

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DENİZLİ KUZEYBATISINDAKİ (GB TÜRKİYE)
KÖMÜRLERİN ORGANİK JEOKİMYASALÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZUHAL GEDİK VURAL

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**DENİZLİ KUZEYBATISINDAKİ (GB TÜRKİYE)
KÖMÜRLERİN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZUHAL GEDİK VURAL

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

ZUHAL GEDİK VURAL tarafından hazırlanan "DENİZLİ KUZEBATISINDAKİ (GB TÜRKİYE) KÖMÜRLERİN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 09.08.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

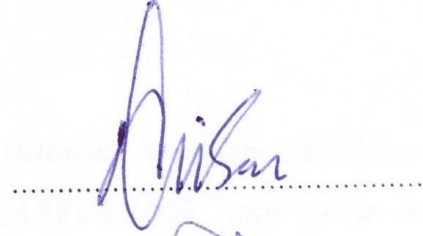
Jüri Üyeleri

İmza

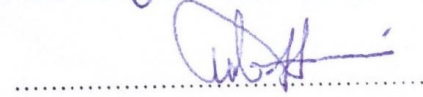
Danışman
Doç. Dr. Demet Banu KORALAY



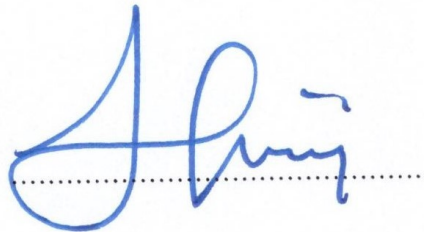
Üye
Prof. Dr. Ali SARI



Üye
Prof. Dr. Hulusi KARGI



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 10/09/2019... tarih ve 36/30... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (PAUBAP) tarafından 2018FEBE005 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

ZUHAL GEDİK VURAL



ÖZET

DENİZLİ KUZEYBATISINDAKİ (GB TÜRKİYE) KÖMÜRLERİN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ZUHAL GEDİK VURAL

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI:Doç. Dr. DEMET BANU KORALAY)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2019

Denizli ilinin yaklaşık olarak 44 km kuzeybatısında yer alan Buldan ilçesinde gözlenen kömürlü seviyelerin organik jeokimyasal ve organik petrografik özelliklerinin incelenmesi, kömürlerin hidrokarbon türetme potansiyelinin belirlenmesi bu Yüksek Lisans tezinin amacını oluşturmaktadır. İlk kez Buldan (Denizli/GB Türkiye) kömürlerinde gerçekleştirilecek olan analiz yöntemleri ile kömürlerin türetebileceği hidrokarbon türü (gaz ve/veya petrol) ve kömürlerin çökme ortamı redoks koşulları belirlenmiştir. Kömür örnekleri, TOC/piroliz analizi, gaz kromatografi (GC), gaz kromatografi-kütle spektrometri (GCMS), organik petrografi, ¹³C izotopu ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analiz teknikleriyle incelenmiştir. Dokuz adet kömür örneğinde toplam organik karbon (TOC, %) piroliz analizi gerçekleştirilmiştir. İncelenen örneklerin TOC miktarları % 3.06 ile % 50.8 arasında değişmekte olup, orta-yüksek Hidrojen İndeks (HI, 33 mg HC/g TOC ve 301 mg HC/g TOC arasında) değerlerine ve Tip III/ Tip II kerojen türüne sahip olduğu belirlenmiştir. Tmax (% 403-439 arasında) ve üretim indeksi (PI, 0.02-0.08 arasında) değerleri olgunlaşmamış-erken olgun evreye işaret etmektedir. Organik petrografik incelemeler sonucunda hüminit/vitrinit (% 73.1-% 83.4) ve inertinit (% 57.5) maseral gruplarının baskın olduğu belirlenmiştir. İncelenen örneklerin ortalama hüminit/vitrinit yansıma değeri (Ro, %) % 0.45 olup, sub-bitümlü B rank veya kahverengi kömür evresine işaret eder. Gelification index (GI), tissue preservation index (TPI), ground water index (GWI) ve vegetation index (VI) parametrelerine göre Buldan kömürleri, bataklıktaki su seviyesi değişimlerine bağlı olarak limno-telmatik ve marsh-bog ortamında çökelmiştir. GC incelemeleri sonucunda elde edilen pristan/fitan (Pr/Ph) oranları oksik ortama, nC₂₇, nC₂₉ ve nC₃₁ uzun zincirli n-alkanların baskın oluşu da yüksek karasal bitkilerin varlığına işaret etmektedir. İncelenen örneklerin GCMS ve ¹³C izotop analiz sonuçları, organik jeokimyasal ve organik petrografik incelemelerle uyumlu olup; baskın olarak karasal/odunsu bitkileri ve oksik sub-oksik çökme koşullarını ifade eder. Sonuç olarak, Buldan kömürlerinin gaz/petrol potansiyeline sahip olduğu ancak piroliz analizi ve biyomarker incelemelerinden ısısal olgunlaşmanın düşük olduğu belirlenmiş olup, hidrokarbon türümünün gerçekleşmediği belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Kömür, Buldan (Denizli/GB Türkiye),Organik Jeokimya, Biyomarker, ¹³C izotop, SEM

ABSTRACT

ORGANIC GEOCHEMICAL PROPERTIES OF COALS FROM NORTHWEST OF DENİZLİ (SW TURKEY)

MSC THESIS

ZUHAL GEDİK VURAL

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

GEOLOGICAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:Doç. Dr. DEMET BANU KORALAY)

DENİZLİ, AUGUST 2019

The purpose of this thesis is to investigate the organic geochemical and organic petrographical properties of coal levels observed in Buldan district, which is approximately 44 km northwest of Denizli province, and to determine the hydrocarbon generation potential of the coals. Determination of hydrocarbon type (gas and/or petroleum) and the redox conditions of the sedimentation environment of coals by analysis methods to be performed for the first time in Buldan (Denizli/SW Turkey) coals. Coal samples were analyzed by TOC/pyrolysis analysis, gas chromatography (GC), gas chromatography-mass spectrometry (GCMS), organic petrography, ¹³C isotope and scanning electron microscope (SEM) analysis techniques. Total organic carbon (TOC, %) and pyrolysis analysis were performed in nine coal samples. The TOC contents of the samples ranged from 3.06 wt.% to 50.8 wt.%, with moderate-high Hydrogen Index (HI, between 33 mg HC/g TOC and 301 mg HC/g TOC) and Type III/Type II kerogen type. Tmax (403-439%) and production index (PI, 0.02-0.08) values indicate immature-early mature stage. As a result of organic petrographical investigations, huminite/vitrinite (73.1% - 83.4%) and inertinite (57.5%) were determined to be dominant. The average huminite/vitrinite reflection values (Ro,%) of the studied samples were 0.45%, indicating sub-bituminous B rank or brown coal stage. According to gelification index (GI), tissue preservation index (TPI), ground water index (GWI) and vegetation index (VI) parameters, Buldan coals were deposited in limno-telmatic and marsh-bog environments due to changes in water level in the swamp. Pristane/phytane (Pr/Ph) ratios obtained by GC examinations were indicate oxic environment, and the predominance of nC₂₇, nC₂₉ and nC₃₁ long chain n-alkanes also indicated the presence of high terrestrial plants. The GCMS and ¹³C isotope analysis results of the studied samples are compatible with organic geochemical and organic petrographical investigations. These analysis predominantly express terrestrial/woody plants and oxic sub-oxic deposition conditions. As a result, it was determined that Buldan coals have gas/oil potential, but pyrolysis analysis and biomarker studies showed low thermal maturation and no hydrocarbon generation.

KEYWORDS: Coal, Buldan (Denizli/GB Turkey), Organic Geochemistry, Biomarker, ¹³C isotope, SEM

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Coğrafi Konum.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı	2
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
3. BÖLGESEL JEOLJİ	9
3.1 Buldan Kömürlerinin Jeolojik Özellikleri	13
4. ORGANİK JEOKİMYA	16
4.1 Organik Jeokimyasal İncelemeler	16
5. YÖNTEM.....	18
5.1 Arazi Çalışmaları.....	18
5.2 Laboratuvar Çalışmaları	18
5.2.1 Piroliz analizleri	19
5.2.2 Gaz Kromatografi Analizi (GC)	21
5.2.3 Gaz kromatografi-Kütle Spektrometresi (GCMS).....	22
5.2.4 Duraylı izotop analizleri (¹³ C)	23
5.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektroskopisi (SEM/EDS) Analizleri	24
5.2.6 Organik Petrografik İncelemeler	24
5.3 Büro Çalışmaları.....	24
6. BULGULAR	26
6.1 Buldan Kömürlerine Ait TOC ve Piroliz Analizleri	26
6.2 Organik Madde Miktarı (% TOC) İncelemeleri.....	28
6.3 Organik Madde Tipi İncelemeleri	31
6.4 Organik madde olgunluğu incelemeleri	34
6.5 Kömürlerin Moleküler Bileşim Özellikleri	36
6.5.1 n-Alkanlar ve isoprenoidler	37
6.5.2 Hopanlar ve Steranlar	41
6.6 Organik Petrografik İncelemeler	50
6.7 ¹³ C Duyarlı İzotop Jeokimyası İncelemeleri	53
6.8 Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri	55
7. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	57
8. KAYNAKLAR.....	59
9. ÖZGEÇMİŞ	68

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : İnceleme alanına ait yer bulduru haritası.....	1
Şekil 3. 1: İnceleme alanına ait jeoloji haritası (Sun 1990' dan değiştirilerek).	10
Şekil 3. 2: Çalışma alanına ait genelleştirilmiş ölçülü stratigrafik kesit (Erten ve diğ. 2014' ten değiştirilerek)	11
Şekil 3. 3: Kömürlü seviyelerden alınan ölçülü stratigrafik kesit (35S 0661350, 4207587).....	14
Şekil 3. 4: Kömürlü seviyelerden alınan ölçülü stratigrafik kesit (35S 0661402, 4207707).....	15
Şekil 5. 1: Rock-Eval piroliz analizi esnasında elde edilen pikler ve Tmax (Peters 1986).....	21
Şekil 6.1: S ₂ 'ye karşı TOC (%) diyagramında çalışılan örneklerin kaynak kaya.....	31
Şekil 6. 2: (a) Buldan kömürlerinin kerojen tipleri ve ısıl olgunluk evrelerinin HI-Tmax	34
Şekil 6. 3: Buldan kömürlerinin PI-Tmax diyagramındaki konumları (Peters ve Cassa 1994).	36
Şekil 6. 4: TBY 2 örneğine ait gaz kromatografi (GC) sonucu.	39
Şekil 6. 5: TBY 6 örneğine ait gaz kromatografi (GC) sonucu.	39
Şekil 6. 6: TBY 8 örneğine ait gaz kromatografi (GC) sonucu.	40
Şekil 6. 7: İncelenen örneklerin Pr/nC ₁₇ - Ph/nC ₁₈ diyagramındaki konumları.	40
Şekil 6. 8: TBY 2 örneğine ait m/z 191 iyon fragmentogramı.	45
Şekil 6. 9: TBY 6 örneğine ait m/z 191 iyon fragmentogramı.	46
Şekil 6. 10: TBY 8 örneğine ait m/z 191 iyon fragmentogramı.	46
Şekil 6. 11: TBY 2 örneğine ait m/z 217 iyon fragmentogramı.	47
Şekil 6. 12: TBY 6 örneğine ait m/z 217 iyon fragmentogramı.	47
Şekil 6. 13: TBY 8 örneğine ait m/z 217 iyon fragmentogramı.	48
Şekil 6. 14: İnceleme alanından alınan kömür örneklerinin maseral mikro fotoğrafları.	53
Şekil 6. 15: İnceleme alanından alınan kömür örneklerinin GI-TPI, GWI-VI konumları.....	53
Şekil 6. 16: Bazı referans materyallerin δ ¹³ C (‰) izotop değerlerinin değişim diyagramı (Referans	54
Şekil 6. 17: Buldan kömür örneklerine ait SEM görüntüsü ve spektrumların EDS grafikleri.	56

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 6. 1: İncelenen örneklerin TOC ve piroliz analiz sonuçları	27
Tablo 6. 2: Tissot ve Welte (1984), Jarvie (1991) ve Peters ve Cassa (1994)'e göre kaynak kaya potansiyelini belirlemede kullanılan jeokimyasal parametreler.....	28
Tablo 6. 3: İnceleme alanı kömür örneklerinde belirlenen TOC miktarı ve kaynak kaya potansiyelleri.....	29
Tablo 6. 4: Peters (1986)'a göre kaynak kayaların hidrokarbon potansiyelini belirlemede kullanılan TOC (%) miktarları ve S ₁ , S ₂ hidrokarbon değerleri.....	29
Tablo 6. 5: HI sınır değerlerine göre kerojen tipleri (¹ Peters 1986; ² Peters ve Cassa 1994).	33
Tablo 6. 6: Kerojen tiplerine göre değişiklik gösteren Tmax sınır değerleri (Espitalie ve diğ.1985).	35
Tablo 6. 7: Üretim İndeksi (PI) değerlerine göre olgunlaşma düzeyi (Peters ve Cassa 1994)	35
Tablo 6. 8: Buldan kömürlerine ait GC analizi sonucunda hesaplanan n-alkan ve isoprenoid oranları.....	38
Tablo 6. 9: GC-MS analizi sonucunda hesaplanan m/z 191 terpan ve m/z 217 steran biyomarker parametreleri.....	42
Tablo 6. 10: m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları tanımlamaları.	48
Tablo 6.11: İnceleme alanından alınan kömür örneklerinin maseral grupları ve petrografik analiz sonuçları.....	52
Tablo 6. 12: Buldan kömürlerine ait iki adet örneğin ¹³ C izotop sonuçları	54

SEMBOL LİSTESİ

CBM	:	Kömür gazı
LNG	:	Sıvılaştırılmış doğal gaz
Pr/Ph	:	Pristan/Fitan
HI	:	Hidrojen İndeksi
OI	:	Oksijen İndeksi
PY	:	Potansiyel Verim
PI	:	Üretim İndeksi
C	:	Karbon
H	:	Hidrojen
N	:	Nitrojen
O	:	Oksijen
P	:	Fosfor
S	:	Kükürt
Σ	:	Toplam
CPI	:	Karbon Tercih İndeksi
TAR	:	Karasal Sucul Oranı
TT	:	Tricyclic terpan
C₂₄*	:	C ₂₄ tetracyclik terpan
H	:	Hopan
M	:	Moretan
HH	:	Homohopan
BHH	:	Bishomohopan
EA-IRMS:	:	Sürekli Akış-İzotop Oranı Kütle Spektrometresi
V-PDB:	:	Vienna-Pee Dee Belemnite
GVI	:	Yeraltı suyu indeksi
VI	:	Bitki örtüsü indeksi
Ro	:	Vitrinit yansıtma değeri
GI	:	Jelleşme indeksi
TPI	:	Karbon tercih indeksi
MTA	:	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
TPAO:	:	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
TOC	:	Toplam organik karbon
OM	:	Organik madde

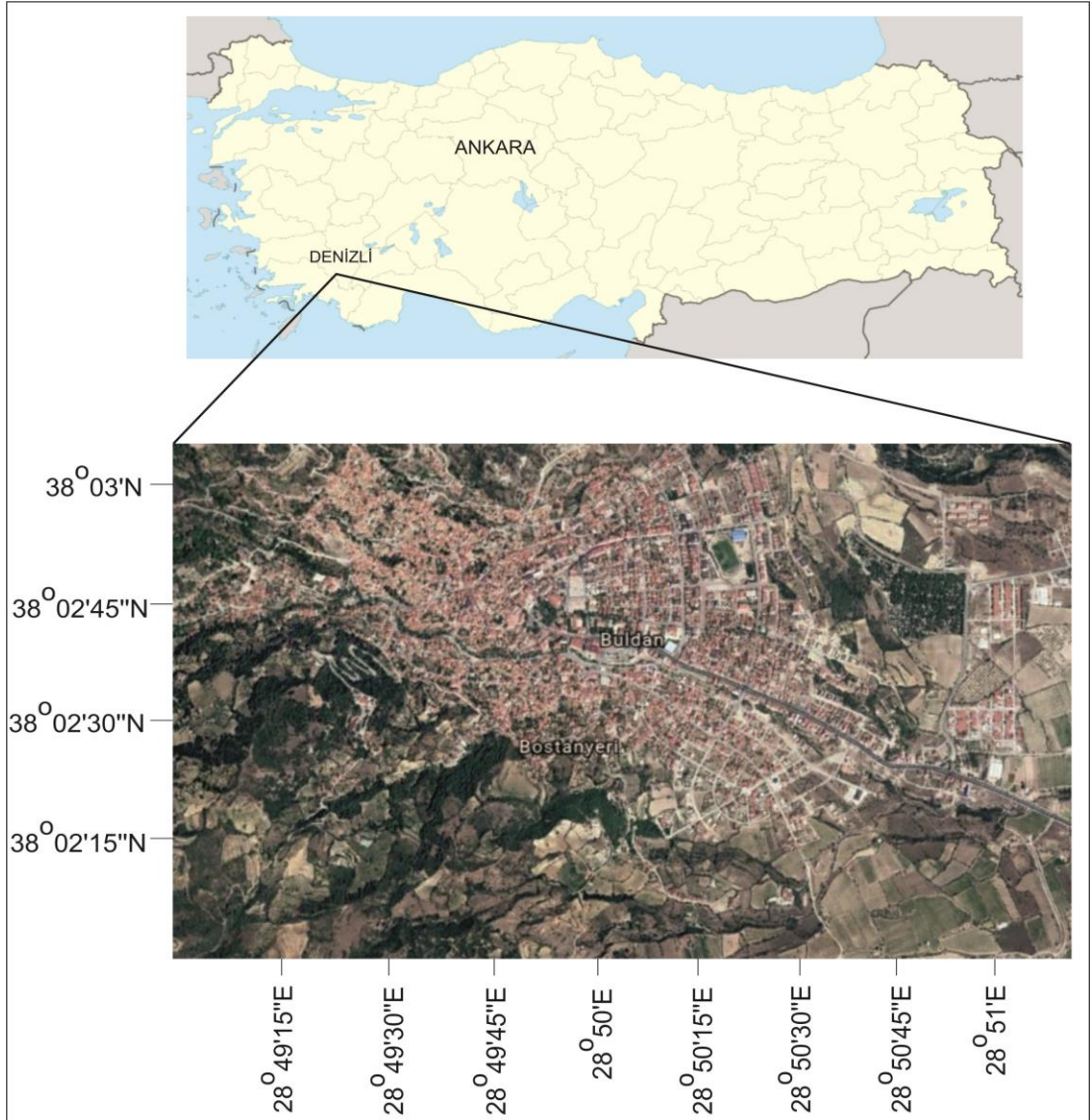
ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasında bilgi, tecrübe ve yardımları ile büyük katkısı olan, tez çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen değerli danışmanım Doç. Dr. Demet Banu KORALAY'a, desteklerinden ve engin bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Tamer KORALAY'a, İzotop analizlerinin gerçekleştirilmesinde maddi desteğinden dolayı Dr. Steven Brookes (Iso-Analytical Laboratuvarı, İngiltere)' a, teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

1.1 Coğrafi Konum

İnceleme alanı, Denizli iline yaklaşık 44 km olan Buldan ilçesinde yer almaktadır. Buldan yurdumuzun Ege bölgesinde yer alıp 38. ve 28. enlem ve boylamları arasında yer almaktadır. Buldan ilçesine Denizli-Eskihisar-Sarayköy karayolu üzerinden kuzeybatıya doğru gidilerek ulaşılabilir.



Şekil 1.1: İnceleme alanına ait yer bulduru haritası

1.2 Çalışmanın Amacı

Günümüzde, kullanıldığında tükenen, yenilenemeyen fosil yakıtlardan kömür ve gaz kaynakları, alternatif enerji kaynaklarını bulmaya yönelik çalışmalar yapılmasına sebep olmaktadır. Türkiye' nin artmakta olan enerji ihtiyacı yeni rezervlerin bulunmasını veya farklı enerji kaynaklarının ortaya konmasını zorunlu hale getirmiştir. Artan enerji ihtiyacının karşılanması amacıyla, petrol kökenli doğalgazın yanı sıra kömür kökenli doğal gazın da kullanılabilirliğini araştıran çalışmalar son yıllarda artmıştır.

Kömür, dünya enerji gereksiniminin karşılanmasında birkaç yüzyıldan beri çok önemli bir rol üstlenmiştir. Bugün dünyada tüketilen toplam birincil enerjinin % 29' u kömürle, geri kalan % 71' i petrol, doğal gaz, hidrolik, nükleer gibi diğer kaynaklarla karşılanmaktadır. Son yıllarda artan petrol ve doğal gaz fiyatları karşısında kömürün geri dönüşü söz konusudur. Örneğin; 2004 yılında kömür üretimini tamamen durduran Fransa ve İngiltere bugün kömür ocaklarını yeniden üretime hazırlamaktadır. Diğer taraftan çok büyük kömür rezervlerine sahip olan Çin, Hindistan, Avustralya, Güney Afrika, Rusya Federasyonu gibi ülkeler kömür üretimlerini sürekli olarak artırmaktadırlar (Ünalın 2010).

Ülkemizde hızla gelişen ekonomi, endüstri ve artan nüfus sayesinde ısınmada, endüstride, gaz üretiminde ve termik santrallerde kömür kullanımı artmıştır. Kömür, Türkiye' nin kalkınma planı öncelikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Küçük rezervli kömür yataklarının bölgesel enerji üretim tesislerinde değerlendirilmesi konusu Kalkınma Bakanlığı' nın Yerli Kaynaklara Dayalı Enerji Üretim Programında yer almaktadır. Türkiye' nin enerji stratejisi planları arasında yeni kömür kaynaklarının araştırılması konusuna önem verilmesi, bu çalışmanın özgün değerlerinden birini oluşturmaktadır. Ayrıca bu tezde kullanılacak olan toplam organik karbon (TOC) ve piroliz analizi, gaz kromatografisi (GC), gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GCMS), duraylı izotop analizleri (¹³C) ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi gibi ileri analiz teknikleri Buldan kömürlerinde ilk kez gerçekleştirilmiş olan çoklu analiz yöntemleridir.

Kömür ve bitümlü şeyller pek çok ülkede petrole alternatif doğal kaynak olarak kullanılmaktadır (Arvo 2007). Kömür kaynaklı doğal gaz (CBM) ve şeyl

kaynaklı şeyl gazı son 20-30 yıl içerisinde ABD, Kanada, Avustralya gibi ülkelerde önemli temel enerji kaynakları arasındadır. Avustralya'nın kuzey sahilleri açıklarında Hint Okyanusu'nda bulunan rezervlerden sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) ihracatları yapılmaktadır. Ülkenin doğusunda bulunan Queensland ve New South Wales eyaletlerinde de benzer çalışmalar sürdürülmektedir. Asya ülkelerinde artan talep nedeniyle sözü edilen eyaletlerde keşfedilen kömür kökenli kuru gaz ve şeyl kökenli şeyl gazı veya kaya gazı ülkeye büyük bir kazanç kaynağı olmaktadır (Taner 2011).

Başta ülkemiz olmak üzere pek çok ülkede artık kömürlerin de ekonomik önemleri anlaşılmış ve araştırmalar başlatılmıştır. Bu tezin ana konusunu oluşturan kömürlerin hidrokarbon türüm potansiyeli yönünden değerlendirilmesi başta olmak üzere kömürlerin organik madde türü, miktarı, olgunlaşmaları ve kaynak kaya litolojileri belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yüksek Lisans Tez çalışması kapsamında incelen Buldan kömürlerinin hidrokarbon türüm potansiyeli ve çökelme ortamı koşullarının belirlenmesine yönelik, ayrıntılı organik jeokimyasal ve organik petrografik amaçlı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Denizli çevresinde daha önce değişik araştırmacılar tarafından çalışılmıştır. Yapılan bilimsel araştırmalardan başlıcaları aşağıda verilmiştir:

Holzer (1953), Nebert (1956), Bering (1968), Lebküchner (1970), Konyalı (1970) ve Öztürk (1981) bölgenin genel jeolojik etüdünü yapmışlardır.

Can (1966), Buldan civarında yaptığı çalışmasında Menderes Masifine ait incelemelerde bulunmuştur.

Şimşek (1984), Denizli, Kızıldere, Buldan, Yenice civarının jeolojisi ve jeotermal enerji olanakları hakkında incelemelerde bulunmuştur.

Okay (1986), Honaz Dağı' nın doğusunda geniş yayılımı olan, büyük bir bölümü kısmen serpantinleşmiş peridotitlerden oluşan birime Honaz Ofiyoliti adı verilmiştir. Honaz Ofiyoliti, yataya yakın bir tektonik dokanakla Ortaca Dağı Kireçtaşı üzerinde oturur ve bölgedeki nap istifinin en üst tektonik birimini teşkil eder. Honaz Ofiyoliti' nin büyük bir kısmı serpantinleşmiş harzburjitlerden oluşur. Bunun dışında çok az oranda ufak boyda gabro, kromit kütlelerine rastlanır. Honaz Dağı' nın çekirdeğini oluşturan, masif, koyu mavimsi yeşil, bol kırıklı ve kıvrımlı, hafif metamorfizma geçirmiş şeyl ve silttaşlarına Honaz Şeyli adı verilmiştir. Monoton bir litolojiye sahip olan Honaz Şeyli' nde tabakalanmanın iyi gelişmemiş olduğunu, düzenli bir yapraklanmanın gözlenmediğini belirtmiştir.

Yalçınkaya ve diğ. (1986); Konak ve diğ. (1987); Bilgin ve diğ. (1990) tarafından bölge ve çevresinin 1/25000 ölçekli jeoloji haritaları yapılmıştır.

Bölükbaşı (1987) TPAO Genel Müdürlüğü tarafından bölgede petrol aramalarına yönelik araştırmalar yürütülmüştür.

Sun (1990), Denizli–Uşak arasının jeolojisi ve linyit olanakları üzerine incelemelerde bulunmuştur.

Şenel (1997), Denizli civarındaki allokton birimlerin, Likya Napları, Karaova Formasyonu ve Kayaköy Dolomitinden oluştuğunu belirtmiştir.

Koçak ve Şenol (2013), Menderes Masifindeki Pan-Afrikan orojenezi ile ilişkili olarak gelişen asidik magmatik aktivitenin yörede gözlü gnays ve metagranitlerle temsil edilmekte olduğunu ve gözlü gnaysların sahip olduğu mineral parajenezinin orta basınç amfibolit fasiyesinin yüksek sıcaklık bölgesinde bölgesel metamorfizmaya işaret ettiğini belirtmişlerdir.

Koralay ve Koralay (2018), çalışmalarında Denizli iline bağlı Yüreğil, Ayaz, Yatağan, Kocapınar, Yeşilyuva kasabaları ve çevrelerinde yayılım gösteren kömür killi kömür kömürlü kil taşı gibi organik maddece zengin kayaçların hidrokarbon potansiyeli çökme ortamı redoks koşullarını belirlemişlerdir. Organik jeokimyasal ve organik petrografik incelemeler, n-alkan ve steroidler ile steran, terpan ve aromatik hidrokarbon moleküllerinin kompozisyonları, karbon, hidrojen, oksijen, azot ve sülfür duraylı izotop kompozisyonları, kömürlü sedimanların minerolojik bileşimi (XRD ve SEM teknikleri kullanılarak), element jeokimyası incelemeleri ve palinolojik inceleme teknikleri Denizli Güneydoğusundaki kömür ve kömürlü sedimanlarda ilk kez bu çalışma ile belirlenmiştir.

Ulusal ve uluslararası yapılan bilimsel çalışmaların bazıları aşağıda verilmiştir:

Horsfield ve diğ. (1988), kuzeybatı Java’ daki Tersiyer yaşlı Ardjuna Havzası’ nda yüksek mumsu içerikli ham petrol varlığı saptamıştır. Talang Akar Formasyonu kömürlerinde gaz kromatografi analizi sonucunda uzun zincirli (mumsu) parafinler ve bol miktarda liptinit matriksinin mevcut olduğunu ifade etmişlerdir.

Rice ve diğ. (1989), New Mexico’ nun kuzeybatısı ve Colorado’ nun güneybatısındaki San Juan Havzası’ nda yer alan Üst Kretase yaşlı Fruitland Formasyonu’ nun kömür yataklarından önemli miktarlarda doğal gaz üretildiğini belirtmişlerdir.

Fowler ve diğ. (1991), Kanada' nın Melville adasındaki Orta-Üst Devoniyen yaşlı kömürlerin hidrokarbon potansiyelini incelemiştir. Bu alandaki kömürlerin çok küçük bir sedimanter istif oluşturdıkları için, petrol ve gaz kaynak kayası için yeterli olmadıkları belirtilmiştir.

Teerman ve Hwang (1991), Tersiyer yaşlı North Dakota ve Far East linyitlerinin kaynak kaya potansiyellerini incelemiştir. Kömürlerin önemli miktarda sıvı hidrokarbon meydana getirebilmesine rağmen, atılma veriminin zayıf olmasından dolayı kaynak kaya potansiyelinin sınırlı olduğunu belirtmiştir.

Hendrix ve diğ. (1995), Alt-Orta Jura yaşlı kömür içeren birimler Orta Asya boyunca yaygındır ve kuzeybatı Çin' de de görülmektedir. Bazı Jura örneklerinde yapılan piroliz ve gaz kromatografi analizleri bu örneklerin sıvı hidrokarbon türüm potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir

Isaksen ve diğ. (1998), hümik kömürlerin maseral içeriği ve kimyasal bileşim açısından oldukça heterojen olduğunu belirtmiş olup, bilinen en yaşlı hümik kömürün Devoniyen yaşlı ve gaz türüm potansiyelinin olduğunu, Avustralya, New Zeland ve güneydoğu Asya' daki Kretase yaşlı birçok hümik kömürün ise petrol türetme potansiyelinin olduğunu belirtmiştir.

Yalçın ve diğ. (2002) Karbonifer yaşlı Zonguldak kömürlerinin gaz içerikleri, kömür kaynaklı kuru gaz (CBM) açısından potansiyel kaynak kaya olarak değerlendirilmesi, organik jeokimyasal özellikleri ve bu hümik kömürlerden petrol türümü ve atılma zamanı ile ilgili birçok konuda çalışması bulunmaktadır.

Bechtel ve diğ. (2003), Geç Miyosen yaşlı Hausruck (Avusturya) linyitlerinin organik karbon, toplam sülfür içeriği, kül içerikleri, maseral bileşimi, organik jeokimyasal özellikleri ve duraylı karbon izotop oranlarını araştırmıştır.

Karayiğit ve diğ. (2006), Soma enerji santralindeki kömürlerin ana ve iz element konsantrasyonlarını incelemiştir. Çalışmada; Hg, Bi, Cd, As, Pb, Ge, Tl, Sn, Zn, Sb ve B gibi elementlerin dip külüne nazaran uçucu külde zenginleşme gösterdiği belirtilmiştir.

Petersen (2006), 500' den fazla hümik kömürde, ısısız olgunluk artışıyla birlikte petrol türüm potansiyeli, hidrojen indeks gelişimi ve etkili petrol penceresinin belirlenmesi üzerine incelemeler yapmıştır. Genel olarak petrol penceresinde, vitrinit reflektans aralığının 0.85-1.7 % Ro, Tmax aralığının 440-490 °C, HI değerlerinin de 220-370 mg HC/g TOC olduğunu belirtmiştir.

Davis ve diğ. (2007), Endonezya' nın batısındaki Tersiyer kömürlerinde rank artışıyla beraber hidrojen indeks (HI) değerlerinin de sistematik olarak arttığını belirtilmiştir. Ayrıca HI ve detrovitrinit indeks (DI) arasındaki uyum sayesinde petrol potansiyelini belirlemede, vitrinit tipinin liptinit içeriğinden daha önemli bir güç olduğuna işaret etmektedir.

Gürdal (2008), Çan (Çanakkale) havzasındaki Miyosen linyitlerinin kömür kalite parametrelerini ve iz element jeokimyasını çalışmıştır. Çan kömürlerinde yüksek miktarda toplam sülfür ve yüksek kalorifik değer (3870-6612 kcal/kg) saptamıştır. Kömürlerin mineral içeriklerini kuvars, pirit, kil mineralleri ve jips olarak belirlemiş olup, kömürlerde insan sağlığına zararlı ve çevre kirliliğine sebep olabilecek bazı iz elementlere dikkat çekmiştir.

Salleh ve diğ. (2008) Maliau Havzası (Sabah)' nın Erken-Orta Miyosen yaşlı Kapilit Formasyonu' na ait şeyl ve kömürlerin hidrokarbon potansiyellerini, olgunluklarını ve depolanma ortamlarını belirlemeye yönelik çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmada, kıyı düzlüğü veya deltaik oksik depolanma ortamında çökelen şeyl ve kömürlerin vitrinit ve inertinitten oluşan maseraller içerdiği ve kömür örneklerindeki petrol potansiyelinin şeyle göre daha bol miktarlarda olduğu saptanmıştır.

Koralay (2014), Denizli'nin kuzeydoğusundaki Oligosen yaşlı Hayrettin Formasyonu' na ait sedimanter birimlerin organik petrografik ve jeokimyasal özelliklerini inceleyerek, hidrokarbon türüm potansiyelini belirlemiştir. Çalışmasında, vitrinit maseralinin baskın olduğu organik maddece zengin kayaçların toplam organik karbon (0.21-39.61%), Tmax (400-437 °C) ve Ro (0.26-0.36 %) değerlerine göre gaz hidrokarbon potansiyelinin olduğunu, ancak sedimanlar fazla gömülemedikleri için yeteri kadar sıcaklık etkisinde kalamadığını ve gaz türümünün gerçekleşemediğini belirtmiştir. Ayrıca bu çalışmada yüksek oranda Pr/Ph, düşük C₃₅

homohopan indeks değerleri ve yüksek konsantrasyondaki C₂₉ steran biyomarker verilerinden yararlanarak, çökelme ortamı redoks Őartlarının suboksik ortama işaret ettiğini, $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ değerleriyle de organik maddece zengin kayaçların turba bataklığı koşullarında çökeldiğini belirtilmiştir.

Koralay (2018^a) alıŐmasında, Denizli kuzeydoğusundaki Dazkırı (Afyonkarahisar)' da yayılım gösteren Hayrettin Formasyonuna ait organik maddece zengin sedimanter kayaçların element içerikleri ve çökelme ortamının redox koşullarını belirlemiştir.

Koralay (2018^b), Denizli güneydoğusunda yer alan Serinhisar ilçesine bağlı Yatağan kasabasındaki kömürlü seviyelerin hidrokarbon türetme potansiyeli ve biyomarker özelliklerini incelemiştir.

Koralay (2018^c), Honaz (Denizli)' da yayılım gösteren Geç Miyosen yaşlı kömürlü seviyelerin organik jeokimyasal özelliklerini ve çökelme ortamı koşullarını çalışmıştır.

Koralay (2018^d) alıŐmasında, Denizli' nin doğusundaki Oligosen yaşlı kömürlü seviyelerin organik petrografik özelliklerini ve organik maddenin ısısız olgunluğunu belirlemiştir.

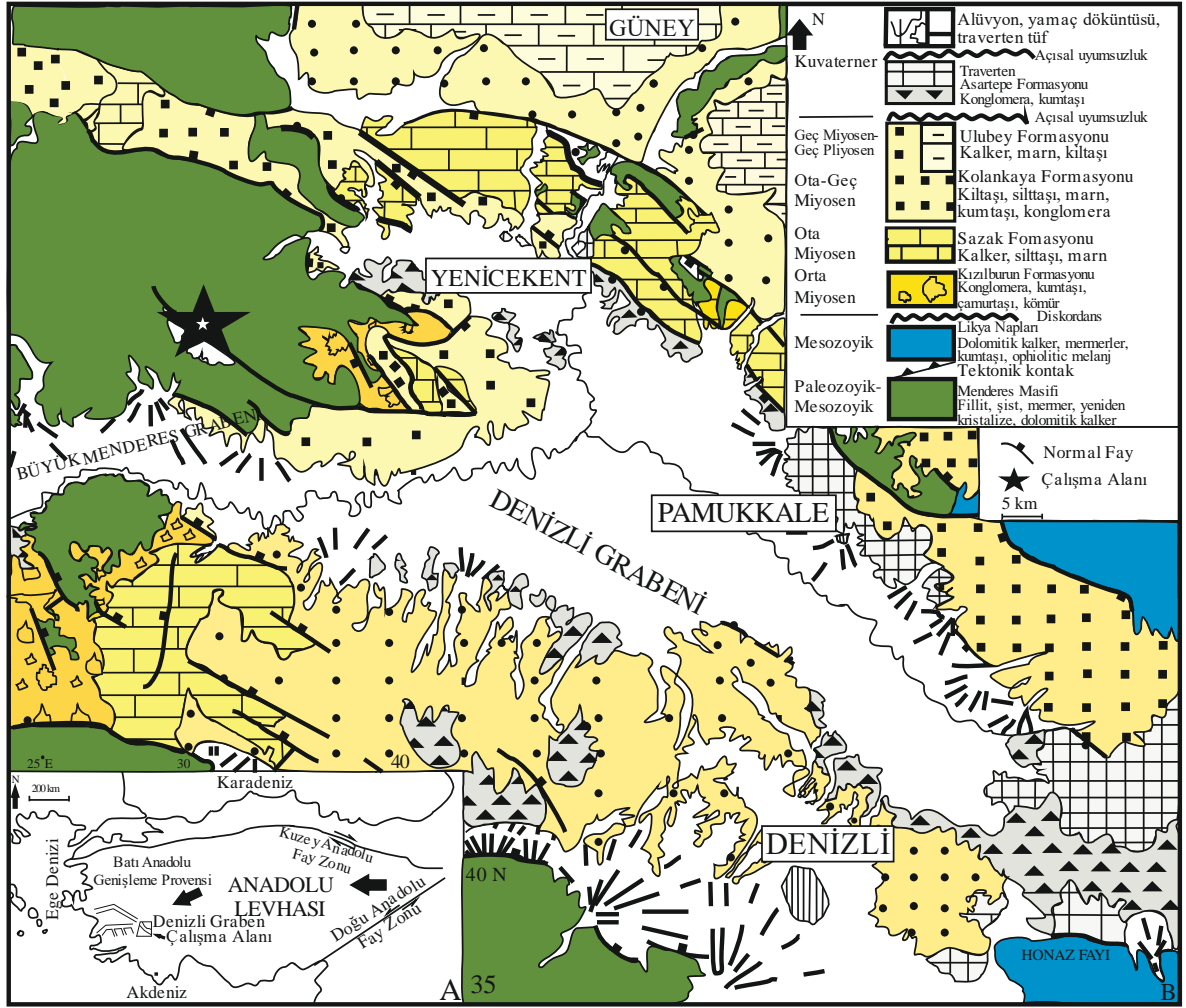
Koralay ve Gedik Vural (2018^e) alıŐmalarında, Denizli' nin Buldan ilçesinde yayılım gösteren, Orta Miyosen yaşlı Kızılburun Formasyonuna ait kömürlü seviyelerin maseral birlikteliklerini ve kaynak kaya karakteristiklerini belirlemeye yönelik incelemede bulunmuŐlardır.

3. BÖLGESEL JEOLJİ

Güneybatı Anadolu’ da egemen olan genişlemeli tektonizma ve buna bağlı oluşan graben türü havzalar ulusal ve uluslararası araştırmacılar tarafından pek çok kez incelenmiş ve farklı görüşler öne sürülmüştür. Çalışma alanının da içinde bulunduğu bu bölge ayrıca jeotermal enerji, endüstriyel hammadde yatakları ve traverten gibi jeolojik öneme sahip oluşumlara sahip olmasından dolayı başta genel jeoloji olmak üzere bazı çalışmalara konu olmuştur.

Ege Bölgesi’nin Senozoyik evrimi başlıca iki jeolojik evre içinde tanımlanabilir. Bunların ilki Mesozoyik sonundan başlayarak, Tetis Okyanusu’nun yok olup, Alp sistemini oluşturan sıkışma rejimi altında geçen ve gelişen dönemdir. Bunu izleyen evre ise bölgesel bir K-G gerilme dönemidir. Birinci evre, dalma-batma tektoniğinin denetlediği ve geliştirdiği bir jeolojik evrim dönemidir. Okyanusların yok olması ile bu okyanusları sınırlayan kıtalar birbirleri ile çarpışarak, çarpışma tipi dağ kuşaklarını oluşturmuştur. Ege ve onu dolaylı olarak etkileyen alan içinde, bu dönemde, Apenin, Dinarid, Hellenid, Balkan Dağları ve Anadolu’ da, Toros ile Pontid kuşakları oluşmuştur. Aynı dönemde, Ege Bölgesi’ nden uzakta olmasına rağmen, Arabistan ile Avrasya çarpışması, Anadolu’ nun tümünün, Ege Bölgesi de dahil olmak üzere, jeolojik gelişiminde önemli etkiler yapmıştır. Bu etkiler günümüzde de sürmektedir (Yılmaz ve diğ. 1999). Ege Bölgesinde çarpışma ve onu izleyen sıkışma dönemi, Tersiyer süresinde yerini K-G gerilme rejimine bırakmıştır. Bölgenin evrimi halen gerilme tektoniği etkisi altında sürmektedir. Batı Anadolu’nun başlıca jeolojik unsurları şunlardır; a) Metamorfik masifler ve ofiyolitik kayalar, b) Neojen havza çökelleri, c) Oligosen- Miyosen- Kuvaterner yaşlı plütonik- vakanik kayalar toplulukları, d) Graben yapıları

Tezin konusunu oluşturan kömürler, Denizli’ nin yaklaşık olarak 44 km kuzeybatısında yer alan Buldan ilçesinde yayılım göstermektedir (Şekil 3.1). Denizli Neojen-Kuvaterner havzası Şimşek (1984) tarafından dört litostratigrafik birim ile ayırt edilir. Birimler alttan üste doğru; Kızılburun, Sazak, Kolankaya, Ulubey ve Asartepe Formasyonları olarak adlandırılır (Şekil 3.2).



Şekil 3. 1: İnceleme alanına ait jeoloji haritası (Sun 1990' dan değiştirilerek).

Yaş	Birim ve Kalınlık	Litoloji	Açıklamalar
Kuaterner	Alüvyal fan, alüvyon		Konglomera, kumtaşı, çamurtaşı, traverten Açısal uyumsuzluk
	Daha yaşlı traverten Asartepe Formasyonu (20m)		Traverten Ara katkılı konglomera, kumtaşı, çamurtaşı Açısal uyumsuzluk
Geç Orta Miyosen Geç Pliyosen	Ulubey Formasyonu (250 m)		Bitümlü şeyl ve göl killi kireçtaş Memeli lokasyonu; Güney
	Kolankaya Formasyonu (200m)		Küçük memeli Konlomera, kumtaşı, çamurtaşı, silttaşı
Orta Miyosen	Sazak Formasyonu (300 m)		Kiltaşı, silttaşı, marn, kireçtaş
Erken Orta Miyosen	Kızılburun Formasyonu (300-450 m)		Küçük memeli bölgesi; Bostanyeri bölgesi Kömür, killi kireçtaş Konglomera, kumtaşı, silttaşı, çamurtaşı
Mesozoyik	Likya Napları		Bağdaşmama Dolomitik kalker, mermer, kumtaşı, ofiyolitik karışım, tektonik temas
Paleozoik Mesozoyik	Menderes Masifi		Mermer, şist, kuvarsit, gnays ve fillit, yeniden kristalize dolomitik kireçtaş

Şekil 3. 2: Çalıma alanına ait geliştirilmiş ölçülü stratigrafik kesit (Erten ve diğ. 2014' ten değiştirilerek).

Kızılburun Formasyonu: Paleozoyik yaşlı temel kayaçlarını açısız uyumsuzlukla üzerler. Kaba ve ince kırıntılı konglomera, kumtaşı, çamurtaşı litolojisinden meydana gelmekte olup, kalınlıkları 300-450 m arasında değişmektedir. Formasyonun alt ve üst kısımlarında iki kömür seviyesi bulunmaktadır. Bostanyeri mevkiinde birim, konglomera, kumtaşı, laminalı siltaşı-çamurtaşı ve ince kireçtaşı ara seviyeli kömür tabakalarından oluşmaktadır. Kızılburun Formasyonu üzerinde uyumlu olarak Sazak Formasyonu yer almaktadır. Kızılburun Formasyonunun içermiş olduğu konglomera, kumtaşı, laminalı siltaşı-çamurtaşı ve ince kireçtaşı ara seviyeli kömürlerdir.

Sazak Formasyonu: Kızılburun formasyonu üzerinde uyumlu olarak yer alır. Sazak formasyonu, tabanda kilitaşı, siltaşı, killi kireçtaşı ve marnlardan oluşurken, üst kesimlerde gösel çökellerden meydana gelmektedir. Kalınlıkları 300 m' ye kadar ulaşmaktadır.

Kolankaya Formasyonu: Sazak Formasyonu üzerinde uyumlu bir şekilde ve yer yer aşmalı olarak temel üzerinde açısız uyumsuzlukla yer alır. Birim, kumtaşı, kilitaşı, siltaşı ve kireçtaşından meydana gelmektedir (Şimşek 1984). Kalınlıkları 200 m' ye kadar ulaşmaktadır.

Ulubey Formasyonu: Kolankaya Formasyonunun üzerine uyumlu olarak gelen Ulubey Formasyonunun litolojisi kilitaşı ve marn ara katkılı gösel kireçtaşları olarak tanımlanmıştır. Kalınlıkları 250 m'ye ulaşır.

Asartepe Formasyonu: Ulubey Formasyonu üzerinde açısız uyumsuzlukla Kuvaterner yaşlı Asartepe Formasyonuna ait travertenler, konglomera, kumtaşı ve çamurtaşları ile ardalanmalı şekilde yer alır. Kalınlıkları 20m 'ye kadar ulaşmaktadır.

Çalışma alanındaki tüm birimleri örten Kuvaterner yaşlı alüvyon çökelleri konglomera, kumtaşı, çamurtaşı ve travertenlerden oluşmaktadır (Sun 1990; Erten ve diğ. 2014).

3.1 Buldan Kömürlerinin Jeolojik Özellikleri

Arazi çalışmaları sırasında iki adet kömür lokalitesi belirlenmiştir. Her iki lokalite de Denizli iline bağlı Buldan ilçesinin Bostanyeri mahallesinde yer almaktadır. Kömürlü seviyelerden alınan ölçülü stratigrafik kesitler, litoloji tanımlamaları, arazi fotoğrafları ve lokasyon koordinatları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4' te verilmiştir. Kızılburun Formasyonuna ait kömürlü seviyeler, sarımsı kahverenkli ve bordo renkli kumtaşı, çamurtaşı ve yer yer konglomera seviyeleri ile ardalanmalı ve ince – orta tabakalı olarak gözlenmiştir. Mat siyah ve yer yer parlak siyah renklerde, kırılğan yapıdadırlar. Kömürlü seviyelerin arasında korunmuş olan gastropod fosilleri, sülfürlü seviyeler ve jips gülleri belirgindir (Şekil 3.3). Ayrıca çalışma alanındaki kömürlerde, klit olarak adlandırılan ve kömür katmanlarını dik kesen birbirine paralel gerilme çatlakları gözlenmiştir (Şekil 3.4). Klit, kömüre özgü bir çatlak olup, klit oluşumuna neden olan etkenler şöyle özetlenebilir;

a) kömürün gömülme nedeniyle suyunu kaybetmesi ve büzülmesi,

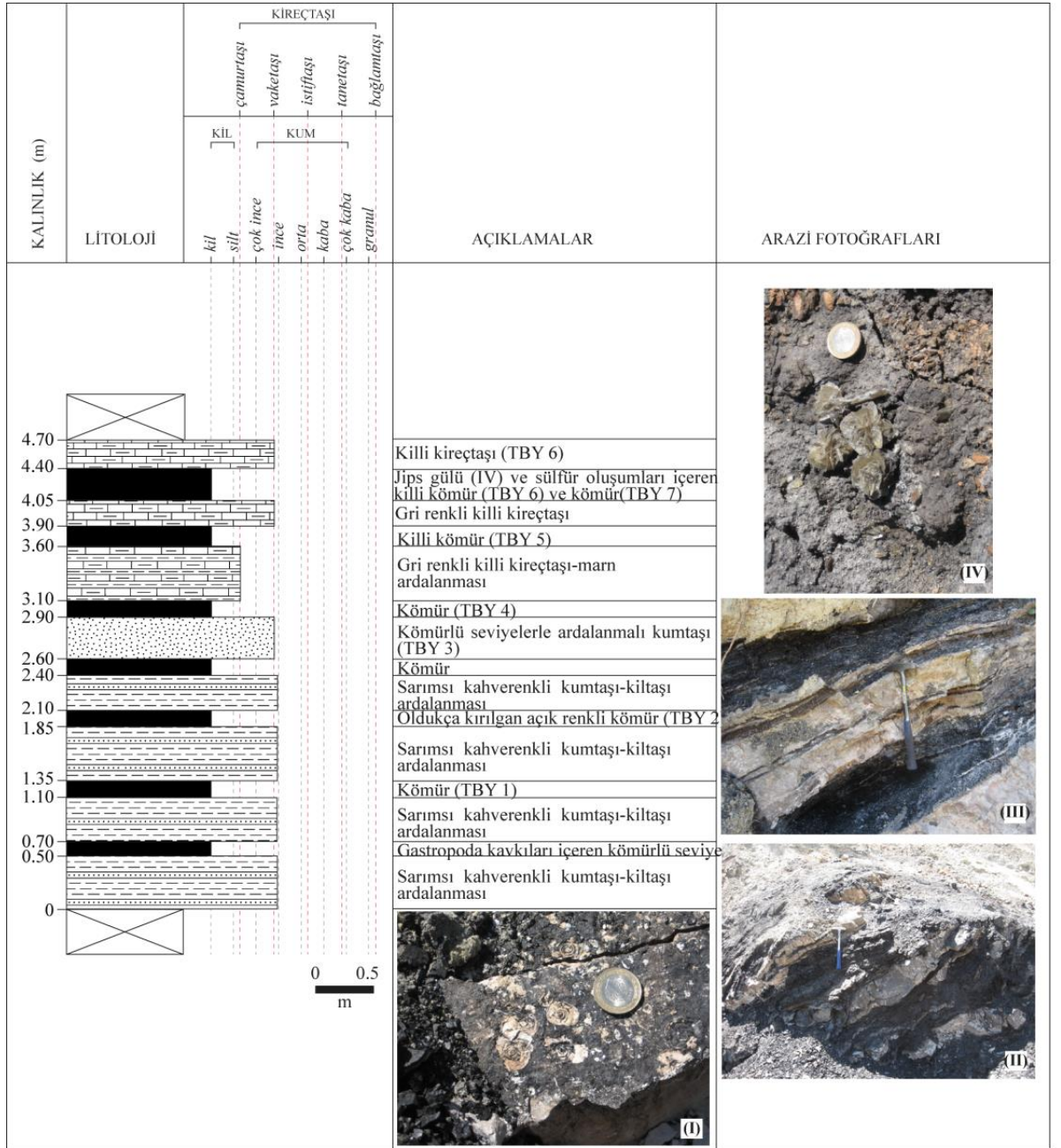
b) kömürleşme sırasında, kömür tarafından üretilen akışkanların basıncı.

Bunlar, bir kısmı kömürün mikro gözenekleri içinde hapsedilen CH_4 , H_2O , CO_2 ve az miktardaki sıvı hidrokarbonların oluşturduğu basınçtır,

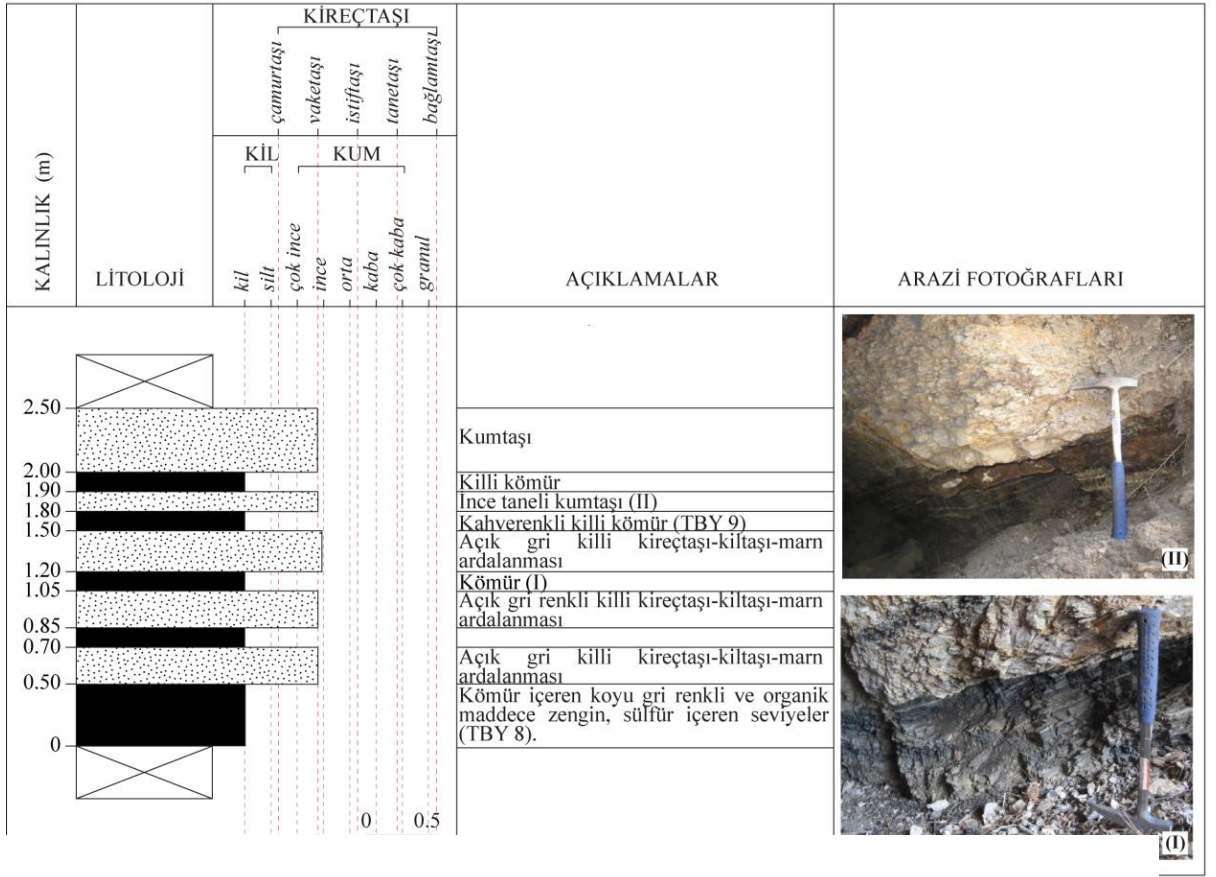
c) kömür üzerindeki litostatik basıncın herhangi bir nedenle yok olması ve

d) tektonizma. Linyit ve alt bitümlü kömürlerde bulunan klitler henüz

oluşum aşamasındadır (Ünalın 2010).



Şekil 3. 3: Kömürlü seviyelerden alınan ölçülü stratigrafik kesit (35S 0661350, 4207587).



Şekil 3. 4: Kömürlü seviyelerden alınan ölçülü stratigrafik kesit (35S 0661402, 4207707).

4. ORGANİK JEOKİMYA

Kömürler ve kömürsü şeyller hümik ve sapropelik tipler olmak üzere iki alt gruba ayrılabilir. Hümik tip, çoğunlukla vitrinitik maseraller içerir ve petrol oluşturma potansiyeli düşüktür. Sapropelik kömürler, petrol oluşturmaya eğilimli kaynak kayalarda yeterli miktarda liptinit maserali içerir (Gavin 1924; Yen ve Chilingarian 1976; Nadkarni 1983; Leventhal 1998; Stow ve diğ. 2001; Dyni 2003).

Bitüm, sedimanter kayaç içerisinde bulunan organik karbonun miligram olarak ürettiği sıvı hidrokarbon veya sedimanter kayaç içerisinde organik çözücülerde ve asitlerde eriyip çözülebilen organik materyaldir. Rock Eval analizinden elde edilen S₁ pikinin kayaç içindeki bitümü temsil ettiği kabul edilmektedir.

Kerojen sedimanter kayaçlar içerisinde bulunan organik çözücülerde çözülemeyen organik materyal olarak tanımlanır. Organik çözücülerle kayaçtan ekstrakt yapılan organik materyal bitüm olarak adlandırılmaktadır. Kerojen ve bitüm bir arada kayaçtaki toplam organik karbonu oluştururlar (Waples 1997). Rock Eval analizinden elde edilen S₂ piki kayaç içerisinde bulunan kerojenin gaz ve petrol potansiyelini belirlenmesi açısından önemlidir.

4.1 Organik Jeokimyasal İncelemeler

Organik jeokimyasal incelemelerin ışığı altında hidrokarbon kaynak kayası hakkında bilgilere ulaşırız. Hidrokarbon türeten veya türetme kapasitesi olan bütün sedimanter kayalar kaynak kaya olarak düşünülebilir (Tissot ve Welte 1984; Peters ve Cassa 1994; Hunt 1996). Kömür, petrol ve doğal gaz açısından önemli bir kaynak kayadır (Hunt 1991; Petersen 2006; Davis ve diğ. 2007). Organik jeokimyasal incelemeler ile kömürlerin ya da diğer sedimanter kayaların hidrokarbon potansiyelleri hakkında kesin bilgilere ulaşırız. Kaynak kayanın bünyesindeki organik maddenin ısı etkisi ile kimyasal yapısının değişmesi sonucunda sıvı hidrokarbon (petrol) veya gaz hidrokarbonlar (doğalgaz) meydana gelir. Bu nedenle

bir kayacın kaynak kaya olabilmesi için, kayalar içindeki katı organik madde ile ilgili başlıca üç şartın sağlanması gerekmektedir. Bunlar:

- Yeterli organik madde
- Uygun tipte organik madde
- Organik maddenin yeterli olgunluğa ulaşması

Kaynak kaya araştırmalarını sürdürebilmek için çeşitli jeokimyasal analizler belirli bir sıra takip edilerek yapılır. Bu sıralamaya göre ilk önce uygulanan analiz, kayadaki organik madde miktarını belirlemek amacıyla TOC/piroliz analizidir. Kayacımız yeteri kadar organik madde içeriyorsa ki, bu değer şeyller için en az % 0.5, karbonatlı kayalar için % 0.3' tür (Tissot ve Welte 1984), diğer analiz teknikleri uygulanır. Kaya içerisindeki serbest halde bulunan hidrokarbonları almak amacıyla, öğütölerek toz haline getirilen kayadan özütlenen organik madde (bitüm) elde edilir ve ilerleyen aşamada petrol ve bitüm analizlerine geçilir. Kayaç içerisinde hala parçalanmamış halde katı organik madde vardır. Bu organik madde kerojen olarak adlandırılır. Kerojen; hiçbir asit, baz ve organik çözücüde çözünmeyen, sedimanter kayalarda saçılmış halde bulunan, yüksek moleküler ağırlıklı bir makro moleküldür ve gömölme derinliğinin artmasıyla birlikte yüksek sıcaklıklarda ve indirgen koşullar altında kerojen ısıl parçalanmaya uğrar (Hunt 1996). Yeryüzündeki sedimanter havzalarda petrol ve gaz aramalarında bu verilere ulaşmak için kullanılan en yaygın metod TOC/piroliz analiz metodudur. Piroliz metodu, eşit ısıda olmayan koşullar altında, açık bir piroliz sisteminde örneklerin ısıtılmasıyla sedimanter kayaların petrol potansiyelini tahmin etme sistemine dayanır.

5. YÖNTEM

Bu çalışmanın konusunu oluşturan organik maddece zengin sedimanların ve kömürlerin organik madde tipi, organik madde miktarı, olgunluğu gibi organik jeokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve hidrokarbon türüm potansiyellerinin belirlenmesi amacıyla arazi, laboratuvar ve büro çalışmaları yapılmıştır.

5.1 Arazi Çalışmaları

Çalışma konusunu oluşturan kömürlerin bulunduğu lokasyonlarda 2018 yılı yaz ayları içerisinde arazi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar Denizli ili Buldan ilçesindeki organik maddece zengin sedimanlar ve kömürler üzerinde yoğunlaşmıştır. İnceleme alanında sistematik örnek alımı gerçekleştirilmiş ve ayrıntılı olarak litoloji tanımlamaları yapılmıştır. Çalışma alanında yüzlek veren organik maddece zengin kömürlerin jeolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla ölçülü stratigrafik kesit alınmıştır. İnceleme alanından sistematik olarak alınan 9 adet örneğin ayrıntılı olarak litoloji tanımlamaları yapılmış ve örnekler fotoğraflanmıştır.

5.2 Laboratuvar Çalışmaları

Çalışma alanından sistematik olarak alınan organik maddece zengin kömür örnekleri Pamukkale Üniversitesi Müh. Fak. Jeoloji Mühendisliği Bölümü zemin mekaniği laboratuvarında etüvde kurutulup, ince kesit laboratuvarında öğütülüp toz haline getirilerek toplam organik karbon (TOC), piroliz analizi, gaz kromatografi analizi (GC), gaz kromatografi-kütle spektroskopisi (GC-MS) analizleri ve izotop analizi (¹³C) için istenilen miktarda ayrı ayrı poşetlenip analize gönderilmek üzere hazır hale getirilmiştir.

5.2.1 Piroliz analizleri

Çalışma alanından toplanan, organik madde (OM) yönünden zengin olduğu düşünülen dokuz adet kömür örneğinin organik madde türünü, toplam organik madde miktarını, kaynak kayanın geçirmiş olduğu ısasal olgunluğunu belirlemek, kömür örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin (doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resen + asfantenler) genel olarak dağılımlarını görmek ve hidrokarbonların moleküler bazda (n-alkanlar, isoprenoidler, doymuş ve aromatik biyomarkerlar) bileşimini belirlemek, ayrıca alınan örneklerin hidrokarbon potansiyelini ve organik madde miktarına göre petrol potansiyelini belirlemek amacıyla organik jeokimyasal analizler (Piroliz/ TOC, GC ve GCMS) yapılmıştır.

Toplam Organik Karbon (TOC, %) ve piroliz analizleri Applied Petroleum Technology AS (Norveç)' de gerçekleştirilmiştir. TOC ölçümü için LecoCS-632 cihazı kullanılmıştır. Kömür örneklerinden karbonatın uzaklaştırılması için, öğütülmüş haldeki örneğe sulandırılmış Hidroklorik asit (HCl) ilave edilir. Daha sonra örnek Leco fırını içerisine konur ve örnekteki karbon miktarı IR-dedektör tarafından karbon dioksit olarak ölçülür. Piroliz analizi için HAWK cihazı kullanılmıştır. Toplam dokuz adet örnek için Jet-Rock 1 çalıştırılmış ve ölçümler NIGOGA standartlarına göre kontrol edilmiştir.

Toplam Organik Karbon (TOC, %) analizi, kömür örnekleri içerisindeki toplam organik karbon miktarının belirlendiği analiz yöntemidir.

Toplam organik karbon miktarı (TOC, %), kayaç içindeki kerojenin karbon miktarı ile kayaç içindeki kerojenden türeyerek kayaç dışına atılamamış hidrokarbonlara ait karbonların yüzde ağırlık cinsinden değerini ifade eder (Hunt 1995).

Piroliz analizi, kerojenin tipinin ve olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi için kullanılan bir analiz yöntemidir. Kerojen organik çözücülerle çözündürülemediğinden ısasal olarak parçalanmakta ve bu parçalanma olayına da kerojen denilmektedir.

Bir kayanın TOC içeriği, kerojen (katı organik madde) ve bitümün (sıvı hidrokarbonlar) toplamından oluşmaktadır (Peters ve Cassa 1994). TOC miktarı, organik madde tipi ve olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi için piroliz analiz tekniği kullanılarak tespit edilmektedir. Piroliz cihazında toz haline getirilmiş örnekler inert atmosfer altında dereceli olarak ısıtılır. Bu ısı kayaç içinde daha önce türetilmiş olan, serbest sıvı hidrokarbonları (bitüm) molekül ağırlıklarına göre sırayla buharlaştırır ve daha sonra herhangi bir organik çözücüde çözünemeyen, yüksek molekül ağırlıklı organik maddeden (kerojen) piroliz ürünlerini parçalar (Peters 1986). Analiz süresi 15 dakika ve soğutma işlemi 5 dakika sürmekte, tam döngü 20 dakikada gerçekleşmektedir (Espitalie ve diğ. 1977).

Organik maddenin içerdiği serbest hidrokarbonlar, petrol ve gaz 300 °C civarında buharlaşır. Bu ısısız buharlaşma 3 dakikalık bir periyot için bir pik verir ve bu pik S₁ (mg HC/g kaya) piki olarak adlandırılır. 300-600 °C arasında hem kayadaki kerojen parçalanır, hem de resin ve asfalten gibi ağır hidrokarbonlar ayrılırlar ve bu hidrokarbonlar S₂ (mg HC/g kaya) pikini oluşturur. S₂ piki kayaç örneğinin daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında türetebileceği hidrokarbon potansiyelini gösterir. Oksijen bileşikleri 300-390 °C arasında parçalanır, CO₂' i oluşturur ve S₃ piki (mg CO₂/g kaya) olarak kaydedilir. S₂ pikinin maksimum olduğu sıcaklık Tmax (°C) olarak ifade edilir (Şekil 5.1). Tmax kayaç örneğinin analiz altında değişen daha önceden geçirmiş olduğu ısısız olgunluğu ifade eder (Tissot ve Espitalie 1975). S₂ pikinin kaydedilmesinden sonra kalan organik karbon, 600 °C' deki oksijen atmosfer basıncındaki oksidasyonla ölçülür. CO₂ eldesi S₄ pikidir ve otomatik olarak kaydedilir. S₁/TOC değeri derinliğe bağlı olarak kullanılır. Kaynak kayanın petrol üretmeye başladığı sınırı gösterir. Çoğunlukla S₁/TOC > 0.1 olduğunda kaynak kaya petrol atmaya başlamıştır (Peters 1986; Bordenave 1993). Piroliz analizlerinden elde edilen, yukarıda bahsedilen bu piklerin yorumlanması, Hidrojen İndeks (HI), Oksijen İndeks (OI), Potansiyel Verim veya Jenetik Potansiyel (PY veya GP) ve Üretim İndeksi (PI) gibi parametreler kullanılarak yapılmaktadır.

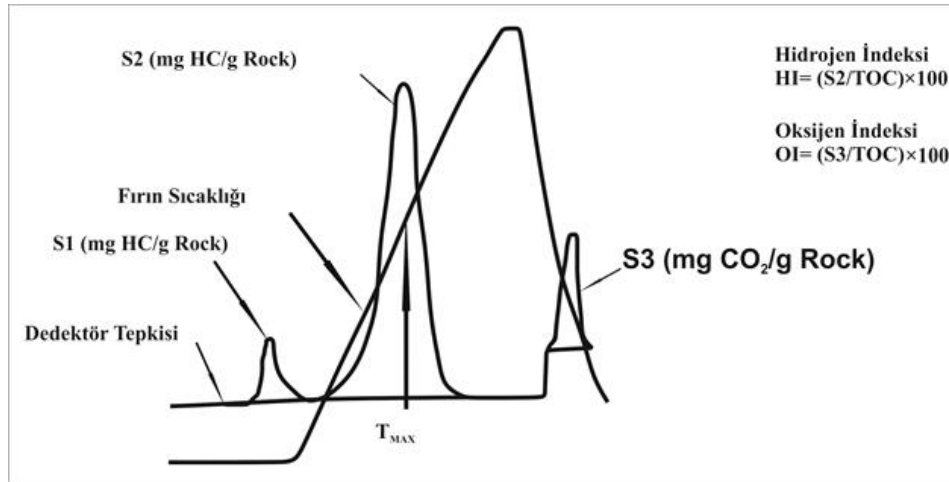
HI (mg HC/g TOC) değerleri, kayanın içindeki kerojenin hidrojen zenginliğini temsil eder. S₂ pikinin % ağırlık olarak kaydedilen organik karbon değerine oranı şeklinde ifade edilmektedir (S₂/ TOC x100). Genellikle 200 mg HC/g TOC' nin altındaki HI değerleri petrol türümüne uygun olmayan organik maddeye,

200-500 mg HC/g TOC arasındaki değerler petrol-gaz türetme özelliğine sahip organik maddeye, 500 mg HC/g TOC' nin üzerindeki değerler ise petrol türümüne uygun organik maddeye işaret etmektedir (Espitalie ve diğ. 1977; Peters, 1986).

OI (mg CO₂/g kaya), kayanın içindeki kerojenin oksijence zenginliğini temsil eder. S₃ hidrokarbonları pik değerinin, örneğin TOC miktarına oranının % olarak ifadesidir (S₃/ TOC x100).

PY veya GP, S₁+S₂ piklerinin ppm (veya mg HC/g kaya) cinsinden ifadesidir. Esas olarak kayanın petrol türüm potansiyelini gösterir.

Üretim indeksi (PI, S₁/S₁+S₂) kayanın içinde hazır halde bulunan sıvı hidrokarbon oranını göstermektedir. Gömülmeye dayalı ısısız evrim sırasında, olgunlaşma öncesindeki toplam hidrokarbon potansiyelinin (S₁+S₂) ne kadarının henüz kayaktan atılmamış serbest hidrokarbonlara (S₁) dönüşmüş olabileceğinin göstergesidir (Espitalie 1982). PI değeri kaynak kayanın olgunlaşması ile birlikte artmaktadır.



Şekil 5. 1: Rock-Eval piroliz analizi esnasında elde edilen pikler ve Tmax (Peters 1986).

5.2.2 Gaz Kromatografi Analizi (GC)

Gaz kromatografi (GC) analizleri için AHP7890 A cihazı kullanılmıştır. Kolon olarak, CP-Sil-5 CB-MS kullanılmış olup, kolon uzunluğu 30 m, film

kalınlığı 0.25 µm' dir. C20D42 iç standartları kullanılmıştır. GC analizleri esnasında 50°C (1 min) - 4°C/min - 320°C (25 min) sıcaklık programı uygulanmıştır.

Buldan (Denizli) çalışma alanından alınan üç adet kömür örneğine gaz kromatografi (GC) analizi gerçekleştirilmiştir. Öğütülerek toz haline getirilen kömür örnekleri tartılarak, özel ekstraksiyon krozelerine konularak krozeler soksolet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilir. Diklorometan çözücüsü yardımıyla belirli bir ekstraksiyon zamanı süresince örnek içerisindeki bitümler çözücü içerisinde toplanır. Daha sonra çözücü azot gazı ile uçurularak, kayaktan özütlenen bitüm elde edilir. Özütleme analizi kaya içerisindeki serbest hidrokarbonları almak amacıyla kullanılır (Koralay ve Sarı 2007). GC analizi sonucunda elde edilen kromatogramlardaki moleküllerin pik boylarına ve konsantrasyonlarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanabilmektedir.

Gaz kromatografi (GC) analizi petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımlarını görmek amacıyla yapılmaktadır.

Gaz kromatogramları organik madde tipi, kaynak kaya litolojisi ve çökeltme ortamları hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Gaz kromatografi (GC) tekniği ile petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları belirlenir.

Gaz kromatografi (GC) analizi sonucunda elde edilen Pristan (Pr)/ Fitan (Ph), Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈, izoprenoid/n-alkan oranlarından, karbon tercih indeksi (CPI) ve n-alkan dağılımlarından yararlanılarak çeşitli yorumlar yapılabilmektedir.

5.2.3 Gaz kromatografi-Kütle Spektrometresi (GCMS)

Doymuş fraksiyonun gaz kromatografi-kütle spektroskopisi (GC-MS) analizleri için, yüksek çözünürlüklü Thermo Scientific DFS cihazı kullanılmıştır. Cihaz 3000 çözünürlüğe ayarlanmıştır. Veriler, Selected Ion Recording (SIR) modunda elde edilir. 60 m CP-Sil-5 CB-MS kolon kullanılmış olup, film kalınlığı 0.25 µm' dir. Doymuş hidrokarbon bileşiklerinin nicel sonuçları için gerekli olan, D4-27αR iç

standartı kullanılmıştır. GC-MS analizleri esnasında, 50°C (1 min) - 20°C/min -120 °C - 2°C/min - 320°C (20 min) sıcaklık programı uygulanmıştır.

Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi organik maddenin olgunlaşma düzeyini belirleme çalışmalarına veri üretmektedir. Moleküler bazda elde edilen veriler güvenilir sonuçlar vermektedir. Elde edilen veriler doğrultusunda kömürlerin olgunlaşmaları ve çökeltme ortamları hakkında çeşitli yorumlar yapılabilmektedir.

5.2.4 Duraylı izotop analizleri (¹³C)

Toplam iki adet kömür örneğinin ¹³C izotop içerikleri İngiltere'deki Iso-Analytical Limited laboratuvarında sürekli akış-izotop oranı kütle spektrometresi (EA-IRMS, Elemental Analyser - Isotope Ratio Mass Spectrometry) kullanılarak ölçülmüştür. Toz halindeki örnekler temiz Exetainer™ tüplerine konulmuş, örneklerin sahip olduğu doğal nemin giderilmesi için ilgili analiz süreçleri işletilerek duraylı izotop bileşimleri belirlenmiştir. Duraylı izotop analizlerinin doğruluğunu kontrol etmek amacıyla ¹³C izotop analizleri için IA-R001 (wheat flour, δ¹³C V-PDB = of -26.43 ‰) referans materyalleri kullanılmıştır.

Karbon izotop analizleri, örnek veya referans materyal içeren gümüş kapsüller Europa Scientific element analiz cihazındaki otomatik örnekleyici içerisine yerleştirilir. 1000°C'ye ayarlanan fırın içerisine örnekler bırakılır ve oksijence zengin bir ortamda yanma sağlanır. Örneklerin bulunduğu bölgede sıcaklık yaklaşık olarak 1700°C'ye kadar yükseltilir. Yanma sonucu oluşan gazlar helyum gazı akışıyla birlikte sürüklenir. Sülfür ve halitler ortamdan uzaklaştırılır. N₂, NO_x, H₂O, O₂ ve CO₂ gibi elde edilen gazlar, 600 °C'de saf bakır telin yanmasıyla birlikte ortamdan uzaklaşır. Bu basamakta O₂ ortamdan uzaklaşır ve NO_x gaz türleri N₂' ye dönüşür. Magnezyum perklorat suyu ortamdan uzaklaştırır.

Duraylı izotop analizleri, çökeltme ortamındaki paleo vejetasyonun belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

5.2.5 Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektrokopisi (SEM/EDS) Analizleri

Taramalı Elektron Mikroskobu/Enerji Dağılım Spektrokopisi (SEM/EDS) analizleri ile örneklerin içerdiği sülfid mineralleri belirlenmiş ve mikrofotografı çekilmiştir. SEM-EDS çalışmalarına başlamadan önce iki adet kömür parça örneğinin (~15 g) yüzeyinde numuneye ait olmayan, toz, kir vs kalmaması için basınçlı hava ile temizlenmiş, doğal olarak kuruması için desikatörde bekletilmiştir. Temizlenen ve kuruyan örnekler ince ve iletken bir tabaka ile (altın kaplama) kaplanarak görüntülemeye hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan örneklerin SEM fotoğraf çekimi ve EDS analizleri Pamukkale Üniversitesi (Denizli) İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir. Markası ZEISS SUPRA 40VP olan, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)' nda görüntüler alınmıştır. Örnekler Quorum Q150R ES Altın kaplama cihazında kaplanarak çekime hazır hale getirilmiştir.

SEM analizi ile kömürlerin içermiş olduğu minerallerin mikromorfolojik ve mikrokimyasal özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

5.2.6 Organik Petrografik İncelemeler

Organik petrografik analizleri ICCP sertifikasına sahip COAL & ORGANIC PETROLOGY SERVICES PTY LTD (Avustralya) laboratuvarında yapılmıştır. Organik petrografi çalışmaları için parlak kesitler hazırlanarak ana maseral, alt maseral grupları hüminit/vitrinit yansıtması ölçümü (Ro, %) mikrofotograf çekimleri gerçekleştirilmiştir. Dört adet kömür örneğinde maseral tayini ve hüminit/vitrinit reflektans ölçümü gerçekleştirilmiştir. Örnek hazırlama prosedürü ve kömür maserallerinin tanımlanması Sykorova ve diğ. (2005)' e uygun olarak yapılmıştır.

5.3 Büro Çalışmaları

Büro çalışmaları, arazi ve laboratuvarlardan elde edilen verilerin değerlendirilmesini ve yorumlanmasını kapsamaktadır. Bu aşamada analizlerden elde

edilen veriler tablo ve grafiklere aktarılmıştır. Ulusal ve uluslararası literatürün taranması, jeolojik harita ve ölçülü stratigrafik kesitin revize edilmesi ve tez yazımı büro çalışmaları kapsamında gerçekleştirilmiştir.

6. BULGULAR

6.1 Buldan Kömürlerine Ait TOC ve Piroliz Analizleri

Tez kapsamında incelenecek olan Bostanyeri lokalitesinden alınan dokuz kömür örneğinin Rock-Eval piroliz analizi ile elde edilen TOC/ S₁, S₂, S₃, Tmax, Hidrojen İndeksi (HI), Oksijen İndeksi (OI),  retim İndeksi (PI), Potansiyel Verim (PY) sonuçları Tablo 6.1' de verilmiştir.

Tablo 6. 1: İncelenen örneklerin TOC ve piroliz analiz sonuçları

Lokalite/GPS	Örnek No	TOC (%)	S1	S2	S3	Tmax (%)	PY	PI	HI	OI	S2/S3	S1/TOC
Bostanyeri 1 35S 0661350 4207587 1008 m	TBY 1	47,4	3,16	142,45	3,68	406	145,61	0,02	301	8	38,71	0,07
	TBY 2	46,7	2,93	109,8	3,89	403	112,73	0,03	235	8	28,23	0,06
	TBY 3	3,06	0,22	5,98	0,78	425	6,2	0,04	195	25	7,67	0,07
	TBY 4	42,7	1,72	19,31	15,58	427	21,03	0,08	45	36	1,24	0,04
	TBY 5	30,8	0,66	10,19	21,9	434	10,85	0,06	33	71	0,47	0,02
	TBY 6	33,5	1,64	18,64	22,22	434	20,28	0,08	56	66	0,84	0,05
	TBY 7	50,8	2,54	44,13	21,11	410	46,67	0,05	87	42	2,09	0,05
Bostanyeri 2 35 S 0661402 4207707 1102 m	TBY 8	45,2	0,65	17,23	17,5	438	17,88	0,04	38	39	0,98	0,01
	TBY 9	24,8	0,27	10,67	12,72	439	10,94	0,02	43	51	0,84	0,01

S₁, S₂: mg HC/g kaya, S₃: mg CO₂/g kaya, PY(S₁+S₂): mg HC/g kaya, PI: (S₁/(S₁+S₂)), HI(S₂/TOC): mg HC/g TOC, OI(S₃/TOC): mg CO₂/g TOC

6.2 Organik Madde Miktarı (% TOC) İncelemeleri

Toplam Organik Karbon (TOC, %), bir kaya örneğindeki organik maddenin miktarını tanımlar. Sarı ve diğ. (2016), toplam organik karbon (TOC %) kaynak kayada bulunan kerojen ve bitüm miktarlarının göstergesi olduğunu ifade eder. Tissot ve Welte (1994)' e göre bir kayanın hidrokarbon (petrol veya gaz) kaynak kayası olabilmesi için içermesi gereken en az TOC miktarı şeyller için % 0.5, karbonatlı kayalar için % 0.3'tür. Kömürler tipik olarak, C, H, N, O, P ve S elementleri de dahil olmak üzere ağırlık olarak % 50' den fazla organik maddeye sahiptir (Hunt 1996). Ancak düşük ranklı kömürlerde TOC içeriği ağırlık olarak % 20' ye kadar düşebilmektedir (Stanley ve diğ. 2014). Hidrokarbon kaynak kayaları organik karbon yüzdelerine göre Tablo 6.2' deki gibi farklı araştırmacılar tarafından sınıflandırılmıştır.

Tablo 6. 2: Tissot ve Welte (1984), Jarvie (1991) ve Peters ve Cassa (1994)'e göre kaynak kaya potansiyelini belirlemede kullanılan jeokimyasal parametreler.

Tissot ve Welte (1984)		Jarvie (1991)		Peters ve Cassa (1994)	
TOC(%)	Kaynak Kaya Kalitesi	TOC(%)	Kaynak Kaya Kalitesi	TOC(%)	Kaynak Kaya Kalitesi
0.1-0.5	Zayıf	0-0.5	Yetersiz	0-0.5	Zayıf
0.5-1	Orta	0.5-1	Orta	0.5-1	Orta
1-2	İyi	>1	Yeterli	1-2	İyi
2-10	Zengin			2-4	Çok iyi
				>4	Mükemmel

Kızılburun Formasyonuna ait toplam 9 adet kömür ve killi kömür örneğinde piroliliz analizinden elde edilen Toplam Organik Karbon (TOC, %) değerleri bir adet örnekte % 3.06 olmak üzere % 24.8 ile % 50.8 arasında (ortalama 36.11) değişmektedir (Tablo 6.3). Bu değerler inceleme alanındaki kömür ve killi kömürlerin, Peters ve Cassa (1994)'e göre çok iyi-mükemmel, Jarvie (1991)'e göre yeterli, Tissot ve Welte (1984)'e göre ise zengin derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 6. 3: İnceleme alanı kömür örneklerinde belirlenen TOC miktarı ve kaynak kaya potansiyelleri.

Örnek No	TOC (%)	Tissot ve Welte (1984)	Jarvie (1991)	Peters ve Cassa (1994)
TBY 1	47,4	Zengin	Yeterli	Mükemmel
YBY 2	46,7	Zengin	Yeterli	Mükemmel
TBY 3	3,06	Zengin	Yeterli	Çok iyi
TBY 4	42,7	Zengin	Yeterli	Mükemmel
TBY 5	30,8	Zengin	Yeterli	Mükemmel
TBY 6	33,5	Zengin	Yeterli	Mükemmel
TBY 7	50,8	Zengin	Yeterli	Mükemmel
TBY 8	45,2	Zengin	Yeterli	Mükemmel
TBY 9	24,8	Zengin	Yeterli	Mükemmel

TOC, S_1 ve S_2 değerleri genellikle kömürlerde, çamurtaşı veya şeyl kaynak kayalarından daha yüksektir (Peters 1986). TOC miktarı kömürlerde % 2.00 ile % 66.00 arasında değişebilirken, çamurtaşı ve şeyllerde % 0.5 ile % 26.45 aralığında değişebilmektedir (Stanley ve diğ. 1990). Ancak bu çalışmada da olduğu gibi kömürlerdeki TOC miktarları her zaman çok yüksek olmayabilir. Kömür ve şeyl mostralarında TOC miktarı günlenme nedeniyle önemli miktarlarda düşüş gösterebilmektedir (Stanley ve diğ. 1990).

Tablo 6. 4: Peters (1986)'a göre kaynak kayaların hidrokarbon potansiyelini belirlemede kullanılan TOC (%) miktarları ve S_1 , S_2 hidrokarbon değerleri.

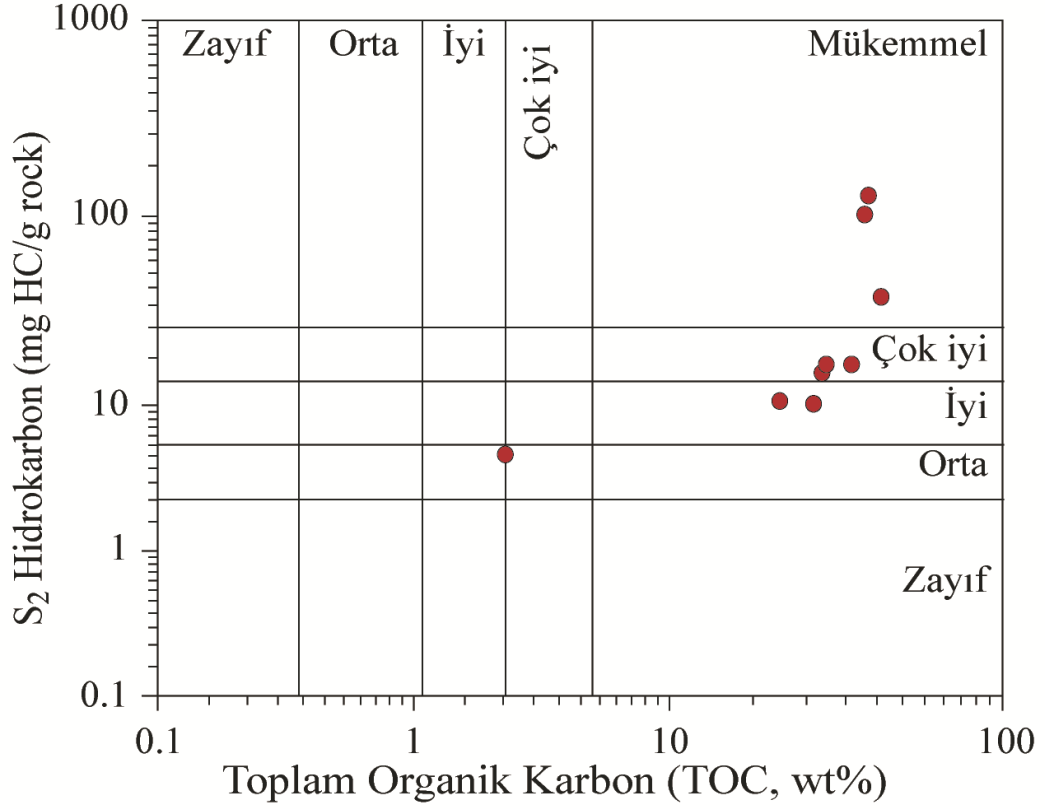
Kaynak Kaya Potansiyeli	Organik Madde		
	TOC (%)	Rock Eval Piroliz	
		S_1 (mg HC/g kaya)	S_2 (mg HC/g kaya)
Zayıf	0-0.5	0-0.5	0-2.5
Orta	0.5-1.0	0.5-1.0	2.5-5.0
İyi	1.0-2.0	1.0-2.0	5.0-10.0
Çok iyi	>2.0	>2	>10

İncelenen örneklerin S_1 değerleri 0.22 ile 3.16 mg HC/g kaya arasında olup (ortalama 1.53 mg HC/g kaya), Peters (1986)'ya göre örnekler zayıftan çok iyi dereceye kadar değişen aralıkta kaynak kaya potansiyeline sahiptir.

İncelenen örneklerin S_2 değerleri 5.98 ile 142.45 mg HC/gr kaya arasında olup (ortalama 42.04 mg HC/ g), Peters (1986)'ya göre örnekler iyiden mükemmel dereceye kadar değişen aralıkta kaynak kaya potansiyeline sahiptir.

S_1/TOC değeri kaynak kayanın hidrokarbon türetmeye başladığı sınırı gösterir ve $S_1/TOC > 0.1$ olduğunda kaynak kaya hidrokarbon atmaya başlamıştır (Peters 1986, Bordenave 1993). İncelenen örneklerin S_1/TOC oranları 0.01 ile 0.07 arasında (ortalama 0.04) değişmektedir (bkz. Tablo 6.1). Bu durumda Buldan kömürlerinin henüz yeterince olgun olmadığını ve petrol üretmediğini söyleyebiliriz. S_2' ye karşı TOC diyagramı kaynak kayaların hidrokarbon türetme potansiyelini belirlemede kullanılmakta olup, yapılan değerlendirmelerle uyumludur.

S_2 -TOC diyagramına göre Langford ve Blanc-Valleron (1990); Peters (1986), bir örnek dışında Buldan kömürleri iyi dereceden mükemmel dereceye kadar değişen aralıkta kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.1).



Şekil 6.1: S₂'ye karşı TOC (%) diyagramında çalışılan örneklerin kaynak kaya değerlendirilmesi(Langford ve Blanc-Valleron 1990; Peters 1986).

6.3 Organik Madde Tipi İncelemeleri

Organik madde bakımından zengin kayalarda üretilebilecek hidrokarbonların petrol ve/veya gaz olması organik maddenin tipi ve kimyasal bileşimiyle ilgilidir (Koralay ve Sarı 2007). Sedimanlar içinde bulunan organik maddeler karasal ve denizel kaynaklıdır. Denizel organik maddeler anaerobik ortamda bir dizi kimyasal, biyokimyasal, fizikokimyasal değişimlere uğrayarak petrole dönüşürler. Karasal organik maddeler ise genellikle gaz üretirler.

Kerojenler Karbon(C), Hidrojen (H) ve Oksijen (O) içeriklerine göre dört tipte sınıflandırılmıştır:

Tip I kerojen: Algal organik maddeyi temsil etmektedirler. Kimyasal yapılarında özellikle alifatik zincirleri içermektedirler. Görsel ya da denizel kökenli basit yapılu planktonik alglerden meydana gelmişlerdir. Yüksek H/C (>1.5) ve düşük

O/C (<0.1) oranına sahip olan kerojeni göstermektedirler. Bu tip kerojen çok fazla lipit meteryali içerir ve petrol oluşturma potansiyeli yüksektir (Tissot ve Welte 1984).

Tip II kerojen: Bu tür kerojenler denizel ve karasal kökenli organik maddelerin birlikte bulunduğu ortamları temsil etmektedirler. Genellikle spor, polen, karasal bitki kütükülleri, yaprakların ve ağaçsal reçinelerin yağ ve mumsu bileşikleri, bitki tohumları ve bakteri kalıntılarında oluşmaktadır. Kimyasal yapılarındaki aromatik bileşikler Tip I kerojene göre fazladır, alifatik zincirler ise daha azdır. Moleküler yapısında H/C oranı Tip I kerojene göre düşük, O/C oranı yüksektir. Bu nedenle petrol oluşturma yetenekleri Tip I kerojene göre daha düşüktür (Tissot ve Welte 1984).

Tip III kerojen: Bu tip kerojenlerde organik madde karasal bitkilerden elde edilmektedir; karasal kökenli yüksek ağaçlar, bitkilerin gövde kısımları, yüksek bitkiler ve selülozlu organik maddeden oluşurlar. O/C oranı Tip I-Tip II kerojene göre daha yüksektir (Tissot ve Welte 1984).

Odunsu kerojenler algal kerojenlere göre daha çok oksijen içerirler. Çünkü bu tip kerojenler oksijence zengin olan selüloz ve ligninden meydana gelirler (Waples 1997).

Karasal bitkilerin yapısında bulunan aromatik bileşiklerin çok oluşu bu tip kerojenlerin petrol türetme potansiyellerini kısıtlamakta gaz üretimini arttırmaktadır.

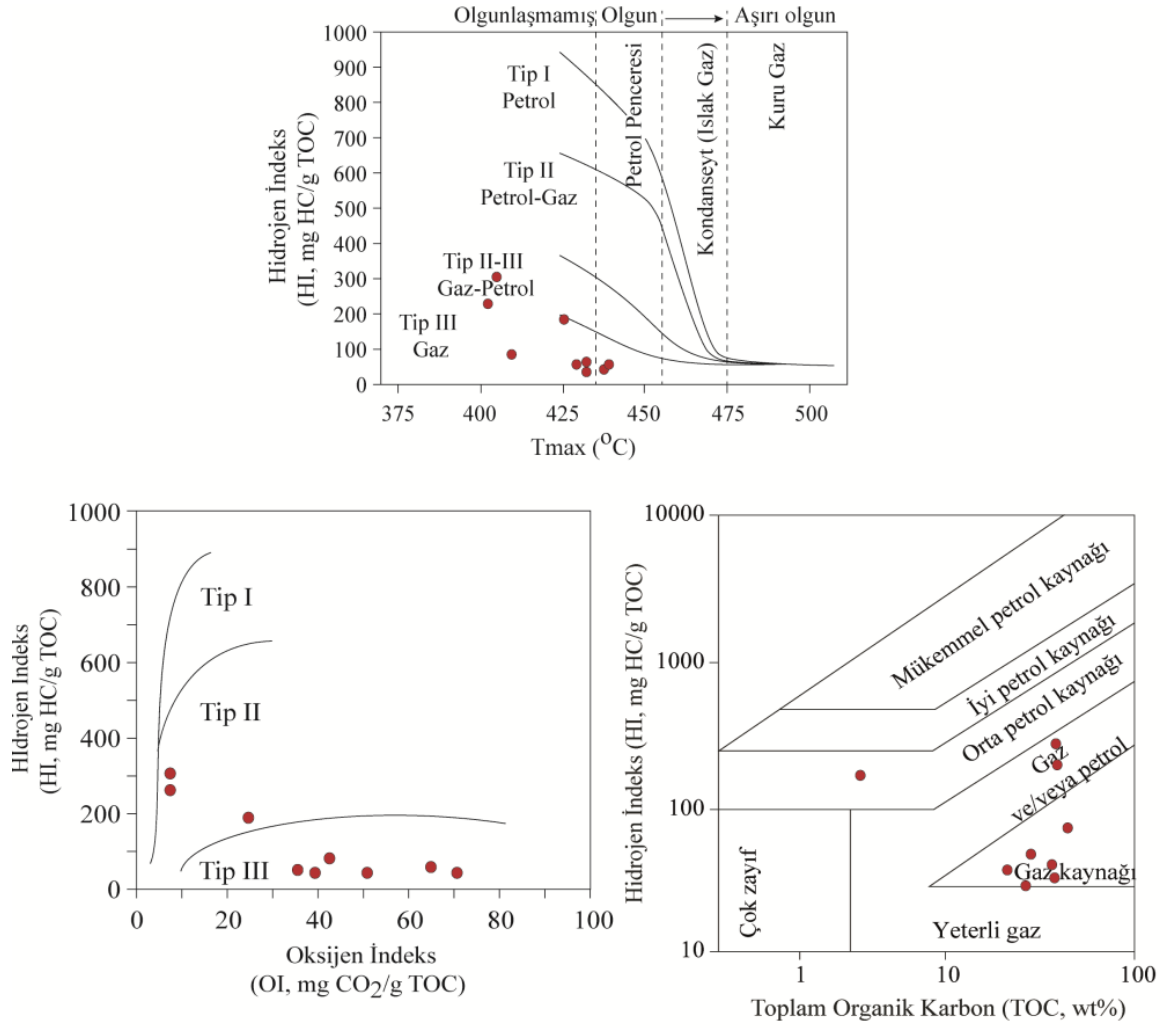
Tip IV kerojen: Petrol türetme potansiyelleri yoktur. Az miktarda gaz türetebilirler.

Organik maddenin türeteceği hidrokarbonun tipi (petrol ve/veya gaz) TOC ve piroliz analizlerinden elde edilen HI ve S₂/S₃ oranından da belirlenebilmektedir (Peters 1986; Peters ve Cassa 1994). HI değerleri kayanın içindeki kerojenin hidrojen zenginliğini temsil etmektedir. Kerojendeki nispeten yüksek hidrojen içeriği, genellikle daha yüksek petrol oluşum potansiyelini gösterir. HI sınır değerlerine göre kerojen tipleri Tablo 6.5' te verilmiştir.

Tablo 6. 5: HI sınır değerlerine göre kerojen tipleri (¹Peters 1986; ²Peters ve Cassa 1994).

Hidrokarbon Tipi ¹	HI (mg HC/g TOC) ¹	S ₂ /S ₃ ¹	Kerojen Tipi ve Üreteceği Hidrokarbon ²	HI (mg HC/g TOC) ²
Gaz	0-150	0-3	Tip IV, sınırlı gaz	<50
Gaz ve Petrol	150-300	3-5	Tip III, gaz	50-200
Petrol	>300	>5	Tip II-Tip III, petrol- gaz karışık	200-300
			Tip II, petrol	300-600
			Tip I, petrol	>600

Tez konusunu oluşturan kömür örneklerinin HI değerleri ve S₂/S₃ oranları sırasıyla; 33 - 301 mg HC/g TOC ile 0.47 – 38.71 arasında (ortalama 114.78 mg HC/g TOC ve 9.01) olarak belirlenmiştir (bkz. Tablo 6.1). HI ve S₂/S₃ sınır değerlerine göre incelenen örneklerin kerojen tipleri ve üreteceği hidrokarbonları şöyle özetleyebiliriz; Peters ve Cassa (1994)' e göre örneklerin HI değerleri bir örnekte Tip II kerojen ve üreteceği hidrokarbon türü olarak petrol olmak üzere (TBY 1, 301 mg HC/g TOC), diğer örneklerde kerojen türü Tip III ve Tip IV kerojen ve üreteceği hidrokarbon türü olarak da gaz ve sınırlı gaza işaret etmektedir. Peters (1986)' ya göre ise Buldan kömürlerinin S₂/S₃ oranları petrol ve gaz türümüne işaret etmektedir (Tablo 6.5). Organik maddenin türünü ve kaynak kayanın hidrokarbon türüm potansiyelini belirlemek için piroliz analizlerinden elde ettiğimiz verilerden yararlanılmaktadır. HI-Tmax Mukhopadhyay ve diğ. (1995), HI-OI Peters (1986) ve HI-TOC Jackson ve diğ. (1985) grafikleri kullanıldığında, birçok örneğin piroliz verileriyle uyumlu olarak baskın şekilde gaz türüm potansiyeline sahip olan, Tip III kerojenden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 6.2).



Şekil 6. 2: (a) Buldan kömürlerinin kerojen tipleri ve ısıl olgunluk evrelerinin HI-Tmax diyagramındaki konumları (Mukhopadhyay ve diğ. 1995). (b) HI-OI diyagramında örneklerin kerojen tipleri (Peters 1986). (c) Kaynak kaya kalitesini belirlemeye yönelik örneklerin HI-TOC diyagramındaki konumları (Jackson ve diğ. 1985).

6.4 Organik madde olgunluğu incelemeleri

Bir kayacın daha önceden geçirmiş olduğu ısıl olgunluğu piroliz analizi esnasında elde ettiğimiz Tmax (°C) değerlerinden belirleyebiliriz. Tmax organik maddenin tipine bağlı olup, organik madde türüne göre petrolün oluştuğu Tmax sıcaklık aralıkları değişiklik gösterir. Espitalie ve diğ.(1985)'e göre Tmax sınır değerleri ve olgunlaşma derecesi sınıflaması aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 6.6).

Tablo 6. 6: Kerojen tiplerine göre değişiklik gösteren Tmax sınır değerleri (Espitalie ve diğ.1985).

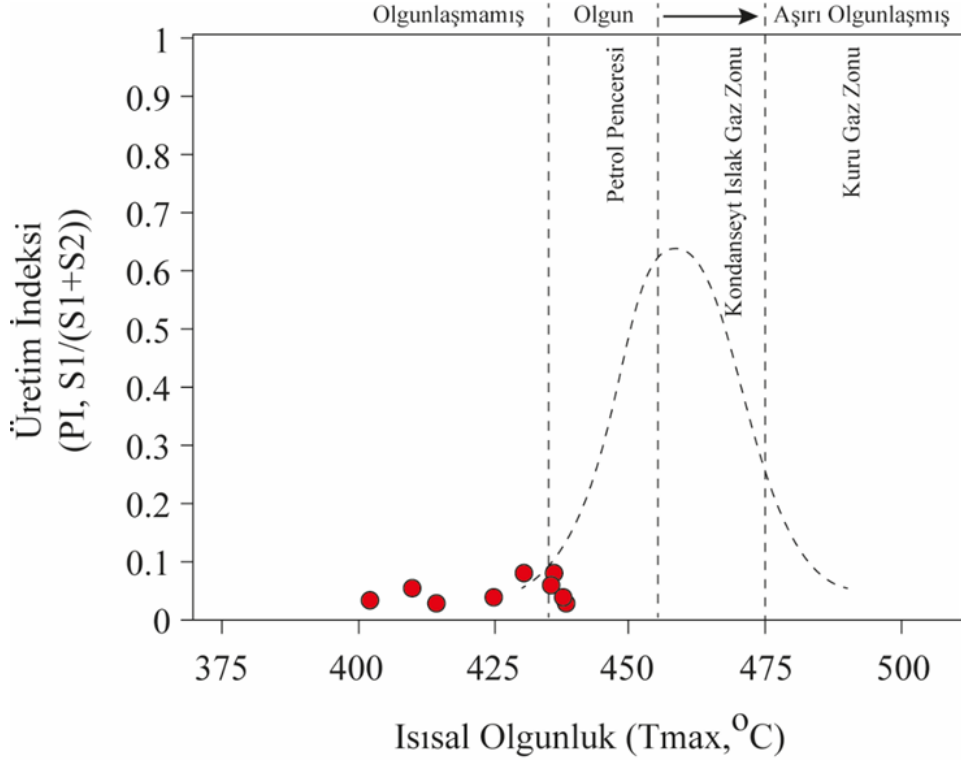
Tmax Sınır Değerleri			Olgunlaşma Derecesi
Tip I	Tip II	Tip III	
	< 425 °C	< 435 °C	Olgunlaşmamış-Erken olgun
440-448 °C	425-450 °C	435-465 °C	Petrol penceresi
	> 450 °C	> 465 °C	Gaz penceresi

Kızılburun Formasyonuna ait (Buldan/Denizli) toplam dokuz adet örneğin Tmax değerleri 403°C ile 439°C arasında (ortalama 424°C) değişmektedir (bkz. Tablo 6.1). Kömür örneklerinin büyük çoğunluğunun Tip III kerojenden oluştuğu göz önünde bulundurulduğunda Tmax değerlerine göre çalışılan örneklerin olgunlaşmamış – erken olgun aşamada olduğu söylenebilir (Tablo 6.6). Organik maddenin olgunluğu Rock Eval piroliz analizinden elde edilen üretim indeksi (PI) değeri ile de belirlenebilmektedir. Üretim indeksi değeri kayanın içinde hazır halde bulunan sıvı hidrokarbon oranını göstermektedir. Üretim indeksi değeri kayanın olgunlaşması ile birlikte artmaktadır. (Tablo 6.7).

Tablo 6. 7: Üretim İndeksi (PI) değerlerine göre olgunlaşma düzeyi (Peters ve Cassa 1994).

Olgunlaşma düzeyi	PI (S₁/S₁+S₂)
Olgun değil	< 0.1
Olgun	0.1-0.4
İleri olgun	> 0.4

Buldan kömürlerinin PI değerleri 0.02 ile 0.08 (ortalama 0.05) arasında değişmekte olup, 0.1 değerinden düşük PI değerleri olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmekle (Peters ve Cassa 1994, Tablo 6.7) birlikte, üretim indeksinin Tmax değerleriyle birlikte yorumlandığı diyagramdaki konumlarına göre olgunlaşmamış – erken olgun organik madde alanındadır (Şekil 6.3).



Şekil 6. 3: Buldan kömürlerinin PI-Tmax diyagramındaki konumları (Peters ve Cassa 1994).

6.5 Kömürlerin Moleküler Bileşim Özellikleri

Tez kapsamında Buldan (Denizli) civarından alınan kömürlerden üç adet örnekte gaz kromatografi (GC) ve gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. GC tekniği petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımlarını görmek amacıyla yapılır. Kromatogramlardaki pik dağılımlarına, pik boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanır. GC-MS analizinin kullanım amacı ise; organik maddenin olgunlaşma düzeyini belirleme çalışmalarına veri üretmektir. Moleküler bazda elde edilen veriler oldukça güvenilirdir. Kömürlerin moleküler bileşim özellikleri; n-alkanlar ve isoprenoidler ile hopanlar ve steranlar başlıkları altında incelenecektir. Elde edilen veriler olgunlaşma ve çökeltme ortamı açısından değerlendirilmiştir.

6.5.1 n-Alkanlar ve isoprenoidler

Gaz kromatogramları organik madde tipi, kaynak kaya litolojisi ve çökelme ortamları hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Gaz kromatografi (GC) tekniği ile petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları belirlenir. GC analizi sonucunda elde edilen kromatogramlardaki moleküllerin pik dağılımlarına ve konsantrasyonlarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanır. Gaz kromatogramlarında gözlenen nC₂₇, nC₂₉ ve nC₃₁ hidrokarbonlar karasal bitkilerden oluşurken, nC₁₅, nC₁₇ ve nC₁₉ hidrokarbonlar ise planktonlar tarafından oluşturulur. Gaz kromatogramlarında hâkim pikler n-alkanlardır. İncelenen örneklerdeki n-alkan ve isoprenoid dağılımlarını görmek amacıyla toplam üç adet örnekte GC analizi gerçekleştirilmiştir (Tablo 6.8). İncelenen örneklerden TBY 2' de; n-C₂₅, n-C₂₇, n-C₂₉ ve n-C₃₁ n-alkanlar, TBY 8' de; n-C₂₄, n-C₂₉ ve n-C₃₁ n-alkanlar ve TBY 6 nolu örnekte ise n-C₂₉, n-C₃₁ ve n-C₃₃ n-alkanlar baskındır (Şekil 6.4, 5 ve 6). İncelenen örneklerin hemen hemen hepsinde nC₂₇, nC₂₉ ve nC₃₁ uzun zincirli n-alkanların baskın oluşu yüksek karasal bitkilerin bolluğu ile açıklanabilmektedir (Hunt 1996). İsooprenoidlerden pristan (Pr) n-C₁₇ ile fitan (Ph) n-C₁₈ kromatogramlar üzerinde çift pikler olarak gözlenirler. Pristan ve fitanın her ikisi de fitolden türeler. Anoksik ortamlarda fitolden fitan, oksitleyici ortamlarda ise fitolden pristan oluşur. Pr/Ph oranı organik maddenin depolanma ortamının anoksik (Pr/Ph < 1) ya da oksik (Pr/Ph > 1) olduğunu gösterir ve kaynak kayanın olgunluğu ve çökelme ortamının redoks koşulları hakkında bilgi verir (Didyk ve diğ 1978; Tissot ve Welte 1984). TBY 2 ve TBY 6 nolu örneklerde Pr/Ph oranı > 1 olup, oksik ortama işaret ederken, TBY 8 nolu örnekte Pr/Ph oranı < 1 olup, anoksik ortama işaret etmektedir (Tablo 6.8). İncelenen örnekler Pr/nC₁₇ ve Ph/nC₁₈ parametrelerinin yer aldığı diyagrama yerleştirildiğinde örneklerin okside alana daha yakın olduğu görülmektedir (Şekil 6.7). nC₁₇/nC₃₁ n-Alkan oranından anlaşıldığı üzere (Tablo 6.8); nC₃₁ n-alkanların n-C₁₇ n-alkanlara göre daha baskın olması, organik maddenin karasal bitkilerden kaynaklandığına işaret etmektedir (Hunt 1996; Kroon ve Castle 2011).

Karasal kökenli organik materyal miktarını belirlemenin bir diğer yolu da mumsuluk derecesidir (degree of waxiness) ve $\Sigma(nC_{21}-nC_{31})/\Sigma(nC_{15}-nC_{20})$ oranı ile hesaplanır. Çalışılan örneklerde oldukça yüksek mumsuluk derecesi değerleri elde

edilmiş olup, TBY 2, TBY 6 ve TBY 8 nolu örneklerde sırasıyla; 22.44, 18.25 ve 4.87 olarak hesaplanmıştır (Tablo 6.8). Bu değerler yüksek moleküler ağırlıklı n-alkanların miktarına bağlı olarak karasal bitki girdisine işaret etmektedir (Hedberg 1968; Connan ve Cassou 1980).

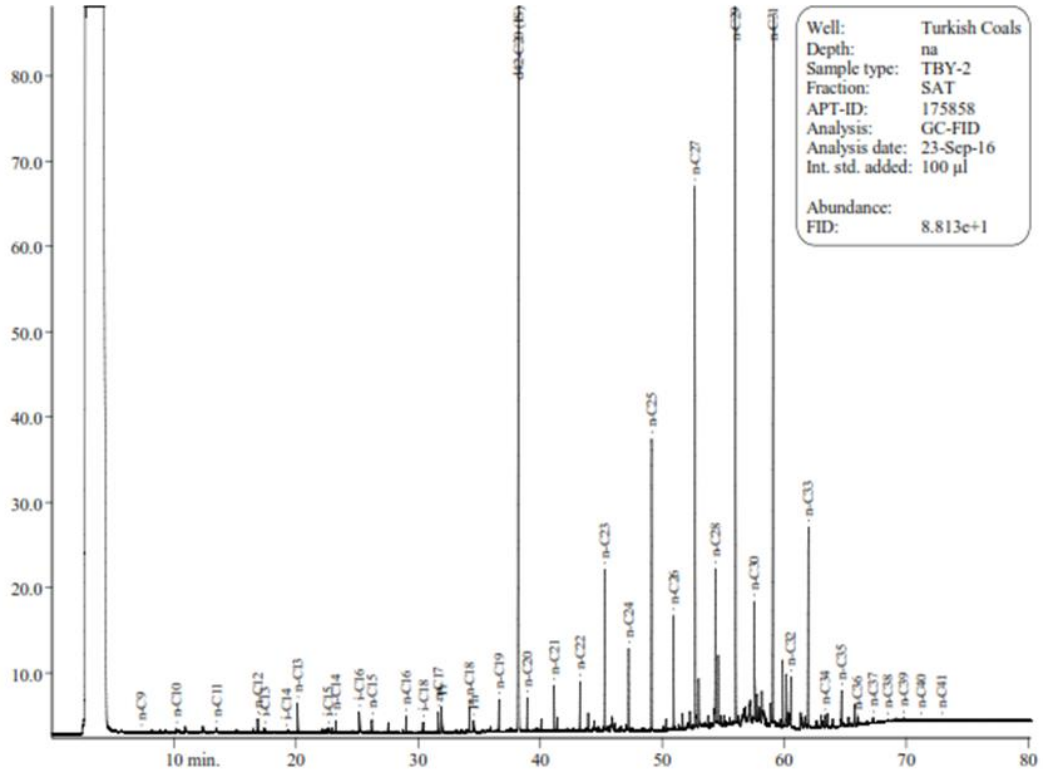
Tablo 6. 8: Buldan kömürlerine ait GC analizi sonucunda hesaplanan n-alkan ve isoprenoid oranları.

n-Alkan ve isoprenoid/Örnek No	TBY 2	TBY 6	TBY 8
Pr/Ph	2.13	1.12	0.43
Pr/nC ₁₇	2.24	0.73	0.86
Ph/nC ₁₈	0.87	0.50	0.58
nC ₁₇ /nC ₃₁	0.03	0.04	0.05
$\Sigma(\text{nC}_{21}\text{-nC}_{31}) / \Sigma(\text{nC}_{15}\text{-nC}_{20})$	22.44	18.25	4.87
CPI	4.96	4.71	2.71
TAR	31.93	24.45	5.60

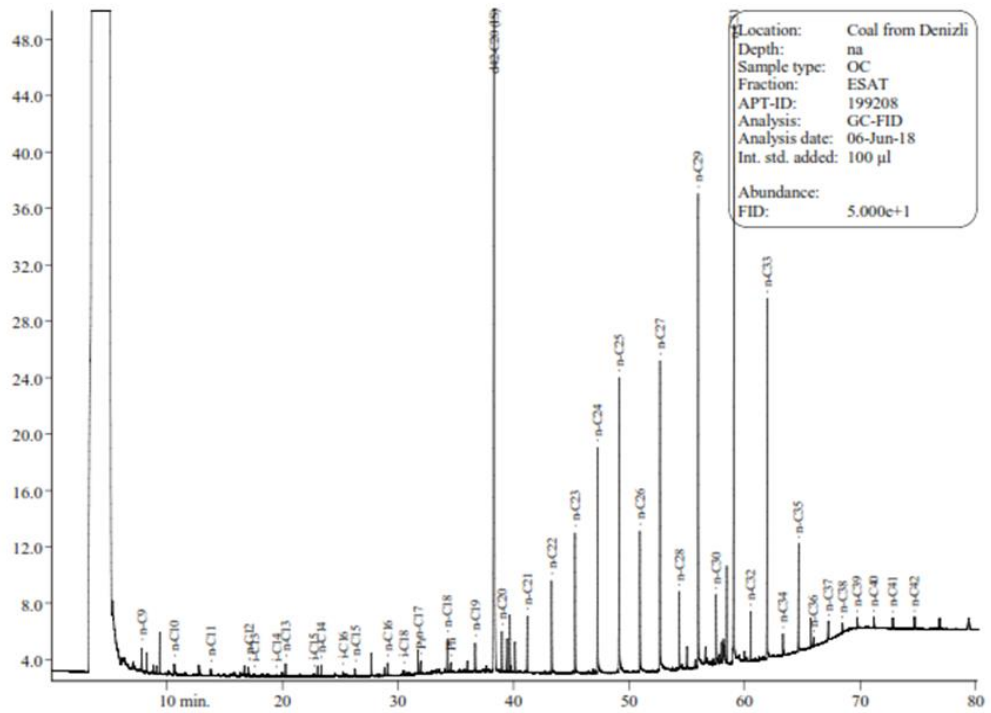
Pr:Pristan, Ph:Fitan, CPI:

$$\frac{1}{2} \times \left[\frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})} + \frac{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33})}{(C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32})} \right]$$

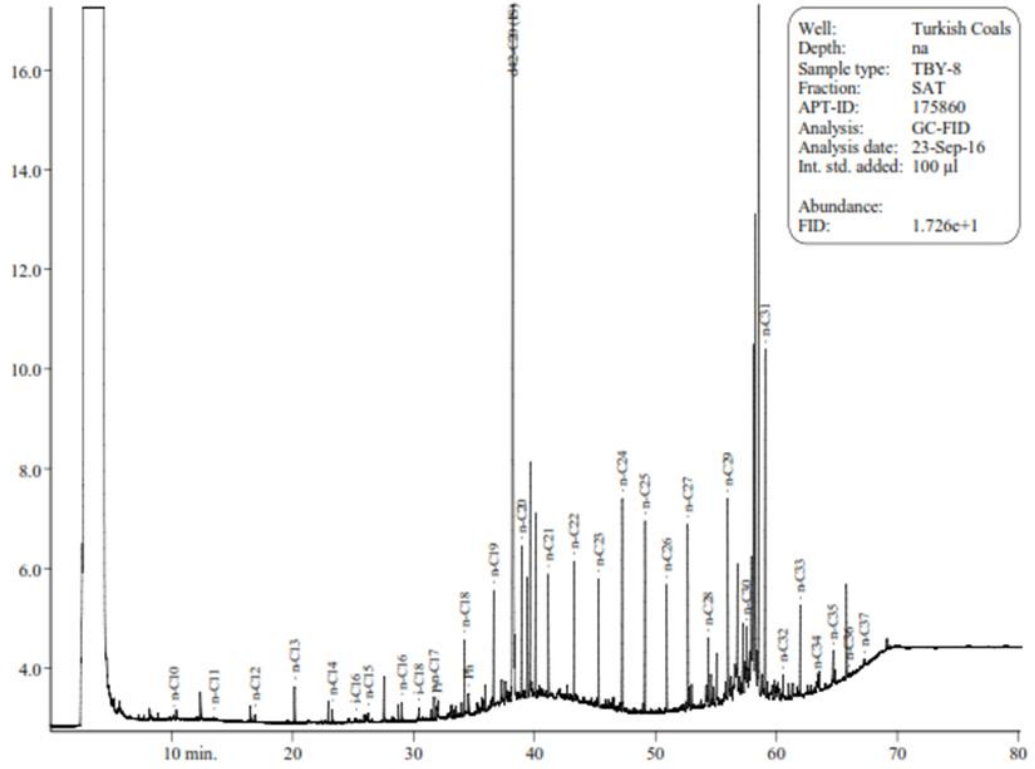
(Peters ve Moldowan 1991), TAR (Terrigenous Aquatic Ratio): $(C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$ (Meyers 1997).



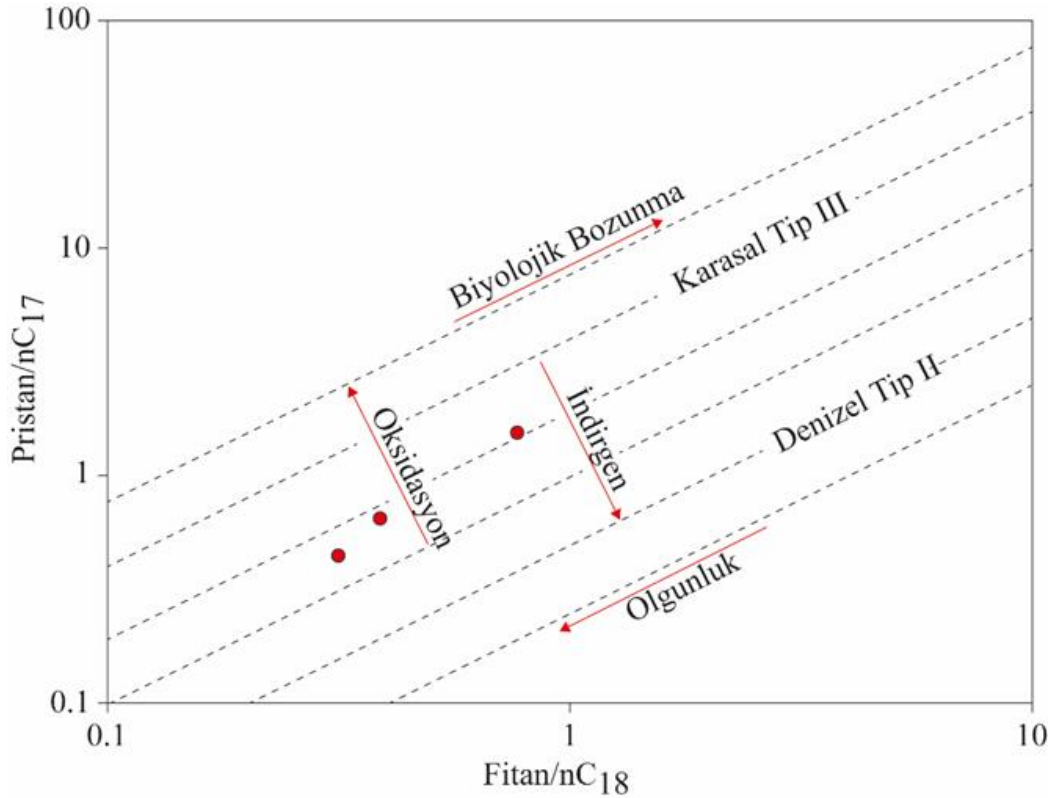
Şekil 6. 4: TBY 2 örneğine ait gaz kromatografi (GC) sonucu.



Şekil 6. 5: TBY 6 örneğine ait gaz kromatografi (GC) sonucu.



Şekil 6. 6: TBY 8 örneğine ait gaz kromatografi (GC) sonucu.



Şekil 6. 7: İncelenen örneklerin Pr/nC₁₇ - Ph/nC₁₈ diyagramındaki konumları.

Tek sayılı n-alkanların çift sayılı n-alkanlara oranı olan karbon tercih indeksi (CPI), kaynak kayanın olgunluk gelişimi ve organik madde tipinin belirlenmesinde kullanılır ve karasal bitkilerde 20'ye kadar ulaşabilir. Denizel kaynaklı sedimentlerde CPI değeri 1 ve 1'e çok yakındır. Şeyllerde tek/çift n-alkan oranları 1 ve 3 arasında, petrolerde ise 1'dir (Bray ve Evans 1965; Hunt 1996). Sonuç olarak CPI değerleri kaynak kayanın olgunluk gelişiminin ve organik madde tipinin belirlenmesinde kullanılır (Hunt 1996). TBY 2, TBY 6 ve TBY 8 nolu örneklerde CPI değerleri; 4.96, 4.71 ve 2.71 olarak hesaplanmıştır (bkz. Tablo 6.8). Sediment veya kaya özütlerindeki karasal/sucul (terrigenous/aquatic ratio, TAR) hidrokarbonların oranındaki değişimler, özellikle genç sedimentlerde organik maddenin kaynağı hakkında bilgi verir (Meyers 1997). Aynı zamanda CPI ve TAR indisleri birlikte değerlendirilerek, organik maddenin kaynağı ve olgunluğuyla ilgili bilgiler elde edilir (Peters ve diğ. 2005). TBY 2, TBY 6 ve TBY 8 nolu örneklerde TAR değerleri 31.93, 24.45 ve 5.60 olarak hesaplanmıştır. TAR değerleri ile CPI birlikte değerlendirildiğinde, n-C₂₇, n-C₂₉ ve n-C₃₁ tek karbonlu n-alkanlarca zengin, karasal bitkilerden oluşan organik madde ve olgun olmayan kaynak kayaya işaret eder (Bourbonniere ve Meyers 1996; Peters ve diğ. 2005).

6.5.2 Hopanlar ve Steranlar

Biyomarkerlar organik maddeyi oluşturan fitoplankton, zooplankton ve bakteriler gibi denizel organik madde ile spor, polen ve mumsu (waxy) gibi karasal organik maddelerde var olan moleküllerdir. Biyomarker oranları kaynak kayanın tipiyle ilgili olan karasal-denizel köken ve gölsel materyaller ile kaynak kayanın depolanma ortamı (oksik/anoksik, tatlı su/denizel/aşırı tuzlu), kaynak kayanın litolojisi (şeyl, karbonat), kaynak kayanın yaklaşık jeolojik yaşı, olgunluğu ve petrolün biyodegradasyon derecesi hakkında bilgi verirler (Pratt ve diğ. 1992; Hunt 1996; Lopez ve diğ. 1998; Peters ve diğ. 2005). Biyomarkerların karakteristik özellikleri, ısısız olgunlaşma, göç ve biyodegradasyon gibi alterasyon olaylarına dirençli olmaları ve organizma içindeki orjinal kimyasal yapı iskeletini hidrokarbon içerisinde de korumalarıdır. Organik jeokimyada kullanılan en önemli halkalı (cyclo) alkanlar dört halkalı steranlar ile beş halkalı triterpanlardır. Bu moleküllerin jeolojik süreç içinde karbon iskelet yapılarının değişmemesi nedeniyle bunlara "jeokimyasal

fosil”, “biyomarker” veya “biyolojik izleyici” denilmektedir. GC-MS analizleri ve bu analizler sonucunda elde edilen veriler, petrol-petrol, petrol-kaynak kaya deneştirme çalışmalarında çok etkin ve sağlıklı olarak kullanılmaktadır. GC-MS analizinden elde edilen terpan (m/z 191) (Şekil 6.8, 9 ve 10) ve steran (m/z 217) biyomarker dağılımlarına (Şekil 6.11, 12 ve 13) bakarak incelenen örneklerin sahip olduğu organik maddenin türü, organik olgunluğu ve depolanma ortamı hakkında bilgi sahibi olabiliriz. Tez kapsamında GC-MS analizi yapılan kömür örneklerinin m/z 191 terpan ve m/z 217 steran biyomarker parametreleri Tablo 6.9’de ve biyomarker parametrelerine ait ayrıntılı yorumlar aşağıda verilmiştir.

Tablo 6. 9: GC-MS analizi sonucunda hesaplanan m/z 191 terpan ve m/z 217 steran biyomarker parametreleri.

Jeokimyasal Parametre/Örnek No		TBY 2	TBY 6	TBY 8
m/z 191 Terpanlar	C ₁₉ /C ₂₃ TT	0.25	0.60	0.09
	C ₂₄ */C ₂₆ TT	1.24	5.04	2.87
	C ₂₄ /C ₂₃ TT	0.43	0.39	0.28
	C ₂₂ /C ₂₁ TT	0.27	0.33	0.68
	C ₂₅ /C ₂₆ TT	1.07	0.83	0.73
	C ₂₉ TT/C ₃₀ H	1.18	0.01	0.12
	C ₃₀ M/C ₃₀ H	0.39	0.52	0.40
	Ts/Ts+Tm	0.35	0.06	0.12
	Ts/Tm	0.55	0.06	0.13
	Gammacerane/C ₃₀ H	0.09	0.06	0.10
	%SC ₃₁ (22S/22S+22R)HH*100	2.93	9.07	11.17
	%SC ₃₂ (22S/22S+22R)BHH*100	4.66	11.83	13.51
	C ₃₅ /(C ₃₁ -C ₃₅)HH Index	0.04	0.02	0.24
m/z 217 Steranlar	% C ₂₇	3.89	3.95	4.13
	% C ₂₈	6.19	6.51	5.47
	% C ₂₉	89.92	89.54	90.40
	C ₂₉ ββ/(αα+ββ)	0.27	0.20	0.29
	C ₂₉ 20S/(20S+20R)	0.00	0.04	0.04

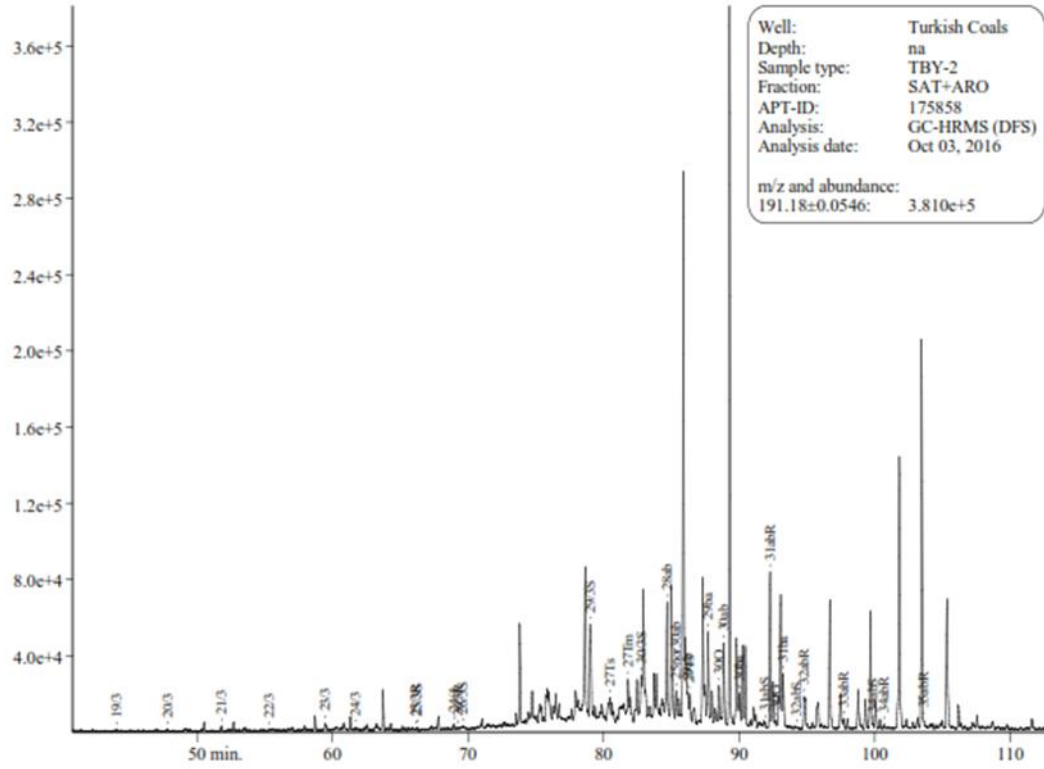
İncelenen örneklerdeki C_{19} Tricyclic Terpan/ C_{23} Tricyclic Terpan (C_{19}/C_{23} TT) ve C_{24} Tetracyclic Terpan/ C_{26} Tricyclic Terpan (C_{24}^*/C_{26} TT) oranları genellikle karasal organik madde girdisini yansıtmaktadır (Philp ve Gilbert, 1986; Hao ve diğ. 2009). Gölsel sedimanların ve kömürlerin yüksek C_{24}/C_{23} Tricyclic Terpan (C_{24}/C_{23} TT) ve düşük C_{22}/C_{21} Tricyclic Terpan (C_{22}/C_{21} TT) oranlarına sahip olduğu belirtilmiştir (Peters ve diğ. 2005). İncelenen örneklerden TBY 8 hariç diğer iki örnekte C_{24}/C_{23} TT oranları daha yüksektir (Tablo 6.9). C_{25}/C_{26} Tricyclic Terpan (C_{25}/C_{26} TT) oranları denizel ve denizel olmayan (karasal) ortamları ayırt etmede kullanılır ve bu oran >1 ise denizel ortama, <1 ise denizel olmayan ortamlara işaret eder (Zumberge 1987; Burwood ve diğ. 1992; Hanson ve diğ. 2000; Peters ve diğ. 2005). İncelenen örneklerdeki C_{25}/C_{26} TT oranları TBY 2, TBY 6 ve TBY 8 nolu örneklerde sırasıyla; 1.07, 0.83 ve 0.73 olup, denizel olmayan (karasal) çökme ortamına işaret etmektedir. Bir örnekte görülen 1' den büyük değer, Buldan kömürlerinin çökeldiği bataklık ortamında su seviyesindeki değişimi ifade etmektedir. C_{29}/C_{30} Hopan (H) oranı, karbonat ve kırıntılı litolojileri ayırt etmek için kullanılır (Waples ve Machihara 1991). C_{29}/C_{30} H oranının >1 'den değerleri daha çok karbonat bileşiminin baskın olduğu litolojiye, <1 'den değerler de kırıntılı kayalara işaret etmektedir. Kömür örneklerinin C_{29}/C_{30} H oranları; 1.18, 0.01 ve 0.12 olarak hesaplanmış olup, kömürlerin çökme ortamında genellikle kırıntılı litolojinin baskın olduğu ifade edilebilir. Moretan/Hopan ($C_{30}M/C_{30}$ H) oranı; olgunlaşmanın artmasıyla birlikte azalır ve olgunlaşmamış kaynak kayalarda yaklaşık 0.8 değerinde iken, olgun kaynak kayalarda 0.15'den daha düşük değerlere kadar iner ve sonunda aşırı olgun kaynak kayalarda 0.05 minimum değerine ulaşır (Grantham 1986; Peters ve Moldowan 1993; Affouri ve diğ. 2013). İncelenen örneklerden elde edilen $C_{30}M/C_{30}H$ oranları; 0.39, 0.52 ve 0.40' tır. Bu değerler olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmektedir. $Ts/(Ts+Tm)$ oranları; çökme ortamı ve olgunluğa bağlıdır (Moldowan ve diğ. 1986). Ts termodinamik olarak Tm ' den daha duraylıdır (Peters ve Moldowan 1993) ve $Ts/(Ts+Tm)$ oranı bu nedenle olgunluğun artmasıyla birlikte artar. Özellikle kömür örneklerinde Ts tespit edilemez miktarlarda veya çok düşük miktarlarda olabilmektedir (Shen ve Huang 2007). Ayrıca, Ts/Tm oranları <1 ise olgunlaşmamış, >1 ise olgun organik maddeye işaret etmektedir (Seifert ve Moldowan 1978). Buldan kömür örneklerinde hesaplanan oldukça düşük değerlerdeki $Ts/(Ts+Tm)$ ve Ts/Tm oranları $C_{30}M/C_{30}H$ oranıyla uyumlu olarak olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmektedir. Gammacerane, genellikle

tabakalanmış su kolonu göstergesi olarak değerlendirilen bir parametredir (Sinninghe Damsté ve diğ. 1995; Tian ve diğ. 2017). Tabakalanmış su kolonu, derinlikle birlikte sıcaklık gradyanları ve hipersalinite değerleriyle ilgilidir. Yüksek miktarlardaki gammacerane başlıca evaporitik ve tuzluluğu yüksek olan göl ve denizel sedimentlerin çökme ortamına işaret eder (Hunt 1996; Hanson ve diğ. 2001). Bu nedenle gammacerane/C₃₀H oranı (Gammacerane İndeks), genellikle jeolojik zaman boyunca su tuzluluğundaki değişimleri yansıttığı için kullanılır. İncelenen örneklerde gammacerane değeri oldukça düşük olup, gammacerane/C₃₀H oranı da düşük değerlerdedir (bkz. Tablo 6.9). Düşük gammacerane indeks değerleri çökme ortamındaki tatlı su-hafif tuzlu su koşullarına işaret etmektedir. C₃₁ ve C₃₂ homohopanin (HH) tüm örneklerde baskın olduğu ve bu örneklerde C₃₅ homohopan indeks değerlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Kömür örneklerinin %SC₃₁ homohopan değerleri; %2.93, %9.07 ve %11.17 olarak, %SC₃₂ homohopan değerleri; %4.66, %11.83 ve %13.51 olarak, C₃₅ homohopan indeks değerleri ise; 0.04, 0.02 ve 0.24 olarak hesaplanmıştır. C₃₁ ve C₃₂'nin baskın, C₃₅ homohopan indeks değerlerinin düşük olduğu bu gibi durumlarda suboksik ortam koşulları etkindir (Hunt 1996). Ayrıca, TBY 6 nolu örnekte homohopan dağılımlarında C₃₁' den C₃₅'e doğru gidildikçe pik boylarında gözlenen düzenli düşüş (Şekil 6.9) kırıntılı fasiyese işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991).

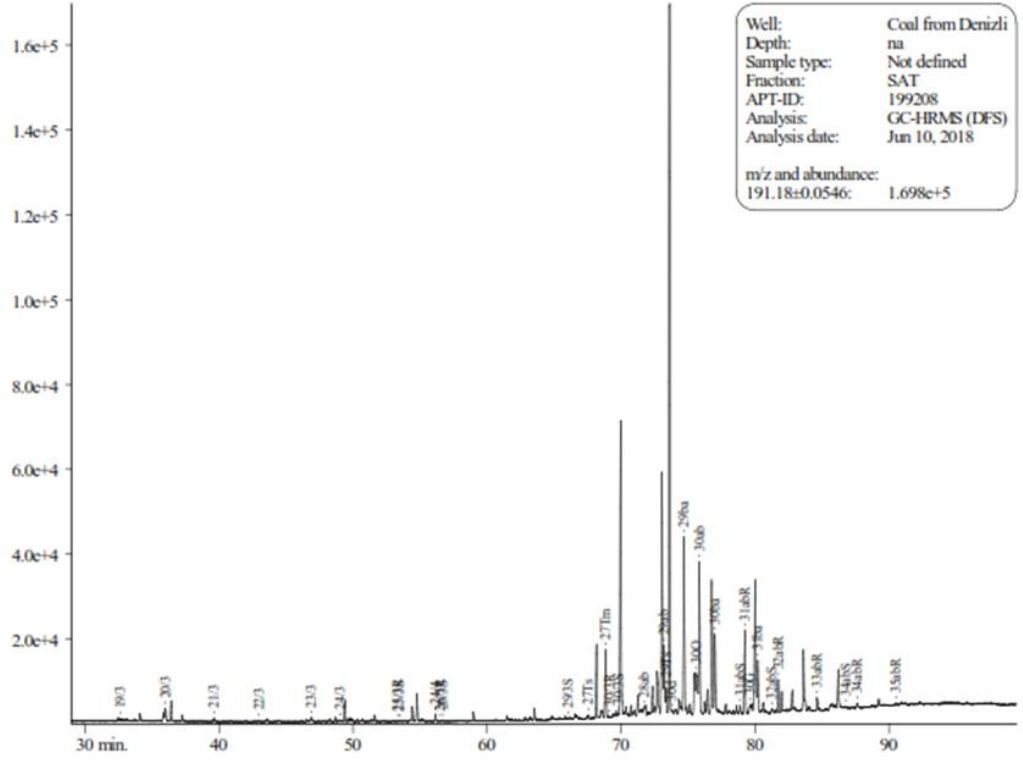
C₂₇ steranlar genellikle fitoplanktonlar ve metazoan'lardan meydana gelirken, C₂₉ steranlar genellikle karasal yüksek bitkilerden meydana gelir (Huang ve Meinschein 1979; Volkman 1986; Czochanska ve diğ. 1988). C₂₇ steranların birincil kaynağı ağırlıklı olarak alglerdir. İncelenen örneklerde C₂₇ steran yüzde miktarları; %3.89, %3.95 ve %4.13 olarak hesaplanmıştır. C₂₈ steranlar tipik olarak gölsel ortam göstergesidir (Volkman ve diğ. 1986). Kömür örneklerinin C₂₈ steran yüzde miktarları; %6.19, %6.51 ve %5.47 olarak hesaplanmıştır. Kömürlerde çoğunlukla C₂₉ steranlar, C₂₇ ve C₂₈ steranlara göre son derece baskındır. C₂₉'un C₂₇ steranlara baskınlığı, çökme ortamındaki yüksek bitki girdisine işaret etmektedir (Peters ve Moldowan 1993). İncelenen örneklerde C₂₉ steranlar baskın olup, yüzde miktarları %89.92, %89.54 ve %90.40 olarak hesaplanmıştır (bkz. Tablo 6.9). 0.67-0.71 denge değerinden düşük C₂₉ $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ steran (% $\beta\beta$ R) değerleri olgunlaşmamış kaynak kayaya işaret etmektedir (Seifert ve Moldowan 1986). Örneklerin C₂₉ $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranları; 0.27, 0.20 ve 0.29' dur. Bu değerler denge değerine ulaşamadığı için

incelenen örneklerin henüz olgunlaşmamış evrede oldukları söylenebilir. Benzer şekilde; C_{29} (20S/20S+20R) steran oranı 0.52-0.55 arasında denge değerindedir ve petrol oluşum zonuna işaret eder (Peters ve Moldowan, 1993; Tian ve diğ. 2017). Buldan kömürlerinin C_{29} (20S/20S+20R) steran oranları; 0.00, 0.04 ve 0.04 olup, denge değerine ulaşamadıkları için $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ steran değerleriyle orantılı olarak olgunlaşmamış evreye işaret etmektedir.

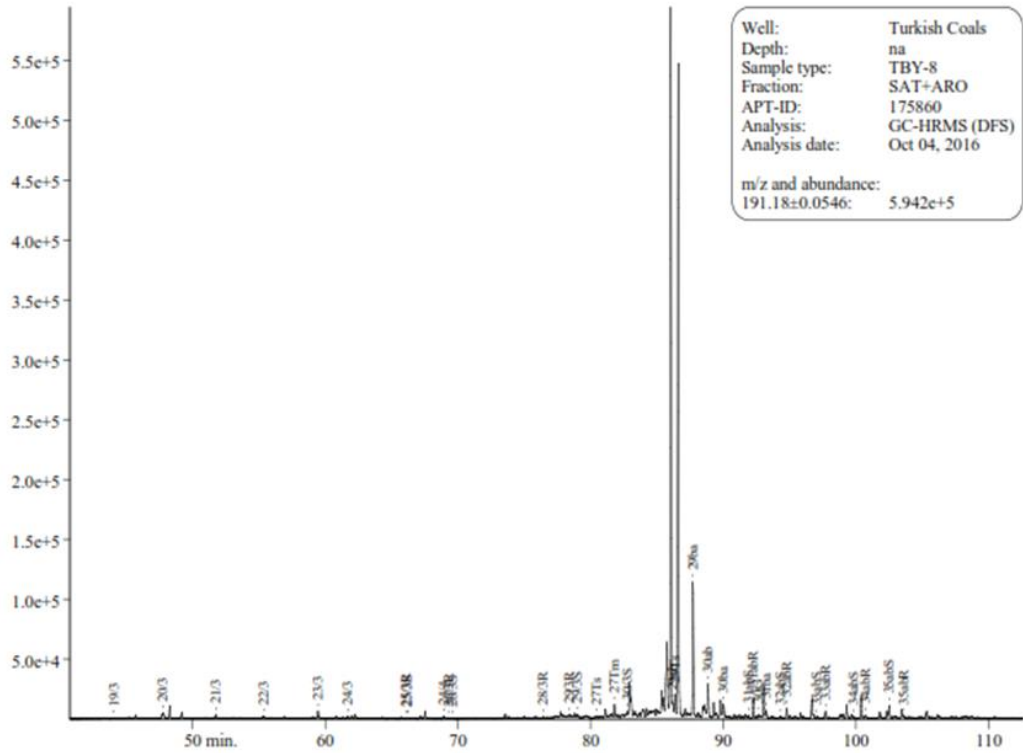
Üç adet kömür örneğinin GC-MS analizlerine ait m/z 191 ve m/z 217 doymuş hidrokarbon iyon fragmentogramları (Şekil 6.8 - Şekil 6.13) ve fragmentogramlardaki moleküllerin tanımlamaları (Tablo 6.10) aşağıda verilmiştir.



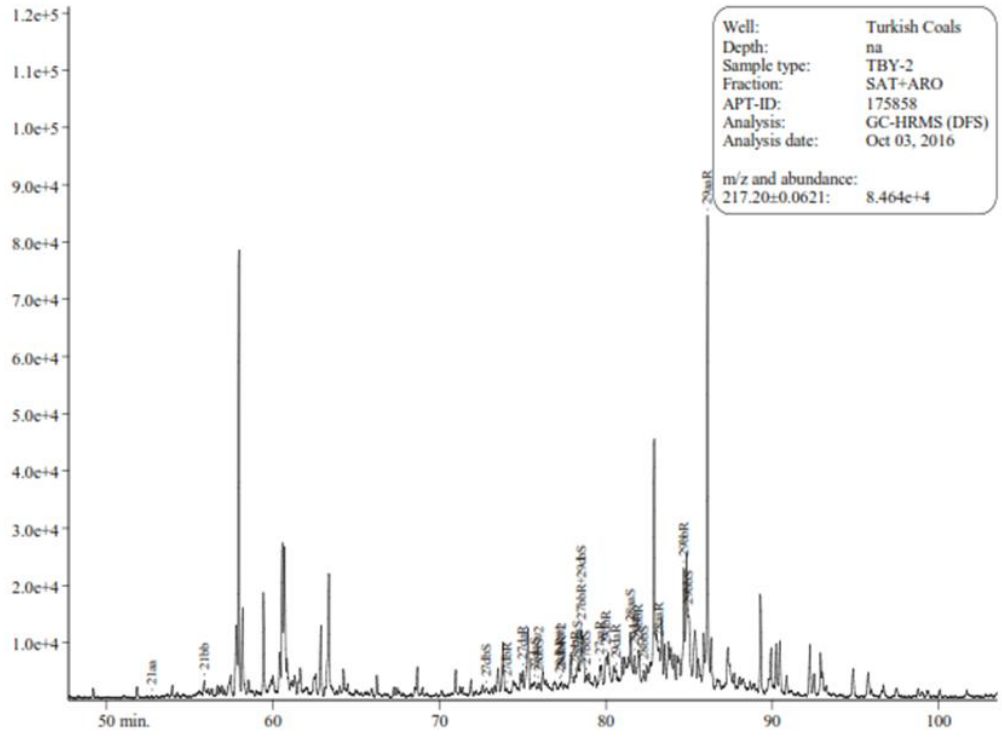
Şekil 6. 8: TBY 2 örneğine ait m/z 191 iyon fragmentogramı.



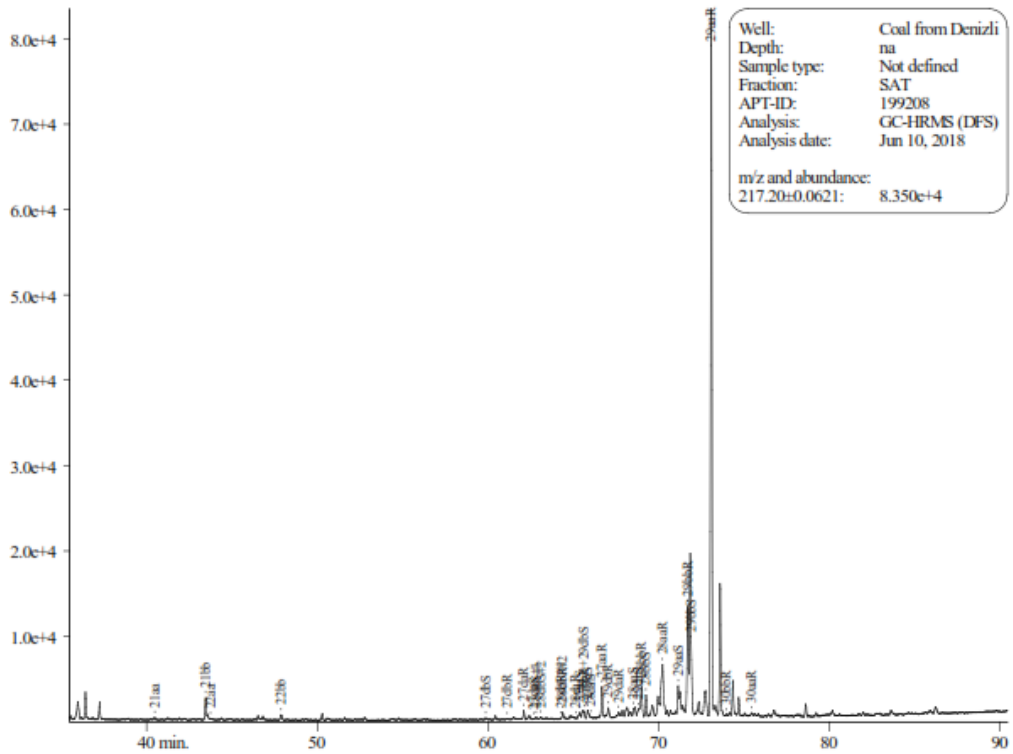
Şekil 6. 9: TBY 6 örneğine ait m/z 191 iyon fragmentogramı.



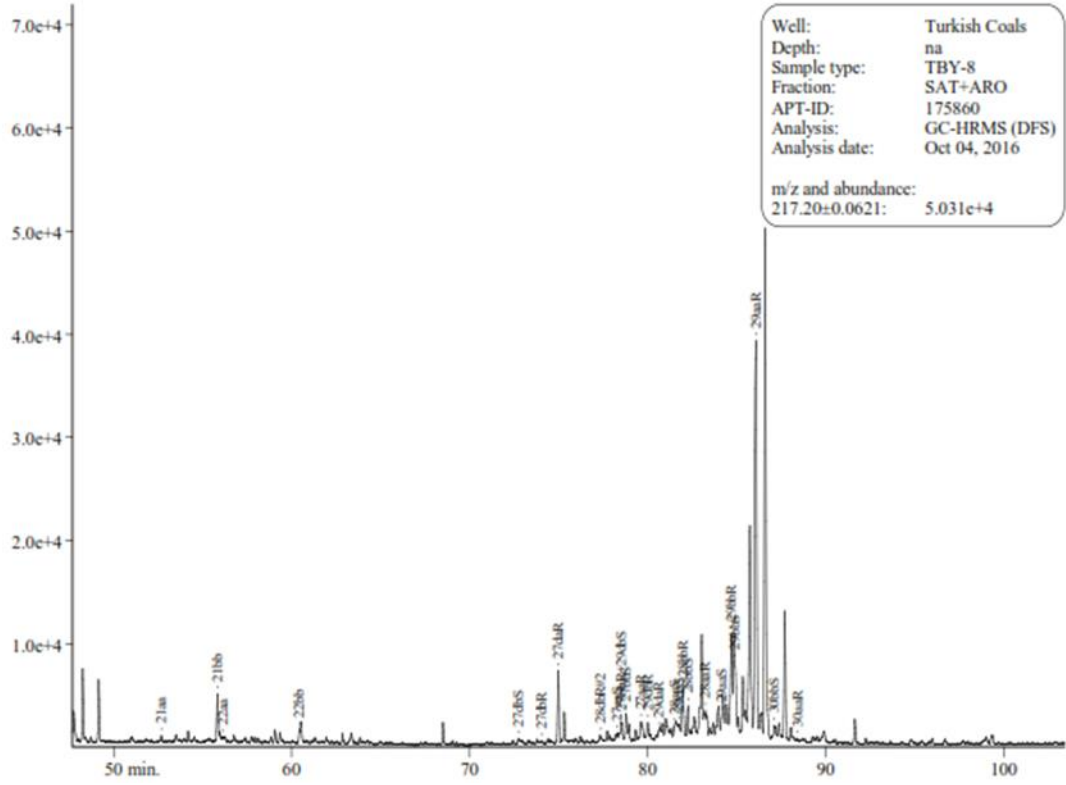
Şekil 6. 10: TBY 8 örneğine ait m/z 191 iyon fragmentogramı.



Şekil 6. 11: TBY 2 örneğine ait m/z 217 iyon fragmentogramı.



Şekil 6. 12: TBY 6 örneğine ait m/z 217 iyon fragmentogramı.



Şekil 6. 13: TBY 8 örneğine ait m/z 217 iyon fragmentogramı.

Tablo 6. 10: m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları tanımlamaları.

m/z 191	BİLEŞEN ADI	m/z 217	BİLEŞEN ADI
1	C ₁₉ Tricyclic Terpan (TT)	1	C ₂₇ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20S)
2	C ₂₀ Tricyclic Terpan (TT)	2	C ₂₇ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20R)
3	C ₂₁ Tricyclic Terpan (TT)	3	C ₂₇ 13α(H),17β(H)-Diasteran (20S)
4	C ₂₂ Tricyclic Terpan (TT)	4	C ₂₇ 13α(H),17β(H)-Diasteran (20R)
5	C ₂₃ Tricyclic Terpan (TT)	5	C ₂₈ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20S)
6	C ₂₄ Tricyclic Terpan (TT)	6	C ₂₈ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20R)
7	C ₂₅ (22S+22R) Tricyclic Terpan (TT)	7	C ₂₈ 13α(H),17β(H)-Diasteran (20S)
8	C ₂₄ Tetracyclic Hopan (C ₂₄ [*])	8	C ₂₇ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20S)+C ₂₈ 13α(H), 17β(H)-Diasteran (20S)-
9	C ₂₆ 22(S) Tricyclic Terpan	9	C ₂₇ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20R)+C ₂₉ 13β(H), 17α(H)-Diasteran (20S)
10	C ₂₆ 22 (R)Tricyclic Terpan	10	C ₂₇ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20S)+C ₂₈ 13α(H), 17β(H)-Diasteran (20R)
11R	C ₂₈ Tricyclic Terpan (R)	11	C ₂₇ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20R)
11S	C ₂₈ Tricyclic Terpan (S)		
12R	C ₂₉ Tricyclic Terpan (R)		
12S	C ₂₉ Tricyclic Terpan (S)		

Tablo 6. 10: (Devam).

m/z 191	BİLEŞEN ADI	m/z 217	BİLEŞEN ADI
13	C27 18 α (H)-22,29,30- Trisnorhopan (Ts)	12	C29 13 β (H),17 α (H)- Diasteran(20R)
14	C27 17 α (H)-22,29,30- Trisnorhopan (Tm)	13	C29 13 α (H),17 β (H)-Diasteran (20S)
16	C30 Tricyclic Terpan (TT)	14	C28 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Steran (20S)
18	C29 17 α (H),21 β (H)-30-Norhopan (NH)	15	C28 5 α (H),14 β (H),17 β (H)- Steran (20R)+C29 13 α (H), 17 β (H)-Diasteran (20R)
19	C29 Ts (18 α (H)-30-Norhopan) (NH)		
21	C29 17 β (H),21 α (H)-30 Normoretan (NM)	16	C28 5 α (H),14 β (H),17 β (H)- Steran (20S)
23	C30 17 α (H), 21 β (H)-Hopan (H)	17	C28 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Steran (20R)
24	C30 17 β (H), 21 α (H)-Moretan (M)	18	C29 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Steran (20S)
25	C31 17 α (H), 21 β (H)-30- Homahopan (22S) (HH)	19	C29 5 α (H),14 β (H),17 β (H)- Steran (20R)
26	C31 17 α (H), 21 β (H)-30- Homahopan (22R) (HH)	20	C29 5 α (H),14 β (H),17 β (H)- Steran (20S)
29	C32 17 α (H), 21 β (H)-30,31- Bishomahopan (22S) (BHH)	21	C29 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Steran (20R)
30	C32 17 α (H), 21 β (H)-30,31- Bishomahopan (22R) (BHH)	22	C30 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Steran (20S)
31	C33 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32- Trishomahopan (22S)	23	C30 5 α (H),14 β (H),17 β (H)- Steran (20R)
32	C33 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32- Trishomahopan (22R)	24	C30 5 α (H),14 β (H),17 β (H)- Steran (20S)
33	C34 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33- Tetrakishomahopan (22S)	25	C30 5 α (H),14 α (H),17 α (H)- Steran (20R)
34	C34 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33- Tetrakishomahopan (22R)		
35	C35 17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34- Pentakishomahopan (22S)		
36	C35 17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34- Pentakishomahopan (22R)		

6.6 Organik Petrografik İncelemeler

Çalışma alanındaki kömürlerden dört adet örnekte maseral tayini ve vitrinit yansıtması analizleri gerçekleştirilmiştir. Maseral tanımlanmalarında Uluslararası Kömür ve Organik Petrografi Komisyonu (ICCP) tarafından gözden geçirilerek 1998’ de basılan “ICCP System 1994” sınıflaması esas alınmıştır. Nem, uçucu madde, karbon ve hidrojen içeriği kömürleşme derecesi (rank) hakkında bilgi vermektedir. Ancak % 30’dan fazla uçucu madde içeren düşük ranklı oluşumlarda elde edilecek sonuçlar çoğu zaman hatalı olmaktadır. Bu nedenle en tutarlı ve yaygın olarak kullanılan yöntem vitrinit yansıtma ölçümüdür.

Kömür içerisindeki organik bileşenler, çeşitli bitki dokularının veya turba oluşumu sırasında, mevcut bitkiden türemiş maddelerin, tamamen kömürleşmesi sonucu oluşmuştur. Maseraller, vitrinit, liptinit ve inertinit olmak üzere başlıca üç gruba ayrılırlar. *Vitrinit* grubu, kahverengi kömür ve linyitlerde hüminit olarak da isimlendirilmektedir. *Vitrinit/hüminit* grubu, çoğu kömürün en önemli bileşenidir. Bitkilerin kök, gövde ve yapraklarından oluşur ve bunlar; odun, periderm, yaprak mesofil dokularını ve bazı hücre dolgularını içermektedir. Vitrinit/hüminit, aynı zamanda koloidal hümit jellerden de oluşabilmektedir (Ward 1984; Sykorova ve diğ. 2005; Ocakoğlu 2015). *Liptinit* grubu maseraller, spor-polen, reçine, yağ, mum, alg, bitüm ve kütinlerden türemiştir. Hüminit ve İntertinit maserallerine göre hidrojen ve uçucu madde içeriği yüksek, yoğunlukları, yansıtma değerleri ve karbon içerikleri düşüktür. Kömürleşme derecesinin artmasıyla birlikte Liptinitlerin ayırt edici özelliklerinin önemli değişimler meydana gelmektedir (Sykorova ve diğ. 2015; Ocakoğlu 2015). *İntertinit* grubu, aynı kömürde, diğer iki maseral grubundan daha yüksek yansıtma değerine, karbon içeriğine ve daha az uçucu madde ve hidrojen içeriğine sahiptir. Bu maseral grubu, daha ziyade bataklık ortamında oksitlenmiş veya yanmış organik maddelerden meydana gelmiştir (Sykorova ve diğ. 2015; Ocakoğlu 2015)

Tez kapsamında organik petrografik incelemeleri yapılan dört kömür örneğinin hüminit, liptinit ve inertinit maseral ve maseral alt gruplarının hacim olarak yüzde oranları belirlenmiş ve vitrinit yansıtması ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 6.11). TBY-1, TBY-2, TBY-4 ve TBY-8 kömür örneklerinin hüminit

maserali içeriği sırasıyla hacim olarak; % 78.9, % 73.0, % 25.5 ve % 83.4' tür. TBY-1, TBY-2, TBY-4 ve TBY-8 kömür örneklerinin liptinit maserali içeriği ise hacim olarak sırasıyla; % 6.1, % 10.5, % 2.1 ve % 6.1' tür. Son olarak, TBY-1, TBY-2, TBY-4 ve TBY-8 kömür örneklerinin inertinit maseral içeriği hacim olarak sırasıyla; % 1.3, % 3.6, % 57.5 ve % 5.2 (Tablo 6.11). Üç kömür örneğinde hümitler baskın maseral grubu iken (TBY-1, TBY-2 ve TBY-8 kömürleri), bir örnekte inertinitler baskındır (TBY-4). Her üç örnekte de hüminit grubu maserallerin alt grubu olan ulminit (telohüminit) maseralleri (% 41.4 ila % 82.6 ila % 82.6 arası) hakimdir. *Ulminit*, büyük bitkilerin selüloz ve ligninden oluşan köklerinin odunsu dokularından kaynaklanır. Tek bir örnekte inertinitlerden füzinit (hacimce % 29.3) maserali hakimdir (Şekil 6.14). *Füzinit*, düzenli ve iyi korunmuş dokulardan veya eski hücre dokularının yay şeklindeki kısımlarından kaynaklanır. Telohüminitin inertinit üzerindeki baskınlığı, Buldan kömürlerinin çökeltme ortamının göreceli olarak azalan bir ortamda olduğunu göstermektedir.

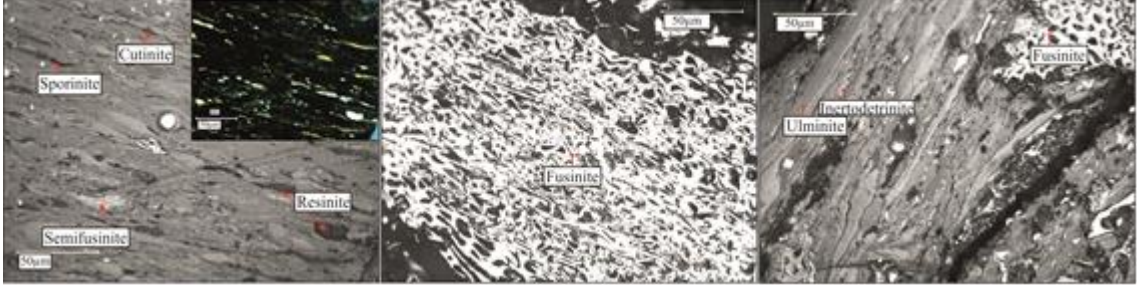
İncelenen örneklerin ortalama hüminit/vitrinit yansıtma değeri (Ro,%) % 0.45 olarak belirlenmiştir. Farklı Alman ve Amerikan kömür standartlarına ait değerler ile karşılaştırıldığında örneklerin sub-bitümlü B rank ve/veya kahverengi kömürler olduğu belirlenmiştir (Tissot ve Welte 1984).

Gelification index (GI; jelleşme indeksi) bir dereceye kadar ıslak / kuru şarttır ve jelleşme sürekli nemin varlığını gerektirir. Dört kömür numunesinin GI değerleri 0,45 ila 60,69 arasındadır. Tissue preservation index (TPI; doku koruma indeksi), turba katkıda bulunan ve içinde korunan odun oranıdır. Dört kömür örneğinin TPI değerleri 2,18 ila 31,51 arasındadır. Ground water index (GWI; yeraltı suyu indeksi) ve vegetation index (VI; bitki örtüsü indeksi) parametreleri yeraltı suyu seviyesi, yağış miktarı, bitki örtüsü, mineral madde içeriği ve maserallerin korunma derecesi ile ilgilidir. Dört kömür örneğinin GWI ve VI değerleri sırasıyla 1.10 ila 0.07 ve 2.42 ila 11.84 arasında değişmektedir (Tablo 6.11). Bu değerler, Buldan kömürlerinin çökeldiği bataklık ortamında nispeten azalan su seviyesi değişikliklerine bağlı olarak, kömürlerin limno-telmatik ve marsh-bog orman ortamlarında çökeldiğini göstermektedir (Şekil 6.15) (Koralay ve Gedik Vural 2018e). TBY-1, TBY-2, TBY-4 ve TBY-8 kömürlerinin mineral madde içeriği sırasıyla % 13.7, % 12.9, % 14.9 ve % 5.3'tür (Tablo 6.11). Baskın mineraller kil, karbonat, kuvars ve piritdir.

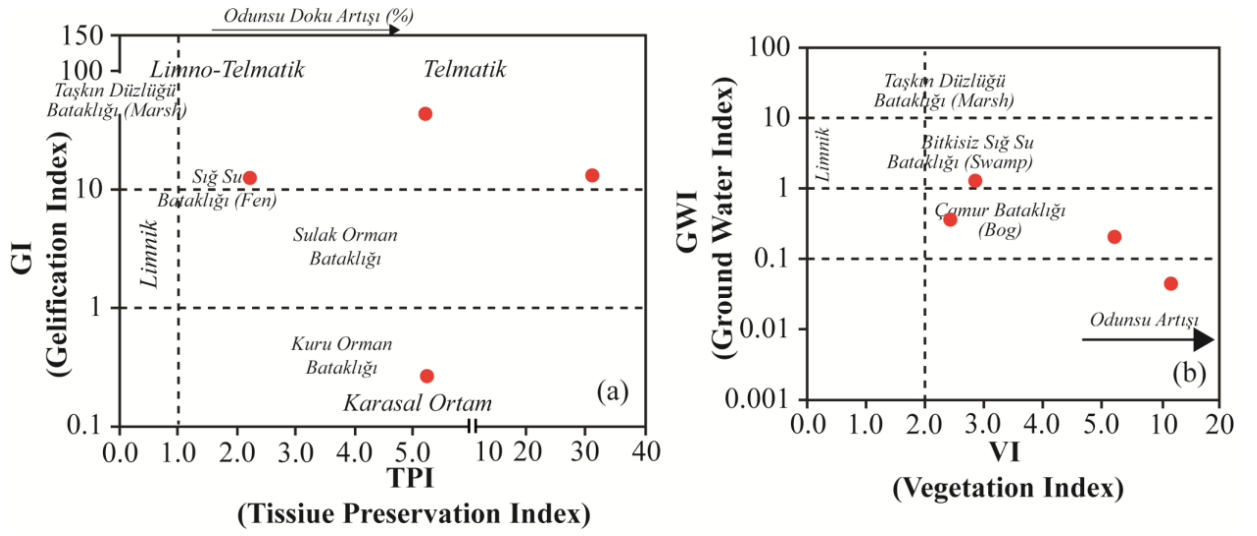
Tablo 6.11: İnceleme alanından alınan kömür örneklerinin maseral grupları ve petrografik analiz sonuçları.

Maseraller	Sample No			
	TBY-1	TBY-2	TBY-4	TBY-8
Hüminit	78.9	73.0	25.5	83.4
Telohüminit	65.4	46.9	12.9	82.6
<i>Tekstinit</i>	1.5	5.5	-	-
<i>Ülminit</i>	63.9	41.4	-	-
Detrohüminit	11.2	18.4	12.0	0.6
<i>Atrinit</i>	2.0	1.8	-	-
<i>Densinit</i>	9.2	16.6	-	-
Jelohüminit	2.3	7.7	0.6	0.2
<i>Korpohüminit</i>	2.1	7.7	-	-
<i>Jelinit</i>	0.2	-	-	-
Liptinit	6.1	10.5	2.1	6.1
<i>Sporinit</i>	2.3	2.0	1.0	0.2
<i>Kütinit</i>	0.3	0.8	-	4.4
<i>Resinit</i>	1.0	5.5	0.5	0.5
<i>Liptodetrinit</i>	0.2	1.0	0.5	-
<i>Süberinit</i>	2.3	1.2	0.1	1.0
İnertinit	1.3	3.6	57.5	5.2
<i>Füsinit</i>	-	-	29.3	1.9
<i>Semifüsinit</i>	1.3	0.4	18.8	0.6
<i>İnertodetrinit</i>	-	3.2	9.1	2.7
<i>Makrinit</i>	-	-	0.3	-
Mineral madde	13.7	12.9	14.9	5.3
GI	60.69	20.27	0.45	16.03
TPI	5.95	2.18	6.48	31.51
GWI	0.35	0.59	1.10	0.07
VI	6.20	2.42	2.89	11.84
Rmax (%)	0.44	0.43	0.67	0.53
Vr (%)	0.37	0.37	0.57	0.47
Rmin (%)	0.31	0.30	0.45	0.40

Gelification index (GI) = Huminite + Macrinite / Semifusinite + Fusinite + Inertodetrinite, Tissue preservation index (TPI) = Telohuminite + Fusinite + Semifusinite / Attrinite + Densinite + Macrinite + Inertodetrinite, Ground water index (GWI) = Gelohuminite + Mineral matter + Detrohuminite / Telohuminite + Detrohuminite, Vegetation index (VI) = Telohuminite + Fusinite



Şekil 6. 14: İnceleme alanından alınan kömür örneklerinin maseral mikro fotoğrafları.



Şekil 6. 15: İnceleme alanından alınan kömür örneklerinin GI-TPI, GWI-VI konumları.

6.7 ¹³C Duyarlı İzotop Jeokimyası İncelemeleri

Hidrojen (H), karbon (C), nitrojen (N), oksijen (O) ve kükürt (S) duraylı izotop kompozisyonları biyomarkerlarla birlikte organik madde tipi ve çökme ortamının belirlenmesinde ve ayrıca petrol-petrol, petrol-kaynak kaya denestirmelerinde kullanılır. Bu tez kapsamında ¹³C duraylı izotopu kullanılmıştır. Duraylı izotop delta (δ) ile gösterilir ve birimi ppt (parts per thousand) veya ‰ ile ifade edilir. Buldan kömürlerine ait iki adet örneğe Sürekli Akış-İzotop Oranı Kütle Spektrometresi (Elemental Analyser - Isotope Ratio Mass Spectrometry - EA-IRMS) cihazı kullanılarak $\delta^{13}C$ analizi uygulanmıştır. Analiz sonuçları Tablo 6.12' de verilmiştir.

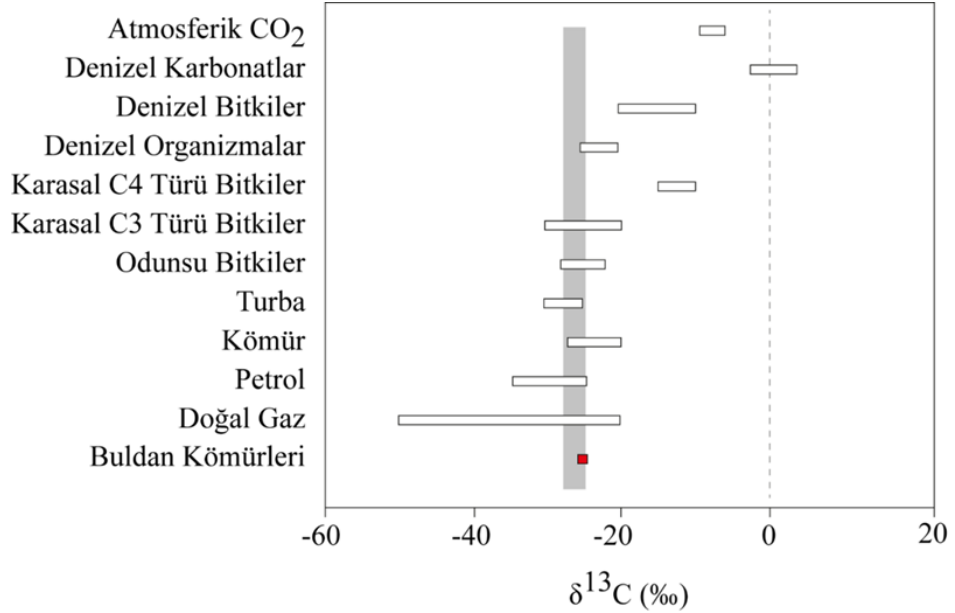
Karbon petrolde baskın element olduğundan dolayı araştırmalarda tercih edilir. Sonuçlar korelasyon çalışmalarına ilave ipuçları sağlar. Karbonun, karbon-12 (¹²C)

ve karbon-13 (^{13}C) olmak üzere iki duraylı izotopu vardır. Sırasıyla hafif ve ağır duraylı izotoplar olarak adlandırılırlar. Karbonun izotop değeri, organik maddedeki ^{13}C ' ün nisbi bolluğundaki küçük değişimler anlamında kullanılır. Negatif izotop değeri, incelenen örneğin standartlara göre ağır izotoplarını tükettiği, pozitif bir değer ise örneğin standartlara göre ağır izotoplarca zenginleştiği anlamına gelir (Peters ve diğ. 2005).

Buldan kömürlerine ait TBY 2 ve TBY 4 örneklerinin ^{13}C (‰) izotop içerikleri sırasıyla; -26,59‰ ve -23,85‰ olarak belirlenmiştir. Yerküredeki bazı referans materyallerin $\delta^{13}\text{C}$ (‰) değerlerine ait diyagram Şekil 6.16'de verilmiştir. Buldan kömürlerinin $\delta^{13}\text{C}$ (‰) izotop değerlerinin karasal C3 türü bitkiler, odunsu bitkiler, turba, kömür ve doğal gaz değerleri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 6. 12: Buldan kömürlerine ait iki adet örneğin ^{13}C izotop sonuçları.

Örnek No	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}(\text{‰})$
TBY-2	-26,59
TBY-4	-23,85

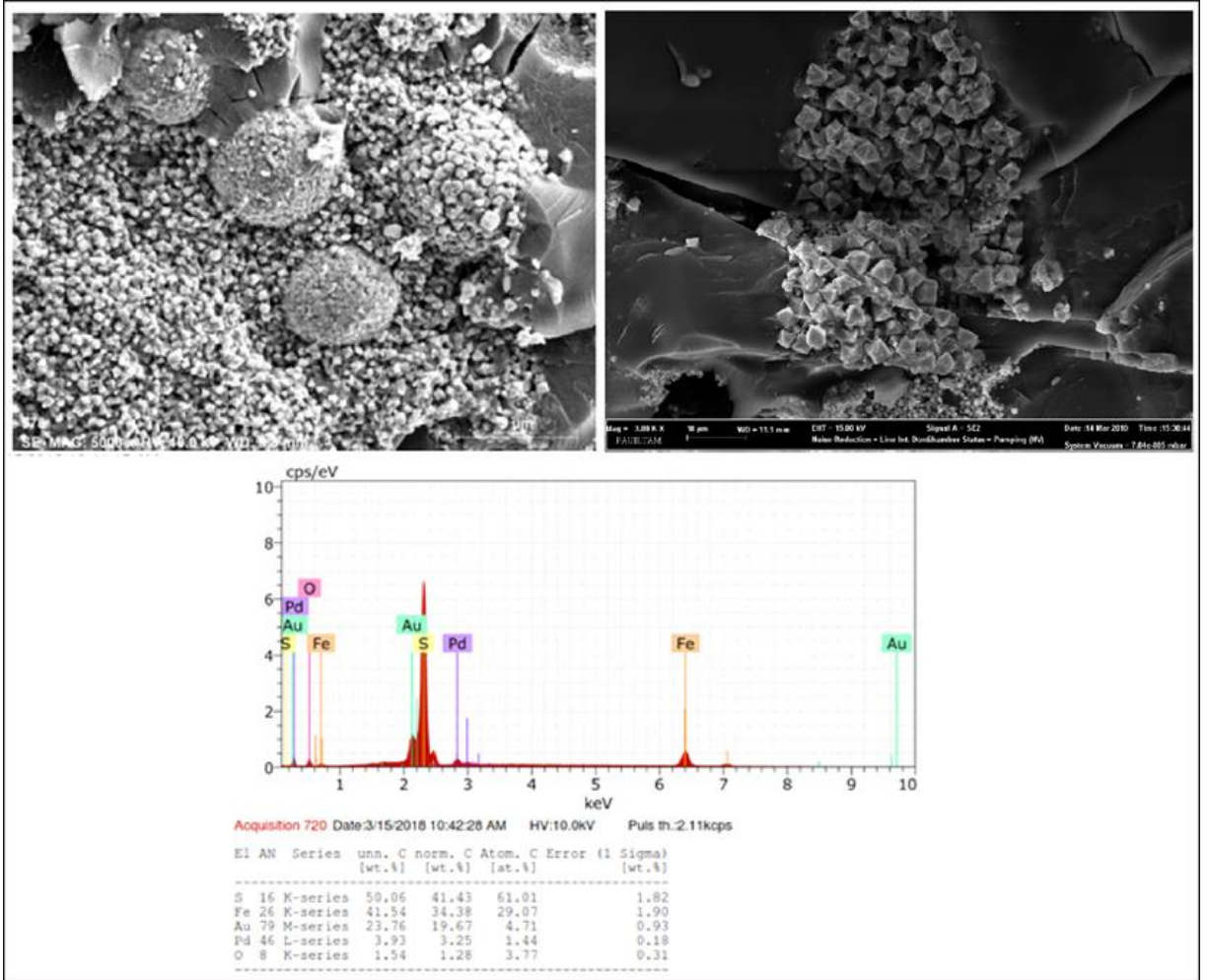


Şekil 6. 16: Bazı referans materyallerin $\delta^{13}\text{C}$ (‰) izotop değerlerinin değişim diyagramı (Referans materyal verileri Coplen and Shrestha, 2016'dan alınmıştır).

Organik maddenin kaynaklandığı bitki materyalinin türü, organik maddece bakımından zengin kayalarda $\delta^{13}\text{C}$ (‰) değerlerini etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu açıdan yaklaştığımızda incelenen kömür oluşumlarının karasal C3 türü bitkiler ve/veya odunsu bitkilerin baskın olduğu bir kayaktan türemiş olabileceği söylenebilir.

6.8 Taramalı Elektron Mikroskobu İncelemeleri

Tez çalışmaları kapsamında Buldan kömürlerine ait iki adet örnekte sülfür minerallerinin (pirit, kalkopirit, arsenopirit, molibdenit v.b) varlığını belirlemek amacıyla taramalı elektron mikroskop/enerji dağılım spektroskopisi (SEM/EDS) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. SEM/EDS çalışmalarında tespit edilen sülfür mineralleri ve bu minerallerin element içerikleri (spektrumları) Şekil 6.17' te verilmiştir. Buldan kömür örneklerinde gerçekleştirilen SEM/EDS çalışmaları sonucunda, örneklerde sülfür mineralleri olarak pirit (FeS_2) saptanmıştır. Jeokimyasal olarak pirit türü sülfür mineralleri, organik maddece zengin sedimanter kayaların çökeldiği ortamlarda indirgen ($\text{Eh} < -0.3$) ve $7.0 < \text{pH} < 8.0$ (alkali) şartlarda oluşabilmektedir. Organik jeokimyasal incelemelerden elde edilen sonuçlar ile uyumlu olarak Buldan kömürlerinin oksik- suboksik ortam koşullarında çökeldiği ifade edilebilir.



Şekil 6. 17: Buldan kömür örneklerine ait SEM görüntüsü ve spektrumların EDS grafikleri.

7. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Tez kapsamında Denizli'nin kuzeybatısında yer alan Buldan ilçesinden ölçülü stratigrafik kesitten kömür örnekleri alınmıştır. Kömürlü seviyelerin kalınlığı 20 cm ile 50 cm arasında değişmektedir. Kızılburun formasyonuna ait kömürlü seviyeler arazide sarımsı kahve renkli ve bordo renkli kumtaşı, çamurtaşı ve yer yer konglomera seviyeleri ile ardalanmalı olarak gözlemlenmiştir.

İncelenen örneklerin hemen hemen hepsinde gözlenen nC_{27} , nC_{29} ve nC_{31} uzun zincirli n-alkanların baskın oluşu yüksek karasal bitkilerin bolluğu ile açıklanabilmektedir. Buna ek olarak; örneklerin $\Sigma(nC_{21}-nC_{31})/\Sigma(nC_{15}-nC_{20})$, C_{19}/C_{23} TT ve C_{24}^*/C_{26} TT oranları ile yüksek orandaki C_{29} steranlar karasal bitki girdisini yansıtmaktadır. TAR (terrigenous/aquatic ratio) ile CPI (karbon tercih indeksi) değerleri birlikte yorumlandığında yukarıdaki parametrelerle uyumlu olarak karasal bitkilerden oluşan organik madde ve olgun olmayan kaynak kayaya işaret ederken, benzer şekilde $C_{30}M/C_{30}H$, C_{29} (20S/20S+20R), $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ steran, $Ts/(Ts+Tm)$ ve Ts/Tm oranları birbirleriyle uyumlu olarak organik maddenin olgunlaşmamış evrede olduğunu gösterir.

Buldan kömürlerini ^{13}C izotop bileşimleri incelendiğinde; organik maddenin türüyle ilgili yapılan değerlendirmeleri destekler biçimde, çökelleme ortamında C3 türü karasal/ odunsu bitkilerin baskın olduğu ve karasal koşulların etkili olduğu belirlenmiştir.

m/z 191 Hopan biyomarker incelemelerinden elde edilen C_{29}/C_{30} H oranları, kömürlerin çökelleme ortamında genellikle kıvrıntılı litolojinin baskın olduğuna işaret etmektedir. Pr/Ph oranları ile C_{35} homohopan indeks değerlerine göre Buldan kömürlerinin çökeldiği ortamda oksik – suboksik koşulların etkin olduğu belirlenmiştir.

Buldan kömürlerinin ortalama TOC miktarları % 36.1' dir. Ortalama S_1 ve S_2 değerleri sırasıyla; 1.53 mg HC/g kaya ve 42.04 mg HC/g kaya olarak belirlenmiştir.

Ortalama S_1/TOC oranları 0.04 olup, bu değer Buldan kömürlerinin yeterince olgun olmadığını ve petrol atımının gerçekleşmediğini ifade eder. Ortalama HI (114.78 mg HC/g TOC) ve S_2/S_3 (9.01) değerleri göz önüne alındığında, incelenen rnekler ^{13}C izotop değerleri ve biyomarker parametreleriyle uyumlu olarak, Tip II - Tip III kerojen (karasal organik madde) petrol ve çoğunlukla gaz hidrokarbon potansiyeline sahiptir. Toplam dokuz adet örneğin ortalama Tmax ve PI değerleri sırasıyla; 424°C ve 0.05 olarak belirlenmiştir. Bu değerler, organik maddenin henüz olgunlaşmamış – erken olgun aşamada olduğunu ifade eder.

Organik madde miktarları yüksek olan ve Tip II kerojen içeren kömürler doğal olarak bir hidrokarbon (petrol ve/veya gaz) kaynak kayası olarak düşünülebilmektedir. Bu görüşten yola çıkılarak tez kapsamında; Buldan kömürlerinin hidrokarbon potansiyeli ve çökelme ortamı koşulları incelenmeye çalışılmıştır. Sonuç olarak; Buldan kömürlerinin kerojen tipinin çoğunlukla gaz hidrokarbon türüm potansiyeline sahip olduğu ancak yeterli gmlme derinliğine ulaşamadığı için ısısız olgunlaşmasının düşük olduğu ve gaz türümünün gerçekleşmediği belirlenmiştir.

8. KAYNAKLAR

Affouri, H., Montacer, M. and Disnar, J-R., “Organic geochemistry of the Cenamonian-Turonian Bahloul Formation petroleum source rock, Central and Northern Tunisia”, *Resource Geology*, 63(3), 262-287, (2013).

Arvo, O., “Estonian oil shale properties and utilization in power plants”, *Energetika*, 53(2), 8-18, (2007).

Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R., Lücke, A. and Püttmann, W. “Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes”, *International Journal of Coal Geology*, 53, 153-180, (2003).

Bering, D., “Acıgöl bölgesinin linyit etüdü”, (MTA Rap. 5971). Ankara: *MTA Yayınları* (yayımlanmamış), (1968).

Bilgin, Z. R., Karaman, T., Öztürk, Z., Şen, M. A. ve Demirci, A. R., Yeşilova-Acıgöl civarının jeolojisi (MTA Rap. 9429). Ankara: *MTA Yayınları* (yayımlanmamış), (1990).

Bordenave, M. L., *Applied petroleum geochemistry*, Paris: Éditions Technip (1993).

Bourbonniere, R. A. and Meyers, P. A., “Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie”, *Limnology and Oceanography*, 41, 352-9, (1996).

Bölükbaşı, A.S., “Elmalı (Antalya)-Acıgöl-Burdur Gölü (Burdur) Korkuteli (Antalya) arasında kalan Elmalı napları jeolojisi” (TPAO Rap. 2415), Ankara: *TPAO yayınları* (yayımlanmamış), (1987).

Bray, E. E., and Evans. E. D., “Hydrocarbons in nonreservoir-rock source beds: Part 1”, *AAPG Bulletin*, 49. 248-257, (1965).

Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B. and Paulet, J., “Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a West African Lower Cretaceous. “Lacustrine” Section”, *Organic Geochemistry*, 19, 41-52, (1992).

Can, A., Menderes Masifi Buldan bölgesine ait jeolojik etüd. MTA Rapor No: 5192, Ankara, (1966).

- Connan, J. and Cassou, A. M., "Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1-23, (1980).
- Cook, A. C. and Sherwood, N. R., "Classification of oil shales, coals and other organic-rich rocks", *Organic Geochemistry*, 17, 211-22, (1991).
- Coplen, T. B. and Shrestha, Y., "Isotope-abundance variations and atomic weights of selected elements: 2016 (IUPAC Technical Report)", *Pure Appl. Chem.*, 88(12), 1203-1224, (2016).
- Czochanska, Z., Gilbert, T. D., Philp, R. P., Sherard, C. M., Weston, R. J., Wood, T. A. and Woolhouse, A. D., "Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zealand", *Organic Geochemistry*, 12, 123-135, (1988).
- Davis, R. C., Noon, S. W. and Harrington, J., "The petroleum potential of Tertiary coals from Western Indonesia: Relationship to mire type and sequence stratigraphic setting", *International Journal of Coal Geology*, 70, 35-52, (2007).
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassel, S. C. and Eglington, G., "Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation", *Nature*, 272, 216-222, (1978).
- Dyni, J. R., "Geology and resources of some world oil-shale deposits", *Oil Shale*, 20(3), 193-252, (2003).
- Erten, H., Şen, Ş. ve Görmüş, M., "Middle and late Miocene Cricetidae (Rodentia. Mammalia) from Denizli Basin (southwestern Turkey) and a new species of Megacricetodon", *Journal of Paleontology*, 88(3), 504-518, (2014).
- Espitalie, J., *Institut Francais du Pétrole*, Paris: Syntheses Geologiques et Geochimie, (1982).
- Espitalie, J., Deroo, G. and Marquis, F., "RockEval pyrolysis and its applications", *Inst. Francais du Petrole*, 40, 563-784, (1985).
- Espitalie, J., La Porte, J. L., Madec, M., Marquis, F., Le Plat, P., Paulet, J. and Boutefeu, A., "Méthode rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution", *Revue l'Inst. Francais du Pétrole*, 32 (1), 23-42, (1977).
- Fowler, M.G., Goodarzi, F., Gentzis, T. and Brooks, P.W., "Hydrocarbon potential of Middle and Upper Devonian coals from Melville Island, Arctic Canada", *Organic Geochemistry*, 17(6), 681-694, (1991).

- Gavin, J. M., *Oil shale*, Washington, DC: U. S. Government Printing Office, (1924).
- Grantham, P. J., “Sterane isomerisation and moretane/hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks”, *Organic Geochemistry*, 9(6), 293-304, (1986).
- Gürdal, G., “Geochemistry of trace elements in Çan coal (Miocene), Çanakkale, Turkey”, *International Journal of Coal Geology*, 74(1), 28-40, (2008).
- Hanson, A. D., Zhang, C., Moldowan, J. M., Liang, D. G. and Zhang, B. M., “Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China”, *AAPG Bulletin*, 84, 1109-1128, (2000).
- Hanson, A. D., Ritts, B. D., Zinniker, D., Moldowan, J. M. and Biffi, U., “Upper Oligocene lacustrine source rocks and petroleum systems of the northern Qaidam Basin, Northwest China”, *AAPG Bulletin*, 85(4), 601-619, (2001).
- Hao, F., Zhou, X. H., Zhu, Y. M., Zou, H. Y., Bao, X. H. and Kong, Q. Y., “Mechanisms of petroleum accumulation in the Bozhong sub-basin, Bohai Bay Basin, China. Part 1: Origin and occurrence of crude oils”, *Marine and Petroleum Geology*, 26(8), 1528-1542, (2009).
- Hedberg, H. D., “Significance of high-wax oil with respect to genesis of petroleum”, *APPG Bulletin*, 52, 736-750, (1968).
- Hendrix, M. S., Brassell, S. C., Carroll, A. R. and Graham, S. A., “Sedimentology. organic geochemistry and petroleum potential of Jurassic coal measures: Tarim. Junggar and Turpan basins. Northwest China”, *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 79, 929-959, (1995).
- Holzer, H., 88/3, 88/4, 89/3 ve 105/1 ile 89/1 (kısmen) paftalarının jeolojisi hakkında rapor (MTA Rap. no: 2365). Ankara: MTA Yayınları (yayımlanmamış), (1953).
- Horsfield, B., Yordy, K.L. and Crelling, J.C., “Determining the petroleum-generating potential of coal using organic geochemistry and organic petrology”, *Organic Geochemistry*, 13(1-3), 121-129, (1988).
- Huang, W. Y. and Meinschein, W. G., “Sterols as ecological indicators”, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 43, 739-745, (1979).
- Hunt, J. M., “Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter”, *Organic Geochemistry*, 17, 673-680, (1991).

Hunt, J.M., *Petroleum geochemistry and geology*, New York: W. H. Freeman and Company, 743, (1995).

Hunt, J. M., *Petroleum geochemistry and geology*, Second Edition, New York: W. H. Freeman and Company, (1996).

Isaksen, G.H., Curry, D.J., Yeakel, J.D. and Jenssen, A.I., “Controls on the oil and gas potential of humic coals”, *Organic Geochemistry*, 29(1-3), 23-44, (1998).

Jackson, K. S., Hawkins, P. J. and Bennet, A. J. R., “Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough”, *Australian Petroleum Exploration Association Journal*, 20, 143-158, (1985).

Jarvie, D.M., “Total organic carbon (TOC) analysis”, (ed: R.K. Merrill), *Source migration processes and evaluation techniques*, New York: AAPG, (1991).

Karayığit, A.İ., Bulut, Y., Karayığit, G., Querol, X., Alastuey, A., Vassilev, S., Vassilev, C., “Mass balance of major and trace elements in coal-fired Soma power plant, Manisa-Turkey”, *Energy_Sources*, 28 (14): 1311-1320, (2006).

Koçak, K. ve Şenol, H., “Buldan (Denizli) yöresindeki metamagmatik ve magmatik kayaçların jeolojisi ve petrografisi”, *S.Ü. Müh. Mim. Fak. Derg.*, 28, 1, (2013).

Konak, N., Hepşen, N., Öztürk, E. M., Öztürk, Z., Çakmakoğlu, A., Göktaş, F., Sarıkaya, H., Armağan, F., Çatal, E. ve Serdaroğlu, M., “Menderes Masifi'nin G-GD' daki Mesozoyik istiflerinin karşılaştırmalı stratigrafileri ve konumları”, *Türkiye Jeol. Kurultayı Bildiri özleri*, 5, (1987).

Konyalı, Y., Çivril kazası Tokça-Karahacılı bölgesi jeolojik etüdü ve linyit imkanları (MTA Rap. No. 6142). Ankara: MTA Yayınları, (1970).

Koralay, D. B. ve Sarı, A., “Ağsaklar yöresindeki (Göynük/Bolu) bitümlü kayaçların organik jeokimyasal incelemesi”, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 22(1), 42, (2007).

Koralay, D.B., “A review of the elemental composition and redox conditions of Oligocene organic matter-rich deposits, Western Anatolia Turkey”, *Journal of Engineering Research and Applied Science*, 7(1), 711-721, (2018a).

Koralay, D.B., “Denizli Güneydoğusundaki (GB Türkiye) kömürlerin hidrokarbon türetme potansiyeli ve biyomarker özellikleri”, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(1), 20-42, (2018b).

Koralay, D.B., “Organic geochemical characteristics and depositional environment of Late Miocene aged Honaz (Denizli) coal series”, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 24(6), 1192-1199, (2018c).

Koralay, D.B., “Organic maturation and maceral associations of Oligocene sedimentary rocks from Eastern Denizli, Turkey”, *18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018 Conference Proceedings*, 18(1.1), 3-10, (2018d).

Koralay, D. B., “Organic geochemical and isotopic (C and N) characterization of carbonaceous rocks of the Denizli Area Western Turkey”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 116, 90-102, (2014).

Koralay, D.B., Gedik Vural, Z., “A preliminary evaluation of Buldan coals (Denizli/Western Turkey) using pyrolysis and organic petrographic investigations”, *18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018 Conference Proceedings*, 18(1.1), 379-386, (2018e).

Koralay, D.B., Koralay, T., “Denizli Güneydoğusundaki (Honaz/GB Türkiye) Organik Maddece Zengin Kayaçların Jeokimyası ve Organik Petrografik Özelliklerinin İncelenmesi”, TÜBİTAK 114Y668 nolu araştırma projesi, *Pamukkale Üniversitesi*, Denizli, 234, (2018f).

Kroon, J. and Castle, J. W., “Biomarkers in the Upper Devonian Lower Huron Shale as indicators of biological source of organic matter, depositional environment, and thermal maturity”, AAPG Eastern Section Meeting, Washington, DC, September, 25-27, (2011).

Langford, F.F. and Blanc-Valleron, M. M., “Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons versus total organic carbon”, *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 74, 799-804, (1990).

Lebküchner, R., Acıgöl-Afyon-Dinar’ ın kuzeyinde Neojen havzasının detaylı araştırmalarının neticesi hakkında rapor (MTA. Rap. 6186). Ankara: MTA Yayınları (yayımlanmamış), (1970).

Leventhal, J.S., “Metal-rich black shales: formation, economic geology and environmental considerations”, (eds: J. Schieber, W. Zimmerle and P. Sethi), Stuttgart: *Schweizebart’ sche Verlagsbuchhandlung*, (1998).

Lopez, L., Lo Mónaco, S. and Richardson, M., “Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies. Barinas sub-basin. Venezuela”, *Organic Geochemistry*, 29(1-3), 613-629, (1998).

Meyers, P. A., “Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes”, *Organic Geochemistry*, 27, 213-50, (1997).

Moldowan, J.M., Sundararaman, P. and Schoell, M., "Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW Germany", *Organic Geochemistry*, 10, 915-926, (1986).

Mukhopadhyay, P. K., Wade, J. A. and Kruger, M. A., "Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin-Canada", *Organic Geochemistry*, 22, 85-104, (1995).

Nadkarni, R. A., "Characterization of oil shales, analytical techniques", (eds: F.P. Miknis, and J.F. Mckay), American Chemical Society Symposium Series 230, USA: 477, (1983).

Nebert, K., Denizli-Acıgöl merkezinin jeolojisi, 1/100 000 ölçekli Denizli 105/1, 105/2 ve Isparta 106/1 paftalarının sahası içinde yapılan jeolojik harita çalışmaları hakkında rapor (MTA Rap. 2509). Ankara: MTA Yayınları (yayımlanmamış), (1956).

Okay, A., Denizli-Tavas arasındaki bölgenin jeolojisi. İstanbul: İTÜ Yerbilimleri ve Yeryüzü Kaynakları UYG-AR Merkezi Yayınları, (1986).

Öztürk, A., "Homa-Akdağ (Denizli) yöresinin stratigrafisi", *Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni*, 24(1), 75-84, (1981).

Peters, K.E., "Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis", *AAPG Bulletin*, 70 (3), 318-329, (1986).

Peters, K.E. and Cassa, M.R., "Applied source rock geochemistry", AAPG Memoir. 60, 93-120, (1994).

Peters, K.E. and Moldowan, J.M., "Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum", *Org. Geochem.*, 17(1), 47-61, (1991).

Peters, K.E. and Moldowan, J.M., *The biomarker guide. Interpreting, molecular fossils in petroleum and ancient sediments*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, (1993).

Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M., *The biomarker guide volume 1* (Second edition), UK: Cambridge University Press, (2005).

Petersen, H. I., "The petroleum generation potential and effective oil window of humic coals related to coal composition and age", *International Journal of Coal Geology*, 67, 221-248, (2006).

- Philp, R.P. and Gilbert, T.D., "Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material", *Organic Chemistry*, 10, 73-84, (1986).
- Pratt, L.M., Comer, J.B. and Brassell, S.C., *Geochemistry of organic matter in sediments and sedimentary rocks*, USA: Society for Sedimentary Geology, (1992).
- Rice, D.D., Clayton, J.L. and Pawlewicz, M.J., "Characterization of coal-derived hydrocarbons and source-rock potential of coal beds, San Juan Basin, New Mexico and Colorado, U.S.A.", *International Journal of Coal Geology*, 13(1-4), 597-626, (1989).
- Salleh, Z., Jamil, A.S.A., Mohamed, K.R., Ali ve C.A., "Hydrocarbon generation potential of the coals and shales around the Eucalyptus Campsite area, Maliau Basin, Sabah", *Bulletin of the Geological Society of Malaysia*, 54, 147-158, (2008).
- Sarı, A., Döner, Z. ve Koca, D., "Source rock characteristics of Eocene bituminous shales and the effect of redox conditions on source rock potential, Nallıhan (Ankara) Central Anatolian Basin", *Energy Sources, Part A*, 38(2), 227-235, (2016).
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M., "Use of biological markers in petroleum exploration", (ed: R.B. Johns), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, 24, 261-290, (1986).
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M., "Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils", *Geochimica Cosmochimica Acta*, 42, 77-95, (1978).
- Shen, J. and Huang, W., "Biomarker distributions as maturity indicators in coals, coaly shales, and shales from Taiwan", *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 18, 739-755, (2007).
- Sinninghe-Damsté, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J.M. and De Leeuw, J.W., "Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification", *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59, 1895-1900, (1995).
- Stanley, R.G., McLean, H. and Pawlewicz, M.J., "Petroleum Source Potential and Thermal Maturity of the Tertiary Usibelli Group of Suntrana. Central Alaska. Geologic Studies in Alaska by the U. S. Geological Survey. 1989", (eds: J.H. Dover and J.P. Galloway), Washington: United States Government Printing Office, (1990).

Stanley, R.G., Lillis, P.G., Pawlewicz, M.J. and Haeussler, P.J., “Rock-Eval Pyrolysis and Vitrinite Reflectance Results from the Sheep Creek 1 Well, Susitna Basin, South-Central Alaska. Reston”, Virginia: U. S. Geological Survey, (2014).

Stow, D.A.V., Huc, A.-Y. and Bertrand, P., “Depositional processes of black shales in deep water”, *Marine and Petroleum Geology*, 18, 491-498, (2001).

Sun, S., Denizli - Uşak arasının jeolojisi ve linyit olanakları (Rapor No: 9985). Ankara: MTA Yayınları, (1990).

Sýkorová, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G. H. and Flovers D., “Classification of huminite –ICCP System 1994”, *Coal Geology*, vol. 62, pp 85-106, (2005).

Şenel, M., Denizli-J9, 1/100 000 ölçekli jeoloji haritası ve açıklama kitapçığı. Ankara: MTA Yayınları, (1997).

Şimşek, Ş., Denizli-Kızıldere-Tekkehamam-Tosunlar-Buldan-Yenice alanının jeolojisi ve jeotermal enerji olanakları (Rapor No: 7846). Ankara: MTA Yayınları, (1984).

Taner, A.C., “Amerika Avustralya Kömür Damarları ve Şeyl Kayalarına Dayalı Doğalgaz (Coal Seam Gas-CSG) Üretimi ve Kaya Gazı (Doğalgaz) Devrimi [online]”, (10 Mart 2014), http://www.fmo.org.tr/_yayinlar/faydali-bilgiler, (2011).

Teerman, S.C. ve Hwang, R.J., “Evaluation of the liquid hydrocarbon potential of coal by artificial maturation techniques”, *Organic Geochemistry*, 17(6), 749-764, (1991).

Tian, J., Liu, J., Zhang, Z., Cong, F., “Hydrocarbon-generating potential, depositional environments, and organisms of the Middle Permian Tarlong Formation in the Turpan-Hami Basin, Northwestern China”, *The Geological Society of American Bulletin*, 129, 1252-1265, (2017).

Tissot, B., and Espitalié, J., "L'évolution thermique de la matière organiques des sédiments. Application d'une simulation mathématique", *Rev. l'Inst. Français petrole*, 30, 743-777, (1975).

Tissot, B. P. and Welte, D.H., *Petroleum formation and occurrence*, New York: Springer Verlag, (1984).

Ünalın, G., *Kömür Jeolojisi* (MTA eğitim serisi-41). Ankara: MTA Yayınları, (2010).

Volkman, J.K., “A review of sterol markers form marine and terrigenous organic matter”, *Organic Geochemistry*, 9, 83-99, (1986).

Waples, D.W. and Machihara, T., “Biomarkers for geologists-a practical guide to the application of steranes and triterpanes in Petroleum Geology”, *AAPG Bulletin*, Methods in Exploration Series, No:9, 85 pp, (1991).

Waples, D., *Petrol Jeologları İçin Organik Jeokimya*, (Çev: Ali Sarı, A.U.F.F. Döner Sermaye işletmesi Yayınları No: 47, 15-36, (1997).

Ward, C.R., *Coal geology and coal technology*, United States: Blackwell Scientific Publications, (1984).

Ward, C.R., *Kömür jeolojisi ders notları*, (Çev: F. Ocakoğlu ve A. Özdemir), 19-25, (2015).

Yalçın, M.N., Inan, S., Gürdal, G., Mann, U., ve Schaefer, R.G., “Carboniferous coals of the Zonguldak basin (northwest Turkey): Implications for coalbed methane potential”, *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 86(7), 1305-1328, (2002).

Yalçinkaya, S., Ergin, A., Taner, K., Afşar, Ö.P., Dalkılıç, H. ve Özgönül, E., “Batı Torosların jeoloji raporu (MTA. Rap. 7898)”. Ankara: MTA Yayınları (yayımlanmamış), (1986).

Yen, T.F., and Chilingarian, G.V., *Oil shale*. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, (1976).

Yılmaz, Y., Genç, Ş.C., Gürer, Ö.F., Karacık, Z., Altunkaynak, Ş., Bozcu, M., Yılmaz, K. ve Elmas, A., “Sayfa 211-336. Ege Denizi ve Ege Bölgesi’ nin jeolojisi ve evrimi, Türkiye Denizlerinin ve yakın çevresinin jeolojisi”, (ed: N. Görür), İstanbul: İTÜ Yayınları, (1999).

Zumberge, J.E., “Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: a multivariate statistical approach”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1625-1637, (1987).

9. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : ZUHAL GEDİK VURAL
Doğum Yeri ve Tarihi : BERGAMA 01.01.1986
Lisans Üniversite : PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
Elektronik posta : zuhalgedik@outlook.com
İletişim Adresi : Sancak mah. 64/21 Selçuklu/KONYA

Yayın Listesi : Koralay, D.B. ve Gedik Vural, Z., “A preliminary evaluation of buldan coals (denizli/western turkey) using pyrolysis and organic petrographic investigations”, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference : SGEM : Surveying Geology & mining Ecology Management*, (18) (1.1), 3-10, (2018).