

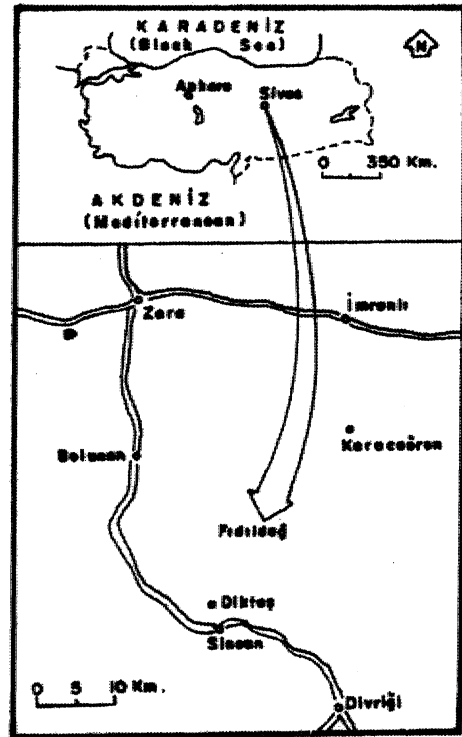
Hidrokarbon aramalarında zeolitin kullanılmasına bir örnek: (İmranlı güneyi - Sivas)

Orhan Özçüük, Cumhuriyet Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü,, Sivas

Hidrokarbon aramalarında bir olgunlaşma parametresi olarak zeolit mineralleri kullanılabilir. Gömülme diyajenezi sırasında ısıya bağlı olarak denizel istifte beraber silisli vitrik volkanoklastik kayalarda zeolit zonları oluşur. Bunlardan alkali zeolit reaksiyon ürünleri bir jeotermometre olarak petrol araştırmalarına uygulanabilmektedir. Bu amaçla İmranlı (Sivas) güneyinde yüzeyleyen Lütesiyen yaşlı Bozbel formasyonunun Fıdıldağ üyesinde yer alan volkanoklastikler incelenmiş ve zeolit mineralleri belirlenmiştir. Elde edilen analsim ve albit minerallerinin zeolit mineral zonlanmasındaki karşılık geldiği ısı 91 - 150 V arasındadır. Organik madde içeren örneklerden vitrinit elde edilebilenlerde ortalama yansıma (Roj % 0.57 olarak ölçülmüştür. Isıya bağlı olarak gelişen zeolit zonları ile vitrinit yansıma değerleri karşılaştırılarak hidrokarbon olgunlaşma zonları ortaya çıkarılabilir. Fıdıldağ üyesini oluşturan sedimantat ve onların içerdiği organik maddeler olgunlaşmış zona (petrol zonu) işaret ederler.

Giriş

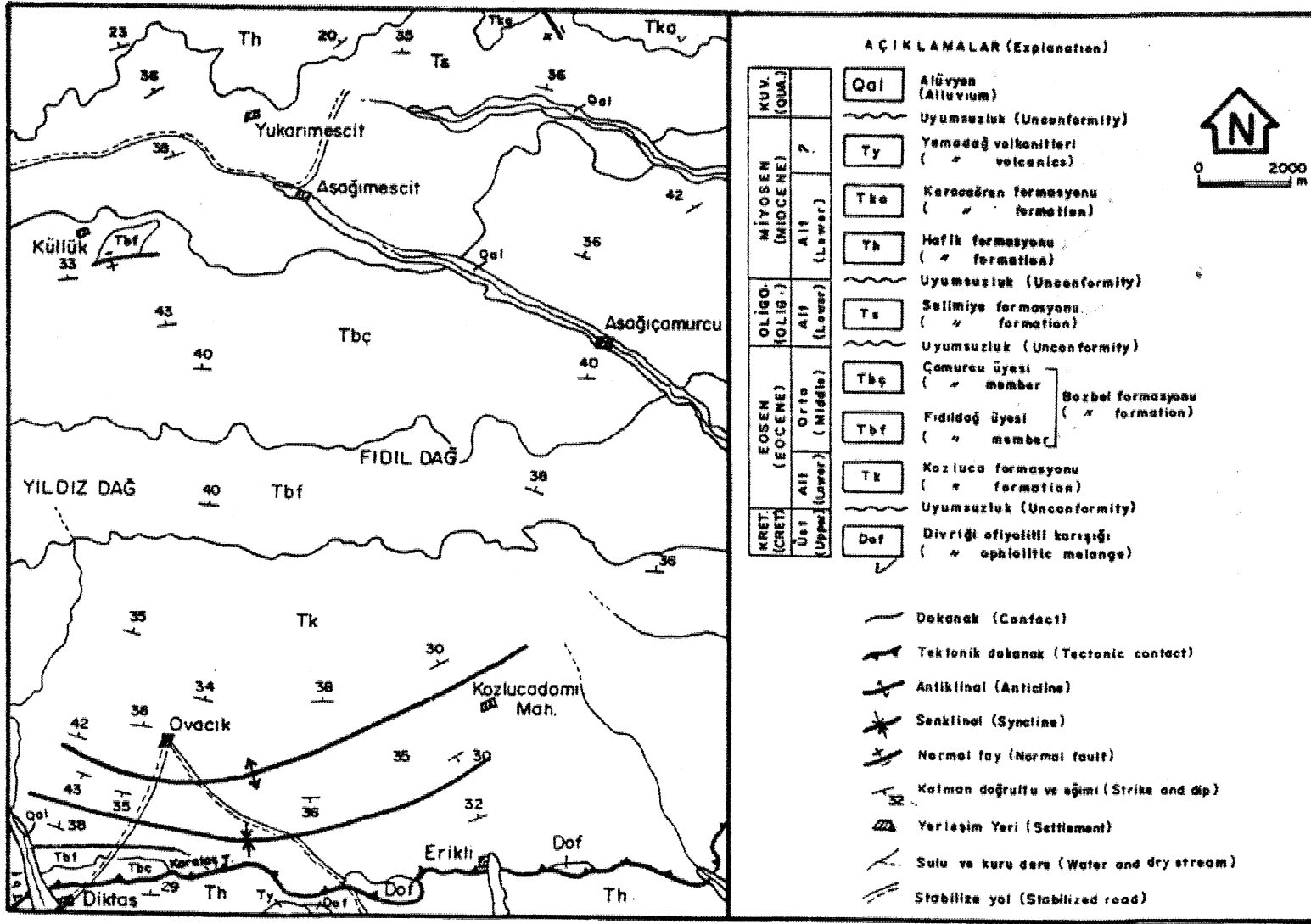
inceleme alanı Sivas Tersiyer Havzasının doğu bölümünde yer alır (Şekli). Lütesiyen yaşlı Bozbel formasyonuna ait Fıdıldağ üyesi volkanosedimantat birimleri de içermektedir (Şekil 2). Bu sedimanlar içinde zeolit mineralleri elde edilmiş ve hidrokarbon olgunluğu açısından değerlendirilmiştir. Bu yöntem yeni olup ilkimizde ilk kez bu çalışmayla denenmiştir. Zeolit minerallerinin tanımı X ışınlan difraksiyonu tüm kayaç çözümlenmeleriye yapılmış olup çekimler Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. İnceleme alanının yer buldum haritası.

Çalışılan alan ve yakın çevresinde değişik jeolojik amaçlar doğrultusunda bir çok çalışma yapılmıştır. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir. Kurtman (1973), Sungurlu Ye Soyttirk (1970), Artan ve Sestin! (1971), Meşher ve Aziz (1980), Gökçen (1981 ve 1982), Gökçen ve Kelling (1985), Aral (1986), Aktimur ve diğ., (1990), Koifentaz, (1990), Özçellk ve Altunsoy (1991), Tunç ve diğ. (1991), Temiz ve diğ. (1992), han ve diğ., (1993) ve Altunsoy (1993) dır.

Bu çalışmayla; inceleme alanında yer alan volkanoklastik birimlerdeki ısıya bağlı zeolit minerallerinin hidrokarbon oluşum zonlarının belirlenmesinde bir parametre olarak kullanılabilmesinin ortaya konması amaçlanmıştır.



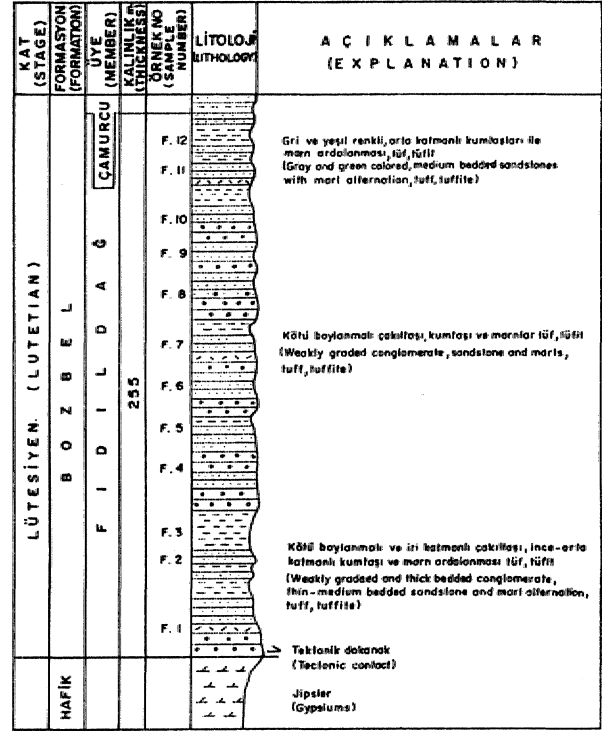
Stratigrafi

İnceleme alanının temelinde Divriği ofiyolitli karışığı (Üs! Kretase) yer alır. Bölgede geniş yayılımları bulunmasına karşın çalışma alanında küçük yüzlekler şeklindedir ve seipantinitlerde oluşur (Şekil 2)., Divriği ofiyolitli karışığını uyumsuzlukla Kozluca formasyonu (İpresiyen) üstler. Çakıltaşı, kıymtaşı, siltaşı, marn ve kireçtaşıdan oluşan bu formasyon sığ şelften derin denize kadar değişen bir ortamda çökelmiştir. Bu formasyon üzerine uyumlu olarak Bozbel formasyonu (Lütesiyeo) gelir. Altta Fıdıldağ üyesinden., üstte ise Çamurcu üyesinden meydana gelmiştir. Fıdıldağ, üyesi genellikle volkanoklastik birimlerden; Çamurcu üyesi ise kumlası, siltaşı, mam ve kireçtaşlarından oluşur. Bozbel formasyonunu uyumsuzlukla Selimiye formasyonu (Alt Oligosen) takip eder. Kumtaşı, siltaşı, marn, kireçtaşı ve jipslerle temsil edilen bu formasyonu uy0m.suzi.ukla Miyosen yaşlı. iki. formasyon izler. Bunlardan altta bulunan Hafik formasyonu karasal ortamda çökelmiş olup bol miktarda evaporitik çökelimler içermektedir. Üstte bulunan Karacaörcn formasyonu ise denizel ortam ürünü olup çakıltaşı, keratası, siltaşı, marn ve kireçtaşlarının yarışıra kömür oluşumları da bulundurmaktadır. Tüm bu birimlerin üzerine bazalt ve andezitik bazaltlarla temsil edilen Yamadağ volkanitleri ile alüvyonlar¹ gelir.,

incelemenin asıl konusunu oluşturan Fıdıldağ iyesi tabanda, koyu yeşil ve gri renkli çakıltaşı, tıf, tüfit ve kumtaşları ile başlamakta, mam ve ince - orta katmanlı kumtaşları ile devam etmektedir. Fıdıldağ ve Yıldızdağ çevresinde birimin üst düzeylerinde gri ve sarımsı renkli, kıvrımlı kireçtaşları da görülmektedir. Çakıltaşları iri katmanlı ve kötü boyanmalı olup çakıllar genellikle iyi yuvarlaklanmıştır (Şekil 3). Üye içindeki diğer birimlerle ara katkılı olarak bulunan tüfler orta ve ist düzeylerde yer alırlar. Bunların mikroskopik incelemelerinde bileşenlerden %50'sioio kuvars kristallerinin oluşturduğu bir¹ kristal tuf olduğu görülmüştür. Yeşil., koyu ve açık gri renkli olan kumtaşları Fıdıldağ üyesinin en bol bulunan bileşenidir. Alt düzeylerde iri - orta, üst düzeylerde de ince katmanlı olup kil ile bağlanmışlardır. Marnlar ise tüm düzeylerde ve değişik kalınlıklarda gözlenirler.

Zeoit mineral analizi

Zeolitler alkali ve toprak alkali sulualümino silikatlardır, Bunların en önemli özelliklerinden biri suly mineraller olmaları ve ısıtma sırasında bu suyu düzenli bir şekilde kaybetmeleridir. Zeolitler çeşitli sedimanter kayalarda ana mineral olarak göze çarpar. Zeolitlemiş silisli vitrik volkanoklastik sedimanlar Japonya'da. Nijgata petrol alanında olduğu gibi yeryüzünün birçok ye-



Şekil 3» Bozbel formasyonu Fıdıldağ üyesi Karataş Tepe tipi keski.

rindeki petrol ve gaz alanlarında denizel birimlerle ara katmanlıdır. Volkanoklastik sedimentlerdeki zeolitlerin birçoğu gömülme diyajenezi sunasında dikey zonal bir dağılım gösterirler (Şekil 4). Mineral zonlanmasındaki zeolitlerin reaksiyon serisi ürünleri ısıya bağlıdır (Tablo i). Isıya bağlı zeolit zonlan petrol araştırmalarına uygulanabilir (Şekil 4),

İjima (1988) çalışmalarında zeolit reaksiyon serilerini şu şekilde sıralamıştır,

1- Alkali reaksiyon serileri, Volkanik cam + Su (I) « -> Kliooptilolit + Mordenit + - Kristobalit (II) —> Analsim + Kuvars + Su (III) —> Albit + Su (IV)

2- Kalsik reaksiyon serileri,

Klinoptfolit + Ca⁺⁺ (II) —> Heulandit (fla) —> Lomontit + Kuvars + Su (Illb ve IVa).

Alkali reaksiyon serileri ile kalsik reaksiyon serileri çoğunlukla uyumaktadır. Zeolit gömülme diyajenezi çalışmaları 1971 yılından beri yapılmaktadır. Japonya'da 10 kuyuda yapılan araştırmalarda her bir zoon üstündeki saplanan ısılar düzenli bir artış göstermiştir (İjima, 1988). II/III ve III/IV sınırlanındaki çok dar ısı aralığı ile karşılaştırılarak alkali zeolit reaksiyon serilerinin doğası ısıya bağlılığa açıkça işaret eder. Bu sonuçlar deneysel ve teorik çalışmalarla doğrulanmıştır ve analsim - albit dengesi 2 fcb'dan daha düşük su basıncında ısıya bağlıdır.,

Tablo 1. Iijima (1985)*ya göre gömülme diyajenez zonları.

Sodik	Kalsik
I Altere cam	I Altere cam
	41-55 C
II Klinoptilolit-Mordenit	II Klinoptilolit (Daha çok kalsik)
	81-91 C
III Analsim	III Hölandit
	120-124 C
IV Albit	IV Lomontit

Zon	I	II	III	IV
Mineral Özel.			a	b
Silisk cam	---			
Alkali klinoptilolit		---		
Klinoptilolit-CA		---		
Alkali mordenit		---		
Mordenit-CA		---		
Analsim			---	
Hölandit			---	
Lomontit				---
K-Feldispat				---
Albit				---

Şekil 4. Zeolitlerin zonal dağılımını gösteren şematik diyagram, (Iijima, 1978).

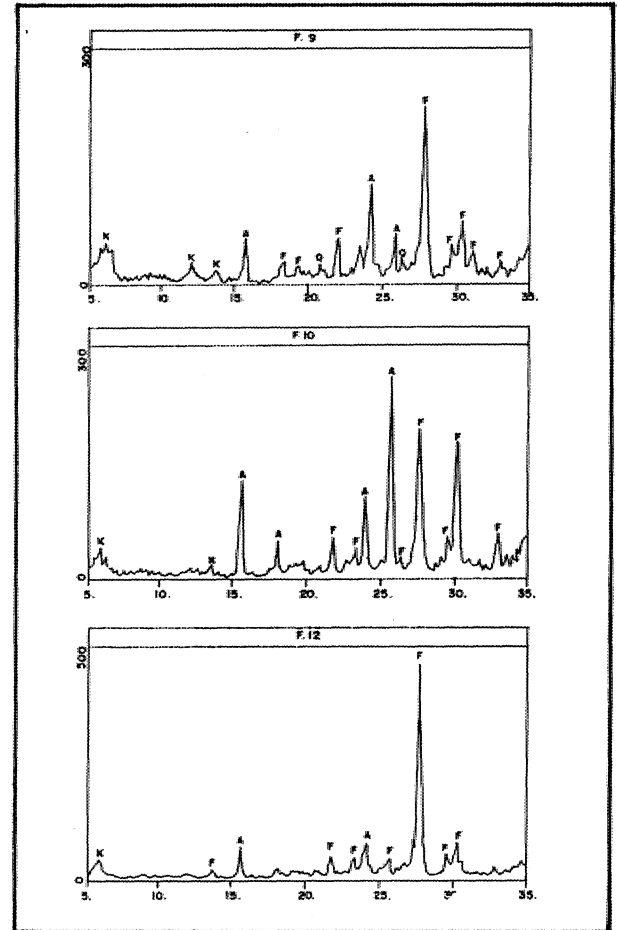
Zeolit zonlanmasının gösterdiği ısı ve derinlikler Iijima (1988) tarafından çalışılmıştır. Zonlanma sonucundaki denge; toplam, çözülmüş materyal konsantrasyonu» pH ve silis: aktivitesi ile gözenek suyunun kimyasından etkilenmektedir (Iijima ve Hay, 1968). Gömülme diyajenezine bağlı olarak gelişen zeolit minerallerinde kristal sınırları genellikle geçişli olup bina karşın diğer zeolit oluşumlarında daha keskin sınırlıdır (Hay, 1978).

İnceleme alanında Bozbel formasyonu (Orta Eosen.) Fıdıldağ iyesi volkanoklastik • sedimanlanndan Diktaş yerleşim yeri yakınlarındaki Kanıtaş Tepe dikme keşitiyle (Şekil 3) alınan örneklerden X-ışınları toplam kayac çözümüyle elde edilen sonuçlara göre üç örnekte (F9, F10, F12) %10 - 21 arasında analsim ve %7 - 60 arasında da albitin bulunduğu görülmüştür (Şekil 5).. Bu hesaplama minerallerin difrakto.gramlardaki pik şiddetleri, esas alınarak kütleli absorpsiyon katsayısına

göre yapılmıştır. (Gündoğdu, 1982). Bu örnekler Karataş Tepe dikme kesitinin, orta. ve üst düzeylerine karşılık gelmektedir. Elde edilen albit mineralinin, gömülme diyajenezine bağlı olarak analsimden dönüştüğü düşünülmektedir. Buna veri olarak mikroskopik gözlemler ve incelenen düzeye karşılık gelen alan dışındaki, kömür oluşumları ile Fıdıldağ: üyesinden alınan örneklerden elde edilen vitrinin yansıma değerleri gösterilebilir. Mikroskopik incelemelere göre albit kristallerinin: sınırları keskin hatlı olmayıp az belirgindir. Bu belirteç Hay (1978)'in tanımlamalarına uymaktadır.

Yorumlama

Örnekler içinde belirlenen analsim Iijima (1988)'ün zeolit mineral zonlanmasında III zon içerisinde yer alırken, albitte IV zonun alt yarısında, bulunmaktadır. Analsim ve albitio zeolit mineral zonlanmasında karşılık geldiği ısı aralığı ise 90 - 150°C arasındadır. Bu durumdaki bir aralık sedimanların dolayısıyla da içinde bul-



Şekil 5. Bozbel formasyonu Fıdıldağ üyesi F.9, F.10 ve F.12 örneklerinin tüm kayac difraktogramları (K: Kuars, F: Feldispat, A: Analsim)

nan organik maddelerin ısısal açıdan olgunlaştığı onlanma gelmektedir.

Gömülme diyajenezi sırasında, alkali, zeolit reaksiyonlarının alkali göl çökelelerinde yavaş olduğu düşünülmektedir. Gömülme tarihi diyagramı kullanarak, sıg ve derin zonlardaki zeolitlerin birlikte bulunduğu durumlarda reaksiyon oranları geçiş zonunun kalınlığından tahmin edilebilir.

Tuzlu alkali göl çökelelerinde analsim - albit reaksiyonu 55 - 65°C de oluşmuştur. Klinoptilolitlerin transformasyonu ve mordenit - analsim, yüzey ısısında oluşmuştur (Iijima, 1988).

Alkali zeolit reaksiyon serilerinin ısıya bağlı yapısı gömülme diyajenezi ile şekillenmiştir. Gözeneklerde bulunan suyun hareketi çok yavaş olduğu için gözenek suyu kimyası kalın sedimentlerde önemli değildir. Gömülme diyajenezi sırasında bitümlü köken kayalar içindeki hidrokarbonların farklı durumları; sıg derinliklerde metan oluşumu (olgunlaşmamış safha), orta derinliklerde petrol (olgun safha) ve daha fazla, derinliklerde termal parçalanmalarla oluşmuş kondense ürünler ve ıslak gaz (aşın olgunlaşma) yer alır. Sonuç olarak hidrokarbonların olgunluğunun bilinmesi köken kaya oluşumu için çok önemlidir. Japonya'daki Tersiyer yaşlı petrol alanlarında da hidrokarbon oluşum zonları yukarıda anlatılan özellikleri içermektedir.

Isıya bağlı olarak gelişen zeolit zonları ile vitrinit yansıması değerleri karşılaştırılarak olgunlaşma, değerleri ortaya çıkarılmıştır (Iijima, 1988). Buna göre olgunlaşmamış zonda (Ro>0.5) II zonun üst yarısı ve I zon; Olgunlaşmış zonda (Ro= 0.5 - 1.2) II zonun alt yarısı, III zon ve IV zonun üst yarısına karşılık gelmektedir. Zeolit zonları kömür rankları ile karşılaştırılırsa; linyitler ve alt bitümlü kömürler II zeolit zonuna, bitümlü kömürler III zona karşılık gelmektedir (Shimoyama ve Iijima» 1978). Fıdıldağ üyesinin değişik bölümlerinden alınan örneklerde organik madde yoğunlaştırılmış ve parlatılmış kalıplar hazırlanmıştır. Bunlardan 7 tanesinde, vitrinit maseraüeri bulunarak; yansıma değeri ölçülmüş ve ortalama 0.57 değeri elde edilmiştir. Bu değerler zeolit minerali zonlarıyla karşılaştırıldığında III ve IV., zona karşılık gelmekte, bu da hidrokarbonlar için olgun zona (petrol zonuna) işaret etmektedir.

Zeolit zonları oluşurken, jeotermal gradyanda gelişmiş olur. Yani, katmanlar' maksimum derinliğe gömül-

düğünde zon II nin ve daha doğru, olarak zon IH'un kalınlığından, değerler elde edilebilmektedir. Şekil 6'daki I/II, II/III ve III/IV'ün sınırlarındaki ortalama, sıcaklık derecelerine göre ta değerleri, görmek mümkündür.

Sonuçlar

- Sivas Tersiyer Havzasının İmranlı güneyi bölümlerinde Lütseyen yaşlı vofanoklastiklerde zeolit mineralleri bulunmuştur. Bunlar analsim ve albitten ibarettir.

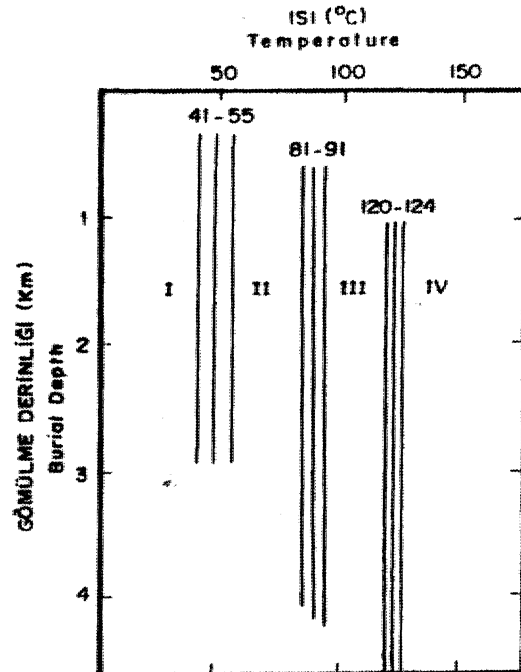
- Analsim %10 - 21 arasında, albit ise % 7 - 60 arasında bulunmaktadır.

- Albit ve analsim'in zeolit mineral zonu anmasında karşılık geldiği ısı 91 - 150°C arasındadır.

- 7' adet örnekte vitrinit maserali belirlenmiş ve ortalama, yansıma değeri (Ro) 960.57 olarak ölçülmüştür.

- Zeolit mineral, zonlanmasının karşılık geldiği ısı aralığı ile vitrinit yansıması değerleri birlikte değerlendirildiğinde bunların, aynı oluşum zonunda olduğu görülmüştür.

- Fıdıldağ üyesini oluşturan sediraanlar ve onların içerdikleri organik maddeler hidrokarbon açısından olgunlaşmış zona (petrol zone) işaret ederler.



Şekil 6. Zeolit zonlarının ısı ve gömülme derinliği arasındaki ilişki (Iijima, 1938).

KATKI BELİRTME

Katkılara nedeniyle Doç. Dr. Hüseyin Yalçın (C.Ü.), Yrd. Doç. Dr., Mehmet Altunsoy (C.Ü.) Yrd. Doç. Dr. Orhan Tatar (C.Ü.) ve Teknik Ressam Veli Kayaoğlu (C.Ü)na teşekkür ederim.

DEĞİNİLEN BELGELER

- Aktinuf, T.H., Tekiri, M.E. ve Yüdaknl, M.E., 1990, Sivas - Erzincan Tersiyer Havzası» jeolojisi: MTA Derg., 111., 25 - 37.
- Altonsoy» M., 1993,, Karacaören. (İmranlı) -Diktaş (Divriği) yöresi. Tersiyer çökellerinin sedimanter petroloji* petrol ana kayası ve organik fasiyes özelliklerinin incelenmesi: C.Ü. Fen Bilimleri Ens.» Doktora Tezi» 279 s (Yayınlanmamış).
- Aral, R., 1986» Çayözû - Çakmada (Divriği) yöresinin jeolojisi: C.Ü. Fen Bilimleri Ens., Yük. Lisans Tezi» 69s (Yayınlanmamış).,
- Artan, ti ve Seslini, G., 1971» Sivas - Zara - Beypınan Bölgesinin jeolojisi: MTA Berg.» 76., 80 - 97.
- Gökçen, S.L., 1981, Zara - Hafik güneyindeki Paleojen istifinin sedimantolojisi ve paleocoğrafik evrimi; Yerbilimleri, 8, 1 - 25.
- Gökçen, S.L.» 1982, Zara - Hafik (SE Sivas) ve Refahiye (SW Erzincan.) bölgeleri Eosen ftiginin sedimanter petrolojik karşılasdnlması: 9, 141 - 147..
- Gökçen,, S.L. ve KeHing, G.,, 1985, Oligocène deposits of the Zara - Hafik region (Sivas - Central Turkey). Evolution .from Storni - influenced shelf to evaporitie basin: Geologische Rundschau 74/1,139 - 153.
- GSndöğdu, N., 1982, Neojen yaşlı. Bigadiç sedimanter Baseninin jeolojik, mineralojik ve jeokimyasal incelemesi: H.Ü. Fen Bilimleri Ens.» Doktora Tezi» 386s (Yayınlanmamış).
- Hay» R., 1978, Geologic occurrence of zeolites. In: Natural zeolites» occurrence, properties, use: L.B. Sand and F.A. Mumpton (Eds.), PergamoB press,, Oxford.» pp. 135 - 143.
- Ijinra, A. ve Hay,, R.L., 1968, Analcime composition in tuffs of the Green River formation of Wyoming; American Mineralogist, 53,184 - 200.
- Iijima» A., 1978-, Geological occurrences of zeolite in marine environments: In.: Natural zeolites occurrence, properties, use (Eds. L.B. Sand, and Mumpton), p. 175 - 198.
- Iijhna, A., 1985, Applications of zeolites to petroleum exploration:: Prac. Budapest Meeting, on Nat oral Zeolites»
- Iijfana, A.» 1988» Application of zeolites to petroleum exploration. (Kallo, D. ve Sherry, H.S.,, Edit.), Occurrence, properties and utilization of natural zeolites, 29 ~ 37, Aka.dem.iai. Kiado, Budapest.
- man. S., öztürk, A., ve Gürsoy,, H., 1993, Ulaş - Sincan (Sivas) yöresinin stratigrafisi: Etoğa, - Türk Yerbilimleri Derg., 2,1 - 15.
- Korkmaz, S., 1990, Sivas Havzasında ana kaya fasiyesi. ve petrol oluşumunun jeokimyasal yöntemlerle araştırloknası: Jeoloji. Muh. Derg.,, 37,61 - 68.
- Kurtman, F., 1973., Sivas. - Hafik - Zara ve imranlı, bölgesinin jeolojik ve tektonik yapısı: MTA Derg-, 80., 1 - 32.,
- Meşhur, M. ve Aziz» A.» 1980» Sivas, baseni jeolojisi ve hidrokarbon olanaklara: TPAO Rap. No: 15.30 (Yayınlanmamış>
- Özçelik., O. ve Abunsoy, M-, 1991, Solucan (Zara - Sivas) yöresinde Selimiye, formasyonunun (oligosen.)¹ organik, fasiyes özellikleri: A.Ü. İsparta Müh. Fak. Derg., 6. 145 - 152.
- Shimoyama, T. ve Iijima, A.,, 1978:, Influence of temperature on coalification of Tertiary coal in Japan: Mem. GeoL Soc.. Japan,, 15,205 - 222.,
- Sungurlu, O., ve Soytürk, N.» 1970, Sivas Havzası ve civannın jeoloji etidi: TPAO Rap. No: 570 (Yayınlanmamış).,
- Temiz» EL, Guezou,, J.C., Poisson. A, ve Tutkun, S.Z., 1992,, Sivas Havzası doğusunun tektoeostratigrafisi ve kinematığı: C.Ü. Mâh. Fak. Derg., Yerbilimleri, 9/1,27 - 34
- Tunç, M., Özçelik, O., Tulken, S.Z. ve Gökçe,, A.» 1991, Divriği. - Yakupiu - iliç - Ham.0¹ (Sivas) yöresinin temel jeolojik özellikleri: Doğa, 15,225-245.