organik madde yüzeylerinde adsorpsiyon veya mikro gözeneklerde serbest halde tutulan hidrokarbon gazlarının miktarı ve bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla assosiyе gaz ölçümleri yapılmıştır. En yüksek toplam hidrokarbon gaz miktarı 1800,2 µl/g olarak 1555,6 metre derinlikten alınan kömür örneğinde saptanmıştır. Diğer kömür örneklerindeki gaz miktarları da 1254–1354 µl/g dır (Şekil 9). Sedimenter kaya örneklerinde ise hidrokarbon gazlarının miktarı 108–710 µl/g arasında değişmektedir (Şekil 10). Kömür örneklerindeki assosiyе gazlarının bileşimi %96–98 metan, %2–4 C₂ – C₅ olarak bulunmuştur (Şekil 9). Sedimenter kaya örneklerinde ise toplam gaz içindeki metan yüzdesi %89–94 kadar azalmaktadır. Etan miktar olarak ikinci sırada yer alırken, kömür örneklerinde 9,6-21 (µl/g) olan propan gazının miktarı sedimenter kaya örneklerinde 2,4–16,6 (µl/g) arasında değişmektedir (Şekil 10).

Gaz ölçümlerinde, örneklerin atmosfer basıncında yeterli süre geçmesine rağmen desorbe olmayan ve mikro yapıda tutulan gazları açığa çıkarmak için 85 °C ısıtmanın yeterli olmadığı ve örneklerin parça boyutunun da küçültülmesi gerektiği öngörülmüştür. Farklı parça boyutunun gazların miktar ve bileşiminde etkili olup olmadığını belirlemek için farklı parça boyutunda örnek setleri hazırlanmış ve ölçümlerde bunlar kullanılmıştır. Örneklerin parça boyutu 6,3–2,0–1,0 mm olarak seçilmiştir.

Üç farklı parça boyutundaki örnek setlerinde, yapılan ölçümlerde gaz miktarı açısından farklı sonuçlar alınmıştır. Bunun ışığında, assosiyе gaz ölçümlerinde parça boyutunun etkili olduğu ve parça boyutu küçüldükçe açığa çıkan gaz miktarının arttığı belirlenmiştir (Şekil 11, Şekil 12). Sedimenter kaya assosiyе gazı örneklerinde en büyük tane boyu ile en küçük tane boyutu arasındaki gaz miktarı farkı 5 ile 7 kat arasında değişmektedir. Bu sayı kömür örneklerinde 1,20–1,40 olarak belirlenmiştir. Bu nedenle sedimenter kayalardaki gazların açığa çıkmasında parça boyutunun kömürlere göre daha

etkin olduğu belirlenmiştir. Kömür ve sedimenter kayalardaki bu farkın nedenleri bir sonraki bölümde tartışılmıştır.



Şekil 5 Ak-14, Ak-16 kuyularındaki kömür örneklerinde headspace hidrokarbon gazlarının bileşim ve miktarları

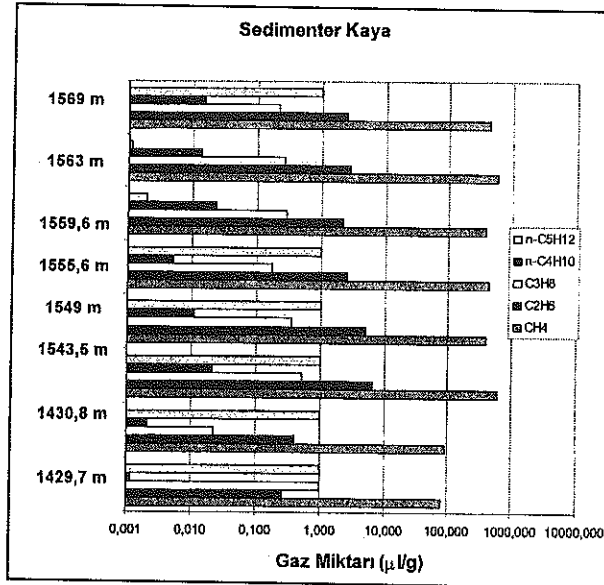
Figure 5. Amount and composition of headspace hydrocarbon gases in coals of the Ak-14 and Ak-16 wells

TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Kömür örneklerinde saptanmış olan hidrokarbon (HC) gazlarının miktarı headspace ve assosiye gazlar için sırasıyla 367 ile 2580 µl/g ve 1254 ile 1800 µl/g arasında değişmektedir. Kömürlerdeki HC gazları toplamı böylece 2167 ile 3834 µl/g arasında değişen miktarlara ulaşmaktadır. Bu miktarlar, Zonguldak yöresindeki kömür damarlarında önceki çalışmalarda (Hoşgörmez vd., 1998) saptanmış olan 857 ile 11062 µl/g arasında değişen değerlerle temsil edilen aralık içindedir. Sedimenter kayalarda bu çalışmada belirlenmiş HC gazları miktarları da (toplamda 636 ile 1148 µl/g), daha önceki çalışmalardaki (Hoşgörmez vd., 1998) değerlerle (10-3000 µl/g) uyumludur. Uyumlu olmakla beraber, Amasra yöresindeki miktarlar genel olarak bir miktar düşüktür. Bunun nedeni kömürlerde temelde adsorpsiyon yoluyla tutulan gaz miktarının kömürleşme derecesi ve derinliğe bağlı hidrostatik basınç değerleriyle doğru orantılı olarak kontrol edilmesi ve bu parametrelerin, örneklerin derlendiği yöre ve kuyularda Zonguldak yöresi örnekleriyle karşılaştırıldığında biraz düşük olmasıdır (Karayığit

vd., 1998; İnan vd., 2000; Özgökçe, 2000). Hidrokarbon gazlarının bileşimi, gerek Amasra ve gerekse Zonguldak yörelerinde metanın çoğunlukla %90 dan fazla oluşuyla karakteristiktir ve kömür kökenli gazın beklenen ve alışıla gelmiş bileşimiyle uyumludur (Levine, 1993).

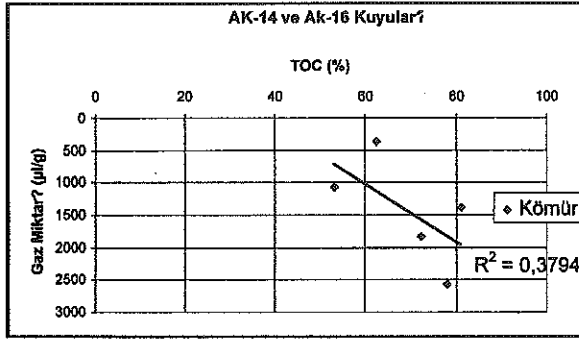
Diğer gazların (karbondioksit ve azot) miktarları için bu anlamda bir değerlendirmenin yapılması, yöredeki önceki çalışmalarda karbondioksit ve azot ölçümleri yapılmadığı için olanaklı olmamıştır. Bu çalışmadaki ölçümler kömür ve sedimenter kayalardaki karbondioksit miktarının ihmal edilebilir boyutlarda olduğunu, azot miktarının ise kömürlerde 63 ile 342 ml/g, sedimenter kayalarda 124 ile 589 ml/g arasında değiştiğini göstermiştir (Çizelge-1). Dünyada ki diğer kömür havzalarında da kömürler bünyesindeki gazlarda değişik oranlarda karbondioksit ve azot bulunduğu bilinmektedir (Kroos vd. 1995). Amasra yöresinde kömür



Şekil 6 Ak-14, Ak-16 kuyularındaki sedimenter kaya örneklerinde headspace hidrokarbon gazlarının bileşim ve miktarları

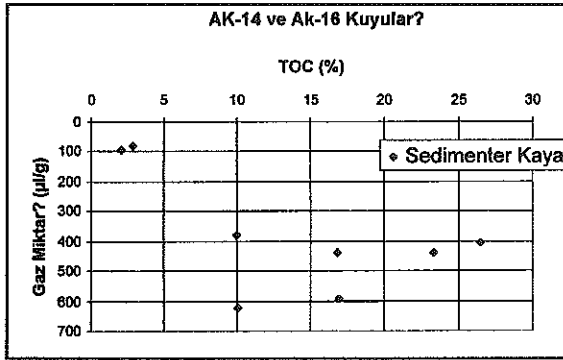
Figure 6 Amount and composition of headspace hydrocarbon gases in sedimentary rocks of the Ak-14 and Ak-16 wells

ve sedimenter kayalardaki azot miktarlarının aynı oluşu, buna karşın kömürlerde sedimenter kayalara oranla yaklaşık 10 kat fazla miktarda hidrokarbon gazlarının bulunuşu, dikkat çekicidir. Bunun olası nedenleri, kömür ve sedimenter kayalardaki gazların bileşimlerinin ele alındığı kısımda ayrıca tartışılacaktır.



Şekil 7 Ak-14, Ak-16 kuyuları kömür örneklerine ait headspace hidrokarbon gazları (C_1-C_5) miktarları ile toplam organik karbon (TOC) miktarı arasındaki ilişki

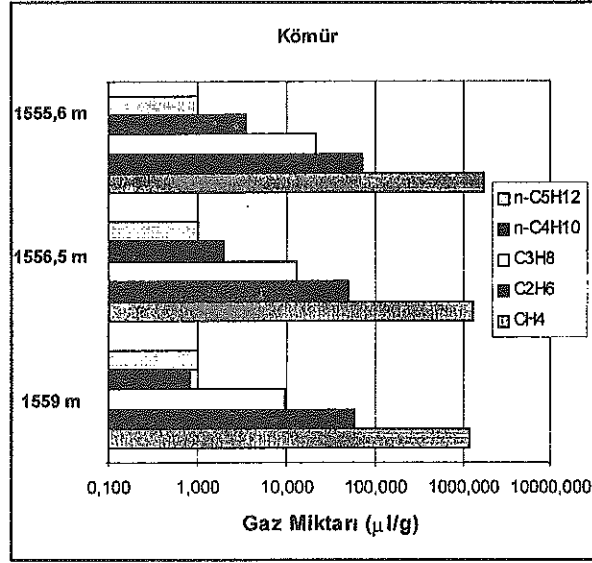
Figure 7 Relationship between amount of headspace hydrocarbon gases and total organic carbon in coals from the Ak-14 and Ak-16 wells



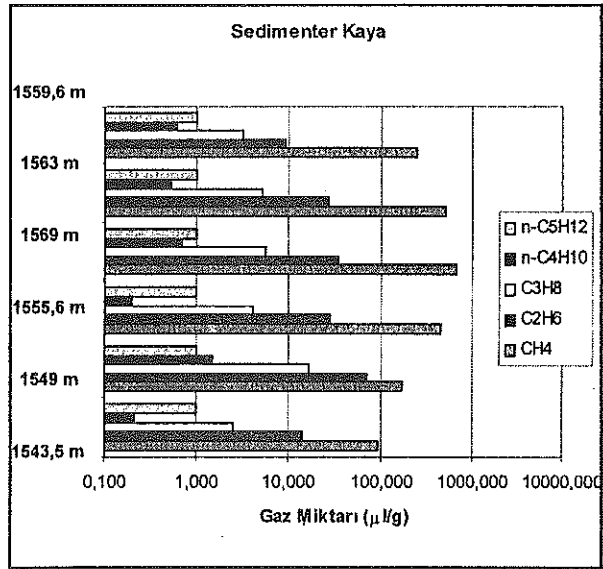
Şekil 8 Ak-14, Ak-16 kuyuları sedimenter kaya örneklerine ait headspace hidrokarbon gazları (C_1-C_5) miktarları ile toplam organik karbon (TOC) miktarı arasındaki ilişki

Figure 8 Relationship between amount of headspace hydrocarbon gases and total organic carbon in sedimentary rocks from the Ak-14 and Ak-16 wells

Kömürlerdeki gazların %94-99 oranında hidrokarbon gazlarından oluştuğu gözetildiğinde (Çizelge-1), Zonguldak yöresindeki kömürlerin, adsorpsiyon kapasitelerinin altındaki miktarlarda gaz içermelerinin, o kömürlerde ölçülmemiş karbondioksit ve azot gibi gazların varlığından kaynaklanmadığı ortaya çıkmaktadır. Sedimenter kayalardaki gazlarda ise N_2 toplam gazın %10 ile %38'ini oluşturmaktadır. Bu oldukça yüksek oranın nedenlerinin kömür ve sedimenter kayalarda gaz birikmesinin mekanizmalarıyla ilişkili olması



Şekil 9. Ak-14 kuyusu kömür örneklerinde assosiyе hidrokarbon gazlarının (C_1-C_5) miktarları
Figure 9. Amount of associated hydrocarbon gases (C_1-C_5) in coals of Ak-14 and Ak-16 wells



Şekil 10. Ak-14 kuyusu sedimenter kaya örneklerinde assosiyе hidrokarbon gazlarının (C_1-C_5) miktarları

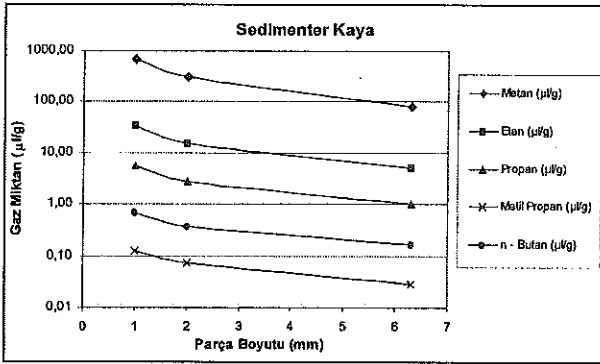
Figure 10. Amount of associated hydrocarbon gas (C_1-C_5) in sedimentary rocks of Ak-14 and Ak-16 wells

mümkündür. Kömürlerdeki gaz birikmesinin üç mekanizmayla;

-Organik yüzeylerde adsorplanma yoluyla

-Makrogözenekler ve kırık-çatlaklara bağlı boşluklarda serbest gaz fazı olarak

-Gözeneklerdeki suda çözünmüş olarak gerçekleştiği ve bunlar arasında en etkin olanın, kömürün organik maddece çok zengin oluşu ve mikro gözenekli yapısı nedeniyle, adsorpsiyon olduğu bilinmektedir (Levine, 1993). Kömürlerin adsorpsiyon kapasiteleri, gerek ortam ve gerekse kömürlerin özellikleri ile ilişkili çok sayıda parametreye bağlı olarak değişmektedir (Kim,1977; Lamberson ve Bustin, 1993; Clarkson ve Bustin, 1996; Crosdale vd., 1998). Zonguldak Havzası kömürlerinin adsorpsiyon kapasitesi ve bunun kontrol parametreleri ise Gürdal (1998) ve Gürdal ve Yalçın (2000) tarafından ayrıntılı olarak araştırılmıştır.



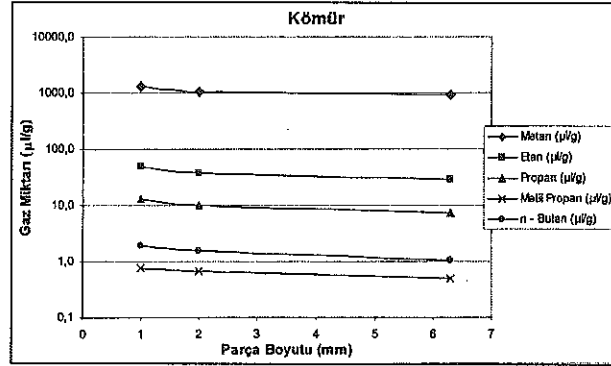
Şekil 11 Ak-14 kuyusu HS9907 nolu sedimenter kaya örneğinde açığa çıkan assosiy gazın C_1-C_5 bileşenleri miktarlarının parça boyutuna (6,3-2,0-1,0 mm) bağlı olarak değişimi

Figure 11 Variations of amounts of associated hydrocarbon gases from the sedimentary rock sample Nr. HS9907 with decreasing particle size (6.3-2.0-1.0 mm)

Değinilen bu çalışmaların sonuçlarına göre basınç, kömürleşme derecesi, kül ve organik madde miktarı en önde gelen parametrelerdir. Artan basınç ve organik madde miktarı kapasiteyi artırırken, kül miktarı düşürmekte; kömürleşme derecesi önce

azaltmakta (% 1.1-1.2 Ro'ya kadar), sonra artırmaktadır. Ancak, kömürlerin son derece karmaşık ve heterojen yapıları nedeniyle bunlardan herhangi birinin en etkili parametre olduğunu söylemek olanaklı olmamaktadır.

Bu çalışmada incelenen örnekler yaklaşık 1430 ile 1570 metre derinlikteki 140 metrelik bir kesimden alınmışlardır. Bu mesafede önemli oranlarda değişmesi mümkün olmayan basıncın ve



Şekil 12. Ak-14 kuyusu HS9903 nolu kömür örneğinde açığa çıkan assosiy gazın C_1-C_5 bileşenleri miktarlarının parça boyutuna (1-2-6,3 mm) bağlı olarak değişimi

Figure 12. Variations of amounts of associated hydrocarbon gases from the coal sample

Tmax değerlerinin gösterdiği gibi kömürleşme Nr. HS9907 with decreasing particle size (6.3-2.0-1.0 mm) derecesinin, gazların miktar ve bileşimine önemli bir etkisinin olamayacağı söylenebilir. Nitekim gerek kömür ve gerekse sedimenter kayalardaki gazların miktar ve yüzdeleri derinliğe (basınca) bağlı olarak sistematik bir değişim göstermemektedir (Şekil 3, 5, 6, 9, 10). Karbondioksit ile TOC arasında da bir ilişki saptanamamıştır (Şekil 4). Ancak, karbondioksit'in miktarı ve yüzdesi çok düşük olduğundan bir genelleme yapılmamalıdır. Bununla birlikte, toplam organik karbon (TOC) miktarıyla diğer gazların miktar ve yüzdeleri arasında, saçılmış olmakla beraber, belirli bir ilişkinin bulunduğu belirlenebilmiştir. Kömürlerde, hidrokarbon gazlarının miktarı ve azot yüzdesi, artan TOC miktarıyla artmaktadır (Şekil 4 ve 7). Sedimenter kayalarda ise aksine azalmaktadır (Şekil 4 ve 8). Kömürlerdeki artış, gerek hidrokarbon gazlarının ve gerekse azotun adsorpsiyonla tutulduğuna işaret etmektedir. Sedimenter kayalarda ise adsorpsiyonun hakim mekanizma olmadığı anlaşılmaktadır. Adsorpsiyonla tutulmasına rağmen kömürlerde azotun toplam gaz içindeki oranının düşüklüğü ise, gazların adsorpsiyonundaki önceliğinin, karbondioksit, metan ve azot olarak sıralanmasıyla (Yee vd., 1993), açıklanabilir. Buna, azot oluşumunun hidrokarbon gazlarına göre daha yüksek sıcaklıklarda, bir diğer tanımlama ile daha geç gerçekleşmesi de (Kroos vd. 1995) bir diğer neden olarak eklenebilir. Daha önce oluşan hidrokarbon gazları adsorpsiyonla tutularak mevcut mikro gözenekleri büyük ölçüde

doldurmuş ve sonradan gelen ve zaten daha düşük bir adsorplanma potansiyeline sahip azot ise kendine ancak sınırlı bir yer bulabilmiş olmalıdır. Buna karşın, gerek gözenek yapısı ve gerekse düşük organik madde içermeleri nedeniyle adsorpsiyonunun etkili bir birikme mekanizması olmadığı sedimenter kayalardaki birikme, daha çok mezo ve makro gözeneklerde serbest gaz fazı şeklinde gerçekleşmiş olmalıdır. Serbest gaz fazının difüzyon ve göç yoluyla hareketli oluşu, mevcut sınırlı gözenek hacminin hidrokarbon gazları ve azot tarafından daha adil olarak paylaşılmasının nedeni olmalıdır. Bu bağlamda metanın, yüksek hareketliliği nedeniyle (İnan, 2000), sistemi daha kolay terk etmesi ve yerinin daha geç oluşan azotca doldurulması da gözlemlenmesi gereken diğer bir mekanizmadır. Bunun sonucunda; sedimenter kayalarda, kömürlerle karşılaştırıldığında toplam miktar olarak az, ancak azotca çok daha zengin bir gaz karışımı ortaya çıkmıştır. Küçülen parça boyutunun açığa çıkan assosiy gaz miktarlarını kömür ve sedimenter kayalarda farklı oranlarda etkilemesi de kömür ve sedimenter kayaların gözenek yapısı ve gözenek boyutlarıyla ilişkilidir. Kömürlerde gözenek hacminin hemen tümü çapları 20 angströmden küçük mikro gözeneklerden oluşmaktadır (Grime, 1982). Bu nedenle, parça boyutlarının 6 mm den 2 ve 1 mm ye indirilmesine rağmen, ancak az sayıda mikro gözenek ve içlerindeki gaz bundan etkilenmekte, bu da açığa çıkan gaz miktarındaki artışın, kömürlerde sınırlı kalması sonucunu doğurmaktadır (Şekil 12). Buna karşın, sedimenter kayalardaki çok daha büyük olan mezo (20-200Å) ve makro gözeneklerin (>200Å) önemli bir kısmı parça boyutunun küçülmesinden etkilenmektedir. Bunun sonucunda da açığa çıkan gaz miktarındaki artış kömürlere oranla yaklaşık 5 kat fazla olmaktadır (Şekil 11, 12).

Sadece 140 metrelik bir kesimi temsil eden sınırlı sayıda örnek kullanılarak yapılmasına rağmen, bu çalışmayla Zonguldak Havzasının kömür gazı potansiyelinin değerlendirilmesi çalışmalarına ışık tutacak yeni verilerin üretilmesine ve bu konudaki bilgi birikiminin artırılmasına katkıda bulunulabilmiştir. Bu çalışmada ulaşılan sonuçların havza geneli için yaygınlaştırılması, havzanın diğer kesimlerinde yapılacak benzer çalışmaların sonuçlarıyla bir arada değerlendirilmesinin ardından mümkün olacaktır.

SUMMARY

Headspace samples taken from the wells of Ak-14 and Ak-16 have been analyzed by gas chromatography, total organic carbon (TOC) and Rock-Eval pyrolysis methods in order to determine amount and composition of gases in the coals and sedimentary rocks of the Carboniferous sequence in the Amasra region (Zonguldak Basin). Both headspace and associated gases were investigated. TOC or weight-normalized amounts and percentages of carbon dioxide, nitrogen and hydrocarbon gases (methane, ethane, propane, butane, pentane) were determined.

Percentage of carbon dioxide and nitrogen in coals are reliable and very low, respectively. Therefore, the under saturation of hydrocarbon gases of coals in the Zonguldak region in terms of adsorption capacity, which was determined by previous studies, should probably have another reason rather than the lack of carbon dioxide and nitrogen measurements. The amount and composition of hydrocarbon gases both in coals and sedimentary rocks of the Amasra region are in accordance with related values of the Zonguldak region.

Amount and composition of gases in coals and sedimentary rocks are different. Whereas percentage of HC-gases in coals is >94%, the respective value in sedimentary rocks can be as low as 62%. In other words, sedimentary rocks are remarkably rich in nitrogen. This observation is interpreted as the result of different storage mechanisms of gas in coals and sedimentary rocks. Richness of coals in organic matter and in micro pores, and higher affinity of HC-gases for adsorption resulted in that mainly HC-gases are accumulated in coals by adsorption. In contrary, in sedimentary rocks, which are not so rich in organic matter and are bearing mainly meso pores and macro pores, accumulation has taken place in free-gas phase.

Consequently, nitrogen had for accumulation an equal chance as the HC-gases.

The difference in pore-structure of coals and sedimentary rocks was also the reason, that the amount of released associated gas in sedimentary rocks increases more rapidly with decreasing particle size compared with the amounts released from coal of the same particle size.

TEŞEKKÜR

Ak-14 ve Ak-16 kuyularından örneklerin alınması çalışmalarına yardımcı olan Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğüne, Batı Karadeniz Bölge Müdürlüğüne ve Türkiye Taşkömürü Kurumuna teşekkür ederiz. Forschungszentrum Jülich, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG-4) ve Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) (Almanya) Araştırma Merkezlerinde headspace örneklerinin çeşitli yöntemlere göre incelenmesine imkan sağlayan, çalışan ve yöneticilerine teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- Busch, C. (1995):** Untersuchungen der Gasgehalte Karbonischer Kohlen und Gesteine der Bohrung Kozlu K-20/H, Zonguldak - Becken (NW-Türkei). Forschungszentrum Jülich GmbH, ICG-4 Interner Bericht Nr.500895
- Clarkson, C.R., and M. Bustin, 1996,** Variation in micropore capacity and size distribution with composition in bituminous coal of the Western Canadian Sedimentary Basin: Fuel, v. 75, no. 13, pp. 1483-1498.
- Crosdale, P.J., B. Beamish, and M. Valix, 1998,** Coalbed methane sorption related to coal composition: International Journal of Coal Geology, v. 35, pp. 147-158.
- Espitalie, J., Madec, M., Tissot, B. (1977) :** Source rock characterization . 9. Offshore Technology Conference, pp. 439-444
- Grime, W.R., 1982,** The physical structure of coal: Coal Science. In: Martin L. Gorbaty, John W. Larsen and Irwing Wender (Eds.), vol.1, pp.21-43.
- Gürdal, G., Yalçın, M.N., 1995,** An investigation of factors controlling gas adsorption in coals of the Zonguldak Basin, NW Turkey, Organic Geochemistry: Development and Applications to Energy, Climate, Environment and Human History, Selected papers from the 17th International Meeting on Organic Geochemistry, Donostia-San Sebastian, The Basque Country. Spain, 4-8 September 1995, pp.1104-1107.
- Gürdal, G., Yalçın, M.N. ve Saraçoğlu, M., 1995,** Zonguldak Havzası Kozlu-20/G Kuyusundaki Damarların Jeokimyasal Özellikleri, M.N. Yalçın ve Gürdal (Der.) Zonguldak Havzası Araştırma Kuyuları -I: Kozlu20/G, Tübitak, Marmara Araştırma Merkezi, Özel Yayını, s. 117-133.
- Gürdal, G., 1998,** Zonguldak Havzası Kömürlerinde Gaz Depolamasını Kontrol Eden Parametreler. Doktora Tezi, Jeoloji Müh.Bölümü, İTÜ, (Yayınlanmamış).
- Gürdal, G. and Yalçın, M.N., 2000,** Gas adsorption capacity of Carboniferous coals in the Zonguldak basin (NW Turkey) and its controlling factors: Fuel, v.79, pp. 1913-1924.
- Hachenberg, H., Schmidt, A., 1976,** Gas Chromatographic Headspace Analysis. Heyden & Son Ltd., Spectrum House, London, 123p.
- Hoşgörmez, H., Mann, U., Yalçın., M.N., Schaefer, R.G., 1998.** Total Yield and Composition of Hydrocarbon Gases in the Coal Bearing Units of the Zonguldak Basin, 12th International Petroleum Congress and Exhibition of Turkey, Proceedings, pp. 320-328
- İnan, S., 2000,** Gaseous hydrocarbons generated during pyrolysis of petroleum source rocks using unconventional grain-size: implications for natural gas composition, v. 31, pp.1409-1418.
- İnan, S., Yalçın, M.N., Hoşgörmez, H. and Ö. Özarslan, 1996,** Generation and expulsion of oil from the humic coals of the Zonguldak Hardcoal Basin, NW Turkey (abstract), in the Proceedings of the 11th Petroleum Congress and Exhibition of Turkey, pp.178-179.
- İnan, S., Ustaömer, T. and Hoşgörmez, H., 2000,** Thermal maturity evolution of the coal-bearing Carboniferous units in the Amasra region of the Zonguldak Basin (NW Turkey), implications for Tertiary structural evolution. Turkiog Technical Abstracts, pp.70-74.
- Karayiğit, A.İ., Gayer, R.A. and Demirel, İ.H., 1998,** Coal rank and petrography of Upper Carboniferous coal seams in the Amasra coalfield, Turkey. International Journal of Coal Geology, v. 36, pp. 277-294.
- Kim, A.G., 1977,** Estimating methane content in bituminous coals from adsorption data: U.S. Bureau of Mines Report of Investigations, 8245, 22 p.

- Krooss, B.M., Littke, R., Müller, B., Frieligsdorf, J., Schwochau, K. And Idiz, E.F., 1995, Generation of nitrogen and methane from sedimentary organic matter: implications on the dynamics of natural gas accumulations. *Chemical Geology*, vol. 126, pp.291-318
- Lamberson, N., and R.M. Bustin, 1993, Coalbed methane characteristics of Gates formation coals, Northeastern British Columbia: Effect of maceral composition: *AAPG Bulletin*, v. 12, pp. 2062-2076.
- Levine, J. R., 1993, Coalification : The evolution of coal as source rock and reservoir rock for oil and gas: in B.E. Law and D.D. Rice, eds., *Hydrocarbons from Coal. AAPG Studies in Geology* 38, Tulsa, pp. 39-77.
- Mann, U., M. Hertle, B. Horsfield, M. Radke, H.J.Schenk, M.N. Yalçın, 1995, Petrographical, organic-chemical 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 TUBITAK, Marmara Research Center*, pp. 133-165.
- Mann, U., Bush, C., H. Hoşgörmez, H., Schaefer, R.G. and Yalçın, M.N., 1997, Hydrocarbon gases in coals and adjacent strata of the Zonguldak basin, Turkey: Total gas yields (abstract): *European Coal Conference 97, İzmir-Turkey*, pp. 38.
- Orhan, E., Canca, N., 1989, (Zonguldak İli) Kandilli – Değirmenağzı Arasındaki Alanın Jeolojisi ve Kömür Varlığı MTA Rapor No:8549 (Yayınlanmamış)
- Özgökçe, S., 2000, Amasra Yöresindeki (Zonguldak) Karbonifer Yaşlı Kilitaşlarının Ana Kaya Potansiyeli. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniv.FenBilimleri Enstitüsü (Yayınlanmamış)
- Özkoçak, O., Konyalı, Y., Şentürk, İ., 1978, Kuzeybatı Anadolu Taşkömürü Havzasına Genel Bakış: Türkiye 1. Kömür Kongresi, Zonguldak, TMMOB Maden Müh. Odası Yayını, s.167-190.
- Schaefer, R. G., Pooch, H. & Leythaeuser, D., 1984, Automatic Headspace Gas Chromatography Of C₁ C₇ Hydrocarbons in Sedimentary Rocks. Application in Petroleum Geochemistry. *Chromatographia* 19, pp. 377-381
- Schultz, K., 1997, U.S. Environmental protection agency's promotion of coalbed methane. *Coalbed Methane Symposium, Tuscoloosa, Alabama*, pp.93-104
- Yalçın, M.N., 1991, Geology and coal occurrences of Zonguldak Basin as a potential source for coalbed methane (abstract). *AAPG Bulletin*, v. 75, pp. 697.
- Yalçın, M. N., 1994a, Zonguldak Havzasındaki Kömürlü Birimlerin Ana Kaya Potansiyeli. Türkiye 10. Petrol Kongresi, Bildiriler, Jeoloji, s.249-260.
- Yalçın, M.N., 1994b, Kömür Kökenli Doğal Gaz - Zonguldak Yöresinde Alternatif Bir Enerji Kaynağı. Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri, 3, s. 26-38.
- Yalçın, M.N., Schenk, H.J., Schaefer, R.G., 1994, Modelling of gas generation in coals of the Zonguldak Basin (NW Turkey). *International Journal of Coal Geology*, 25, 2, pp.195-212.
- Yalçın, M.N., 1995a, Organic Geochemical Characterization of Some Carboniferous Coal Seams of the Zonguldak Basin (NW Turkey). C.Snape (Ed.), *Nato Advanced Study Institute, Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*, C. Snape (Ed.) *Nato ASI Series C: Vol.455*, pp.461-476.
- Yalçın, M.N., 1995b, Kozlu-K20/G kuyusunun Zonguldak Havzasındaki bilgisayar destekli modelleme Çalışmalarına katkısı: Zonguldak Havzası Araştırma Kuyuları-I: Kozlu-K20/G, M.N. Yalçın ve G. Gürdal (Der.), TUBİTAK, MAM,Özel Yayını, s.173-196.
- Yalçın, M. N., Inan, S., Gürdal, G., Mann, U., Schaefer, R. G., 2002. The Carboniferous Coals of the Zonguldak Basin (NW Turkey): Implications for Coalbed Methane Potential, *AAPG Bull.*, (in press)
- Yee, D., Seidle, J.P. and Hanson, W.B. (1993): Sorption on Coal and Measurement of Gas Content. In: Law, B.E. and Rice, D.D. (eds): *Hydrocarbons from Coal. AAPG Studies in Geology* 38, pp. 203 - 218.
- Yergök, F. A., Akman, Ü., Tekin, F., Karabalık,

N. N., Akat, U., Armagan, F., Erdoğan, K., Kaymakçı, H., 1987, Batı Karadeniz Bölgesinin Jeolojisi 1. MTA Raporu No:2818 (Yayınlanmamış)
Yılmaz, Y., Tüysüz, O., Yiğitbaş, E., Genç

& Şengör, A.M.C., 1997. Geology and tectonic evolution of the Pontides, in A.G. Robinson, ed., Regional and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region: AAPG Memoir 68, pp. 183-226

Makalenin geliş tarihi: 14.01.2002

Makalenin yayına kabul tarihi: 29.04.2002

***Received* January 14, 2002**

***Accepted* April 29, 2002**