

**Acıgöl (Denizli/TÜRKİYE) Kuzeybatısındaki Oligosen Yaşlı
Sedimanter Birimlerin Organik ve İnorganik Jeokimyasal
Özelliklerinin Araştırılması**

Proje No: 110Y356

Yrd. Doç. Dr. Demet Banu KORALAY

ÖNSÖZ

Eskiden beri dünyada doğal kaynak olarak bilinen petrol rezervleri süratli bir şekilde tüketilmektedir. Bu nedenle dünya'nın enerji ihtiyacını karşılayacak yeni doğal kaynaklara ihtiyaç duyulmaktadır. OM' ce zengin kayaçlardan kömür ve bitümlü şeyller pek çok ülkede petrole alternatif olabilecek çok önemli bir doğal kaynak olarak kullanılmaktadır. Örneğin Avustralya, Fransa, Estonya, İskoçya ve daha pek çok ülkede petrolden elde edilen pek çok ürün bitümlü şeyllerden üretilmektedir. Ekonomik olarak kabul edilen bitümlü şeyllerden ton başına 30 galon petrol üretimi yapılabilmektedir. Dünya'daki bitümlü şeyllerden yaklaşık olarak 30 trilyon bbl (bbl = 42 US gallon = 159 litre) şeyl petrolü üretilebileceği hesaplanmaktadır, ancak bugünkü ekonomik koşullarda bunun ancak % 2'sinin üretildiği bilinmektedir. Çünkü başta ülkemiz olmak üzere pek çok ülkede bitümlü şeyllerin ekonomik önemleri henüz yeterince bilinmemektedir.

Yurdumuzda bugüne kadar petrol üretimleri ve aramaları özellikle Kretase ve öncesi birimler üzerinde yapılmakta olup, daha genç birimler üzerinde arama ve üretim çalışmaları yok denecek kadar azdır.

TÜBİTAK tarafından desteklenen bu proje çalışmasının iki yönlü amacı bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, Denizli iline bağlı Çivril ve Çardak arasında, Acıgöl kuzey batısında yüzlek veren ve organik maddece zengin olan kömür ve bitümlü şeyllerin içermiş olduğu organik maddelerin türünü, çökelim ortamlarını ve olgunlaşmalarını tespit ederek hidrokarbon potansiyelini belirlemektir.

İkinci amaç ise, organik maddece zengin kayaçların iz elementleri çökel kayalara oranla daha yüksek oranlarda biriktirme özelliklerinden yararlanarak çalışma alanında OM' ce zengin kayaçlar içerisinde yoğunlaşmış olan iz elementlerin yoğunlaşma oranlarını ortaya çıkartmaktır. Bu kayaçlar içerisindeki iz elementlerin (V, Ni, Co, Mo, Cu, Pb, Zn, Mn, As, Au, Cr...) OM ile ilişkileri belirlenerek, OM, iz elementler ve çökelme ortamının jeokimyasal koşulları arasında ilişki kurulmaya çalışılacaktır.

ÖZET	1
ABSTRACT	2
1. GİRİŞ	3
2. BÖLGENİN STRATİGRAFİSİ	4
3. GEREÇ VE YÖNTEM	5
3.1 Literatür Çalışmaları	5
3.2 Arazi Çalışmaları	5
3.3 Laboratuvar Çalışmaları	8
4. GENEL JEOLJİ	9
4.1 Hayrettin Formasyonu' nun Organik Maddece Zengin Seviyeleri	15
5. ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER	28
5.1 Organik Madde Miktarı ve Hidrokarbon Üretme Potansiyeli	34
5.2 Organik Madde Tipi	37
5.3 Organik Maddenin Olgunluğu	40
5.4 Organik Fasiyes İncelemeleri	42
5.5 Kömürlerin Moleküler Bileşimi	43
5.5.1 Gaz kromatografi (GC) incelemeleri	43
a) N-alkanlar ve isoprenoidler	44
5.5.2 Gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) incelemeleri	53
a) Steranlar ve terpanlar	69
5.5.3 İzotop incelemeleri	71
6. İNORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER	75
6.1 XRD İncelemeleri	75
6.2. XRF İncelemeleri	79
6.3 Kömürdeki İnorganik Bileşenlerin Kaynağı	96
7. SONUÇLAR	98
8. KAYNAKLAR	100

TABLO VE ŞEKİLLER LİSTESİ

TABLolar

Tablo 1. Denizli M23-a2 paftasına ait çalışma alanından alınan ölçülü stratigrafik kesit ve nokta örneklerin koordinatları ile litoloji bilgileri.

Tablo 2. Hayrettin Formasyonu' nun organik maddece zengin çamurtaşı ve kömürlerinin Corg (%) değerleri piroliz analiz sonuçları.

Tablo 3. TISSOT and Welte (1984), PETERS and Cassa (1994) ve JARVIE (1991)' e göre kaynak kayanın petrol potansiyelini belirlemede kullanılan jeokimyasal parametreler.

Tablo 4. Hayrettin Formasyonu' na ait organik maddece zengin kayaçların Corg miktarları ve kaynak kaya kalitesi değerlendirmesi.

Tablo 5. PETERS and Cassa (1994)' a göre kaynak kayaların petrol potansiyelini belirlemede kullanılan Corg (%) miktarları ve S₁, S₂ hidrokarbon değerleri.

Tablo 6. Hayrettin Formasyonu bitümlü kayaçlarının kerojen tip tayini sonuçları.

Tablo 7. HI sınır değerlerine göre kerojen tipleri (PETERS and Cassa, 1994).

Tablo 8. Potansiyel verim ile kaynak kaya potansiyeli arasındaki ilişki (ESPITALIE et al. 1977, BOSTOCK, 1979).

Tablo 9. Kerojen tiplerine göre değişiklik gösteren Tmax sınır değerleri (ESPITALIE et al. 1985).

Tablo 10. Üretim indeksi (PI) sınır değerlerine göre olgunlaşma düzeyi (PETERS and Cassa 1994).

Tablo 11. Organik fasiyeslerin genelleştirilmiş mikroskobik ve kimyasal karakteristikleri (JONES, 1987).

Tablo 12. GC ve GC-MS analizlerinden elde edilen fragmentogramlarda kullanılan örnek numaraları ve gerçek örnek numaraları.

Tablo 13. Gaz kromatografi sonuçları ve hesaplanan parametreler.

Tablo 14. m/z 191 iyon fragmentogramında terpan pik tanımlaması.

Tablo 15. m/z 217 iyon fragmentogramında steran pik tanımlaması.

Tablo 16. Gaz kromatografi (GC) sonuçları ile m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.

Tablo 17. Hayrettin Formasyonu örneklerinin duraylı $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ değerleri.

Tablo 18. Kömürlerdeki bazı elementlerin muhtemel bulunuş biçimleri.

Tablo 19. Hayrettin Formasyonu kömürlerinin element konsantrasyonları.

Tablo 20. Hayrettin Formasyonu kömürleri ile Amerika, İngiliz, Avustralya ve Çin kömürlerindeki iz element konsantrasyonlarının ppm cinsinden aritmetik ortalama değerleri.

Tablo 21. Hayrettin Formasyonu kömürleri ile İspanya antrasitik kömürleri, Çin, Amerika ve dünya kömürlerinin ana ve iz element ortalama değerleri (% ile belirtilenler haricindekiler ppm değerindedir).

Tablo 22. Hayrettin Formasyonu kömürlerinin içerdiği elementlerin İspanya, Çin, Amerika kömürleri ve ortalama kömür bileşimine göre zenginleşme faktörleri.

ŞEKİLLER

Şekil 1. Çalışma alanı jeoloji haritası (GÖKTAŞ vd. 1989' dan değiştirilerek alınmıştır).

Şekil 2.a) Armutalan Formasyonu' na ait ofiyolit kökenli kısmen pekleşmiş çakıltaşları. b) Çakıltaşları arasındaki talk damarı. c) Çakıltaşları içerisindeki kum mercekleri. d) Kireçtaşı, harzburjit, serpantin, gabro ve piroksenit çakılları.

Şekil 3. Kirazlı Üyesi' ne ait kumtaşı ara düzeyleri içeren çamurtaşı istif. Tabaka duruşları $K15^{\circ}D$, $48^{\circ}KB$ ve $K55^{\circ}D$, $38^{\circ}KB$ olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.a) Avdan Üyesi' ne ait çakıltaşı-kumtaşı-çamurtaşı ardalanmasından oluşan istif. b) Çakıltaşlarının yakından görünüşü. c) Avdan Üyesi' ne ait çamurtaşı-kumtaşı ardalanması. d) Çamurtaşı-kumtaşı ardalanmasının yakından görünüşü. Kumtaşlarında ölçülen tabaka duruşu, $K66^{\circ}D$, $54^{\circ}GD$ ' dur.

Şekil 5.a) Çardak Formasyonu Maymundağ Üyesi' ne ait kumtaşı-çakıltaşı birimi. b) Çakıltaşı-kumtaşı sınırı. c) Çakıltaşı bloğu. d) Kumtaşı tabakalarının çatlaklarında rastlanan aragonit oluşumları.

Şekil 6.a) Orta-kalın katmanlı kumtaşları. Tabaka ölçüsü $K42^{\circ}B$, $12^{\circ}KD$. b) Kumtaşı tabaka yüzeylerinde gözlenen su oygu izleri. c) Hayrettin Formasyonu' nun çamurtaşı ara düzeyleri içeren çeşitli tane boylarına sahip kumtaşları. Tabaka ölçüsü $K23^{\circ}D$, $22^{\circ}GD$.

Şekil 7. a) Yer yer demiroksit sıvımalı, yapraksı, kolay kırılabilen kömür bandı. b) Sarımsı kahverengimsi, tabakalanmaya dik yönde kalsit dolguları içeren, killi kumtaşı.

Şekil 8.a) Kömür damarının en altında bulunan kumlu kireçtaşı birimi. b) Kolaylıkla ayrışan, yapraklanmalı, demiroksit sıvımalı yer yer kil bantları içeren kömürlü seviye.

Şekil 9. Hayrettin Formasyonuna ait kömürlü seviye ve yan kayalardan alınan sistematik örnekler ve litolojileri (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası, $35^{\circ} 48' 70'' N$, $03^{\circ} 64' 70'' E$, 1311m).

Şekil 10. (a) Alt kömür damarına ait kömürlü seviye, (b) yeşilimsi gri renkli çamurtaşı ile ince taneli, ince tabakalı kumtaşı ardalanmasından oluşan istif, (c) ince-orta tabakalı, ince taneli kumtaşı ve kumlu kireçtaşı ardalanmasından oluşan istif, (d) ince tane boylu kumtaşları

içerisinde yer alan kaba tane boylu kumtaşı merceği, (e) organik maddeli çamurtaşı, (f) Üst kömürlü seviye.

Şekil 11. Hayrettin Formasyonu' na ait çamurtaşı ara düzeyleri içeren orta-kalın katmanlı kumtaşları ve altındaki organik maddece zengin seviye.

Şekil 12. Hayrettin Formasyonu' na ait kumtaşı ve çamurtaşlarının arasında gözlenen kömürlü seviye (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 33° 97' 20'' N, 04° 42' 80'' E, 1395 m).

Şekil 13. (a) Organik maddece zengin çamurtaşı, (b) ve (c) bitki kırıntılı ve okside olmuş seviyeler içeren kömürler.

Şekil 14. Kirazlı Dere yatağı boyunca Hayrettin Formasyonu' nun kumtaşları arasında depolanan kömürler (Koordinatlar: Denizli M23-a2 paftası 33° 49' 10'' N, 04° 50' 80'' E, 1411 m ve 32° 76' 50'' N, 03° 70' 90'' E, 1485 m).

Şekil 15. Hayrettin Köyü Aşağı mahalle mevkiinde çamurtaşları ile birlikte görülen organik maddece zengin kömür nodülleri içeren şeylli seviyeler.

Şekil 16. Kapaklıtaş Dere içerisinde kumtaşlarının altında yer alan organik maddece zengin çamurtaşı-şeylli birim.

Şekil 17.a ve b) Kapaklıtaş Dere içerisindeki organik maddece zengin seviyelerin genel görünümü ve organik maddeli seviyelerin üzerinde bulunan kumtaşı-çamurtaşı ardalanması (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 39° 34' 80'' N, 01° 86' 00'' E, 1140 m). c ve d) Dere yatağı boyunca 50-60 cm kalınlığında merceksel organik maddece zengin çamurtaşları (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 39° 05' 80'' N, 01° 75' 50'' E, 1160 m).

Şekil 18.a ve b) Meyre Köyü' nde gözlenen organik maddeli istifin genel görünümü ve bol fosilli çamurtaşları. c ve d) Organik madde içeren şeyller (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 41° 41' 00'' N, 00° 54' 10'' E, 1124 m).

Şekil 19. Hayrettin formasyonu organik maddece zengin kayaçlarının a) HI-Tmax diyagramı b) HI-OI diyagramı c) Algal/Amorf kerojen+exinit – İnertinit – Vitritin üçgen diyagramındaki konumları.

Şekil 20. Hayrettin Formasyonu' na ait organik maddece zengin kayaçların a) HC-Corg b) HI-Corg c) S₁-Corg diyagramındaki konumları.

Şekil 21. Hayrettin Formasyonu' na ait organik maddece zengin birimlerin Pr/n-C₁₇-Ph/n-C₁₈ diyagramındaki konumları (HUNT, 1995).

Şekil 22. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 3 ve BHY 4 nolu örneklerin fragmentogramları.

Şekil 23. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 6 ve BHY 7 nolu örneklerin fragmentogramları.

Şekil 24. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY14 ve HK 3 nolu örneklerin fragmentogramları.

Şekil 25. Hayrettin Formasyonu' na ait HK 4 ve HK 5 nolu örneklerin fragmentogramları.

Şekil 26. Hayrettin Formasyonu' na ait HYR 2 ve HYR 9 nolu örneklerin fragmentogramları.

Şekil 27. Hayrettin Formasyonu' na ait ÇKD 2 ve MY 4 nolu örneklerin fragmentogramları.

Şekil 28. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 3 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 29. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 4 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 30. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 6 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 31. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 7 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 32. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 14 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 33. Hayrettin Formasyonu' na ait HK 3 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 34. Hayrettin Formasyonu' na ait HK 4 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 35. Hayrettin Formasyonu' na ait HK 5 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 36. Hayrettin Formasyonu' na ait HYR 2 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 37. Hayrettin Formasyonu' na ait HYR 9 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 38. Hayrettin Formasyonu' na ait ÇKD 2 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 39. Hayrettin Formasyonu' na ait MY 4 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Şekil 40. Hayrettin Formasyonu' na ait örneklerin tipik XRD tüm kayaç difraktogramları.

Şekil 41. a) Hayrettin Formasyonu kömürlerinde kuzeybatı İspanya kömürlerine göre zenginleşen elementlerin grafiksel olarak gösterimi.

Şekil 41. b) Hayrettin Formasyonu kömürlerinde Çin kömürlerine göre zenginleşen elementlerin grafiksel olarak gösterimi.

Şekil 41. c) Hayrettin Formasyonu kömürlerinde Amerika kömürlerine göre zenginleşen elementlerin grafiksel olarak gösterimi.

Şekil 41. d) Hayrettin Formasyonu kömürlerinde ortalama kömür bileşimine göre zenginleşen elementlerin grafiksel olarak gösterimi.

ÖZET

Ege bölgesinin en yaygın kaya topluluğu Neojen havza çökelleridir. Trakya ve bazı Ege adaları dışında tüm Batı Anadolu'da çökeltme Erken Miyosen'de karasal bir ortamda başlamıştır. Çökeltme çoğunlukla birbirleriyle bağlantılı ve düşük enerjili götsel ortamlarda gelişmiştir. Bu tür ortamların en yaygın çökelleri olan kömür ve bitümlü şeyller Batı Anadolu'daki bütün havzalarda görülmektedir. Erken Miyosen karasal çökelt kayalarının gelişimi, birçok yörede K-G gidişli fay sistemleri tarafından kontrol edilmektedir.

Bu çalışmada, Acıgöl (Çardak-Denizli) kuzeybatısında yayılım gösteren organik madde içerikli kaya topluluklarının (bitümlü şeyl ve kömür) stratigrafik, yapısal konumları belirlenecek ve 1/10 000 ölçekli detay jeoloji haritaları hazırlanacaktır. Ayrıca, organik madde içerikli birimlerin; toplam organik madde (OM) miktarı, tipi, olgunluğu, hidrokarbon üretme potansiyeli, organik fasiyes incelemeleri gibi organik jeokimyasal çalışmalar ile içerdikleri P, S, Mo, V, Cu, Zn, Ni, Cr, U, Co, Mn, Fe, Sr, Mg, Ba, Na, K, Pb, Au, Ag, As, Re, La, Ce, Pr, Nd, Sm ve Y gibi iz elementleri bünyelerinde biriktirebilme özellikleri araştırılacaktır. Bu proje sonucunda, organik maddece zengin kayalar içerisindeki element zenginleşmelerinin sebepleri ve bu kayalar içerisindeki elementlerin OM ile ilişkileri belirlenerek, çökeltme ortamının jeokimyasal koşulları ortaya çıkarılacaktır.

Anahtar Kelimeler: Organik madde, bitümlü şeyl, kömür, Acıgöl, organik jeokimya, iz element

ABSTRACT

Neogene basin deposits are the most common rock assemblages of the Aegean region. Deposition of all of Western Anatolia except for some Thrace and the Aegean islands has started in early Miocene in a terrestrial environment. Deposition developed low-energy lacustrine environments, mainly related to each others. This is the most common deposits of this type of environments with coal and bituminous shales are seen in all the basins in Western Anatolia. Development of the Early Miocene continental sedimentary rocks has been controlled in a multi-region by N-S trending fault systems.

In this study, expanding to the north west of the Acıgöl (Çardak-Denizli) containing organic matter rock assemblages (bituminous shale and coal) will be determined stratigraphic and structural positions and prepared 1/10 000 scale detailed geological maps. In addition, the units containing organic matter such as organic geochemical studies of total amount of organic matter (OM), type of OM, maturation of OM, potential of hydrocarbon production, and organic facies studies that contains such as P, S, Mo, V, Cu, Zn, Ni, Cr, U, Co, Mn, Fe, Sr, Mg, Ba, Na, K, Pb, Au, Ag, As, Re, La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y trace elements to accumulate within their properties investigated. As a result of this project, by determining the causes of the element enrichments in the organic matter rich rocks and the relationship between the elements in these rocks and OM, will be revealed geochemical conditions of the depositional environment.

Keywords: Organic matter, bituminous shale, coal, Acıgöl, organic geochemistry, trace element

1. GİRİŞ

Enerji kaynakları dünyanın en önemli ilgi alanlarından biridir. Petrol ve doğal gaz kaynakları sınırlı olan Türkiye gibi ülkeler için fosil yakıtlar çok daha büyük önem kazanmaktadır. Enerji açısından dışa bağımlılıktan kurtulmak için kaynaklarımızdan en iyi şekilde yararlanmamız gerekmektedir. Ülkemizdeki önemli fosil enerji kaynaklarından linyit ve taşkömürünün yanı sıra organik maddece zengin kayalardan kömür ve bitümlü şeyller pek çok ülkede petrole alternatif olabilecek çok önemli bir doğal kaynak olarak kullanılmaktadır (ARVO, 2007).

Bu çalışma Acıgöl (Çardak-Denizli) kuzeybatısında yayılım gösteren organik madde içerikli kayaların (bitümlü şeyl ve kömür) toplam organik madde miktarı, organik madde tipi, içermiş oldukları organik maddenin olgunluğu, hidrokarbon üretme potansiyeli ve organik fasiyes incelemeleri gibi organik jeokimyasal çalışmalar ile içerdikleri P, S, Mo, V, Cu, Zn, Ni, Cr, U, Co, Mn, Fe, Sr, Mg, Ba, Na, K, Pb, Au, Ag, As, Re, La, Ce, Pr, Nd, Sm ve Y gibi iz elementleri bünyelerinde biriktirebilme özelliklerinin araştırılması amacıyla başlatılmıştır. Bu çalışma sonucunda, organik maddece zengin kayalar içerisindeki element zenginleşmelerinin sebepleri ve bu kayalar içerisindeki elementlerin OM ile ilişkileri belirlenerek, çökme ortamının jeokimyasal koşulları ortaya çıkarılacaktır. Ayrıca bu birimlerin stratigrafik ve yapısal konumlarının belirlenmesi ve 1/25 000 ölçekli detay jeoloji haritalarının hazırlanması amaçlanmıştır.

2. BÖLGENİN STRATİGRAFİSİ

Çalışma alanındaki tortul birimler, Paleojen, Neojen ve Kuvaterner yaşlı genç alüvyal çökellerden oluşmaktadır. Bölgede en yaşlı birim, Triyas yaşlı Likya naplarına ait kristalize kireçtaşı, dolomit ve metaçakıldaşlarından oluşan masif görünümlü istifdir. Çalışma alanında Paleojen yaşlı kireçtaşı ve dolomit çökellerinin en iyi gözlemlendiği yer Baklan grabeninin doğu sınırını oluşturan Beşparmak Dağlarıdır. Bölgenin genelleştirilmiş stratigrafik kesitinde bu birim Eosen öncesi olarak yaşlandırılmıştır. Birimin üzerine uyumsuz olarak çakıldaş, kumtaşı ve çamurtaşı ardalanmasından oluşan Eosen yaşlı Başçeşme Formasyonu gelmektedir. Çalışma alanının güneybatı kesiminde yüzlek veren Başçeşme Formasyonu üzerine gelen Oligosen yaşlı karasal, yer yer sığ denizel, şelf ve fan delta çökellerinden oluşan Acıgöl Grubu tarafından uyumsuz olarak üzerlenir. Acıgöl Grubu, GÖKTAŞ vd. (1989) tarafından 5 formasyona ayrılmıştır. Bunlar alttan üste doğru sırasıyla; Armutalan Formasyonu, Çardak Formasyonu, Hayrettin Formasyonu, Tokça Formasyonu ve Bozdağ Formasyonudur. Oligosen yaşlı Acıgöl Grubunun üzerine tamamen karasal ortamı karakterize eden gölsel kireçtaşı, marn, traverten ve tufa çökellerinden oluşan Pliyosen yaşlı Çameli Formasyonu gelmektedir. Çameli Formasyonunun üzerine uyumsuz olarak yamaç molozu, alüvyal yelpazeleri, alüvyon dolgularından oluşan Kuvaterner yaşlı kumlu, çakıllı, siltli çökeller gelmektedir (TOKER, 2008).

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Literatür Çalışmaları

Denizli ve çevresiyle ilgili önceki yıllara ait çalışmalar incelenmiştir. Özellikle çalışmanın yapıldığı Denizli ilinin kuzeydoğusundaki Acıgöl ile Çivril arasında yayılım gösteren kaya türü topluluklarına yönelik eski ve yeni çalışmalar derlenmiştir.

3.2 Arazi Çalışmaları

Çalışma konusunu oluşturan organik maddece zengin kayaç birimlerinin bulunduğu lokasyonlara 1 Haziran-1 Aralık 2011 döneminde, iklim durumunun elverdiği Haziran ve Temmuz aylarında arazi çalışmaları yapılmıştır. Çalışma alanı Denizli M23-a2 paftasında, Denizli' nin yaklaşık 70 km kuzeydoğusundaki Dazkırı ilçesi yakınlarında, Çivril-Çardak ilçeleri arasındaki 154 km²' lik bir alanı kapsamaktadır. Denizli-M23-a2 paftasına ait 1/25 000 ölçekli ayrıntılı jeolojik haritası GÖKTAŞ vd. (1989)' a göre çizilmiş ve diğer formasyonlarla olan ilişkileri net olarak ortaya konulmuştur. Uygun yüzleklerde ölçülü stratigrafik kesitler yapılarak, sistematik örnek alımı gerçekleştirilmiş ve ayrıntılı olarak litoloji tanımlamaları yapılmıştır. Organik maddece zengin seviyelerin yatay ve düşey (1 m' den az) yayılımlarının fazla olmadığı lokasyonlarda ölçülü stratigrafik kesit alınmamış, nokta örnek alımına gidilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Denizli M23-a2 paftasına ait çalışma alanından alınan ölçülü stratigrafik kesit ve nokta örneklerin koordinatları ile litoloji bilgileri

Örnek sayısı	Formasyon	Koordinat	Örnek no	Litoloji	Kalınlık (m)		
1	Hayrettin frm.	35° 48' 70" N 03° 64' 70" E 1311 m Hayrettin köyü	BHY 1	Kumlu kçt	10.2 (ÖSK 1)		
2			BHY 2	Kömür			
3			BHY 3	Kömür			
4			BHY 4	Kömür			
5			BHY 5	Kömür			
6			BHY 6	Kömür			
7			BHY 7	Kömür			
8			BHY 8	Kömür			
9			BHY 9	Kmtş, kumlu kçt			
10			BHY 10	Kumtaşı			
11			BHY 11	OM'li killi birim			
12			BHY 12	OM'li çmtş			
13			BHY 13	Kömür			
14			BHY 14	Kömür			
15	Hayrettin frm.	32° 88' 90" N 04° 10' 30" E 1436 m Hayrettin köyü	DKM 1	Kumtaşı	Nokta örnek		
16			33° 97' 20'' N 04° 42' 80'' E 1395 m Hayrettin köyü Kirazlı dere	DHY 1	OM li çmtş	6.4 (ÖSK 2)	
17				DHY 2	OM li çmtş		
18				DHY 3	OM li çmtş		
19				DHY 4	OM li çmtş		
20				DHY 5	Kömür		
21				DHY 6	Kömür		
22				DHY 7	Fosilli kmtş		
23				DHY 8	Kumtaşı		
24				DHY 9	Kumtaşı		
25			33° 49' 10'' N 04° 50' 80'' E 1411 m Hayrettin köyü	HK 1	Kömür	Nokta örnek	
26				HK 2	Kömür		
27				33° 24' 30'' N 04° 60' 70'' E 1402 m Hayrettin köyü	HK 3		Kömür
28					HK 4		Kömür
29	HK 5	Kömür					
30	Çardak frm Kirazlı üyesi	Kavaklıdere'den Mecidiye köyüne doğru yol güzergahı üzeri	KR 1	Çamurtaşı	Nokta örnek		

Örnek sayısı	Formasyon	Koordinat	Örnek no	Litoloji	Kalınlık (m)
31	Çardak frm Maymundağ üyesi	Hayrettin köyü yol güzergahı üzeri	MAY 1	Kumtaşı	Nokta örnek
32	Çardak frm Maymundağ üyesi	Hayrettin köyü yol güzergahı üzeri	MAY 2	Çakıлтаşı	Nokta örnek
33	Hayrettin frm.	Hayrettin köyünün 15° kuzeyinde, Aşağı mahalle yol güzergahı üzeri	HYR 1	Kömür	Kömür merceğinden nokta örnek alımı
34			HYR 2	Kömür	
35			HYR 3	Kömür	
36			HYR 4	Kömür	
37			HYR 5	Kömür	
38			HYR 6	Kömür	
39			HYR 7	Kömür	
40			HYR 8	Kömür	
41			HYR 9	Kömür	
42			HYR 10	Kömür	
43	Çardak frm Avdan üyesi	Avdan köyüne 1.5 km kala yol güzergahı üzeri	AVD 1	Kumtaşı	Nokta örnek
44	Hayrettin frm.Dazkırı üyesi	39° 44' 20'' N 03° 49' 00'' E 996 m Çiftlik köyü	DZK 1	Marn	Nokta örnek
45	Hayrettin frm.	39° 58' 40'' N 01° 83' 40'' E 1145 m ve 39° 05' 80'' N 01° 75' 50'' E 1160 m Çiftlik köyü	ÇKD 1	Kömür	2 m kalınlığındaki kömür merceğinden nokta örnek alımı
46			ÇKD 2	Kömür	
47			ÇKD 3	Kömür	
48			ÇKD 4	Kömür	
49			ÇKD 5	Kömür	
50			ÇKD 6	Kömür	
51			ÇKD 7	OM' li çmş	
52			ÇKD 8	OM' li çmş	
53			ÇKD 9	OM' li çmş	
54			ÇKD 10	OM' li çmş	
55			ÇKD 11	OM' li çmş	
56			ÇKD 12	Kömür	
57			ÇKD 13	Kömür	
58			ÇKD 14	Kömür	
59	41° 41' 00'' N 00° 54' 10'' E 1124 m Meyre (Yayla) köyü	MY 1	Kömür	80 cm kalınlığında kömür damarından alınan nokta örnek	
60		MY 2	Kömür		
61		MY 3	Kömür		
62		MY 4	Kömür		
63		MY 5	Kömür		

3.3 Laboratuvar Çalışmaları

Çalışma amacına uygun olarak belirli lokasyonlardan derlenen organik maddece zengin örneklerin organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla piroliz ve toplam organik karbon analizi, organik petrografik analizler, gaz kromatografi (GC), gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS), $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ duraylı izotop analizleri ile element jeokimyası ve mineralojik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla XRF ve tüm kaya XRD analizlerine örnek hazırlama aşaması laboratuvar çalışmalarını oluşturmaktadır.

Örneklerin toplam organik karbon (TOC), piroliz, gaz kromatografi (GC), gaz kromatografi-kütle spektrometre ve organik petrografik analizleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. TOC/Piroliz analizleri “Rock Eval-6” (RE-6) cihazında IFP 160000 (Institut Francais du Petrole) standardı kullanılarak yapılmıştır. Gaz kromatografi analizi, “Agilent 6850 GC” cihazında Tüm Özüt GC yöntemiyle, CS_2 (karbon sülfür) ile seyreltilerek analiz edilmiştir. Gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) bileşen analizi “Agilent 7890A/5975C” GC-MS cihazı ile yapılarak, steran ve hopan bileşim özellikleri belirlenmiştir. Organik petrografik analizlerden kerojen tipi tayini “Zeiss Axioplan” marka mikroskop kullanılarak, vitrinit yansıması ölçümü ise “Leica DM 2500P” marka mikroskop ve safir (0.593) standart kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

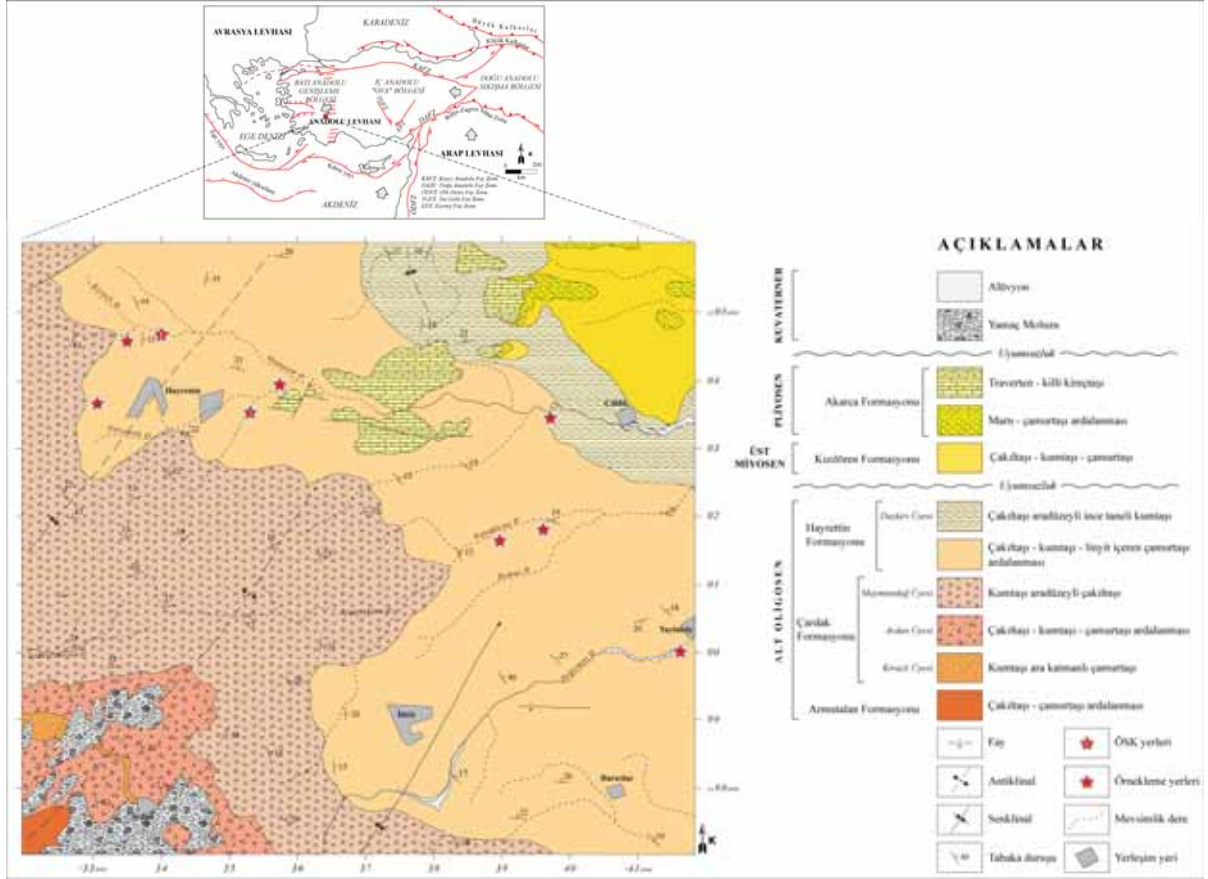
İncelenen örneklerin $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ analizleri EA-IRMS (Elemental Analyser - Isotope Ratio Mass Spectrometry) tekniği ile PDB standartlarına göre kalibre edilerek, İngiltere’ de Iso-Analytical Limited Şirketi Laboratuvarlarında yapılmıştır.

X-Işınları Difraktometre (XRD) analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM (Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi) bünyesindeki “Rigaku D-max 2200” marka cihazla bakır katotlu tüp kullanılarak yapılmıştır. Örneklerin inorganik jeokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla kimyasal analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM bünyesindeki “Spectro XLAB 2000 PEDXRF (Polarized Energy Dispersive XRF) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizler USGS’in oluşturduğu standartlar kullanılarak kalibre edilmiştir.

4. GENEL JEOLJİ

Çalışma alanındaki allokton birimler; Likya Napları, Karaova Formasyonu ve Kayaköy Dolomitinden oluşmaktadır. Bölgeye kuzey-kuzeybatı yönden Alt Langiyen' de yerleşen ve Güneyde Beydağları Otoktonu üzerine uyumsuz bir şekilde gelen Likya Napları çalışma alanında Karaova Formasyonu ile temsil edilmektedir. Karaova Formasyonu ve Kayaköy Dolomiti Bodrum Napına ait Ören birimi içinde yer almaktadır (ŞENEL, 1997). Karaova Formasyonu' nun egemen bileşeni kahverengimsi sarı, kirli sarı ve yeşilimsi gri renklere metakonglomera, kuvarsit, kuvarsitşist, şist gibi metamorfik kayalardan oluşmaktadır. Karaova Formasyonu' nun yaşı, ŞENEL (1997)' e göre Skitiniyen-Alt Aniziye olarak kabul edilmiştir. Kayaköy Dolomiti masif, orta-kalın tabakalı, siyahımsı gri, yer yer açık gri renkli dolomit ve dolomitik kireçtaşları ile temsil edilmektedir. Kayaköy Dolomiti' nin yaşı, Orta-Geç Triyas olarak kabul edilmiştir (GÖKTAŞ vd. 1989).

Otokton birimler, çalışma alanının büyük bir bölümünü kapsayan ve Çardak-Dazkırı havzasını oluşturan Oligosen yaşlı tortul bir istif olan Acıgöl Grubu' ndan oluşmaktadır. GÖKTAŞ vd. (1989) tarafından adlandırılan Acıgöl Grubu' na ait tortullar, Acıgöl' ün kuzey kesiminde yüzlek vermekte ve molas karakterinde kalın katmanlı çakıltası-kumtaşı ve çamurtaşı bileşenlerinden oluşmaktadır. Acıgöl Grubu alttan üste doğru; Armutalan Formasyonu, Çardak Formasyonu, Hayrettin Formasyonu, Tokça Formasyonu ve Bozdağ Formasyonu olmak üzere beş formasyona ayrılmıştır (GÖKTAŞ vd. 1989). Bu proje kapsamında Hayrettin Formasyonu kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma alanı jeoloji haritası (GÖKTAŞ vd. 1989' dan değiştirilerek alınmıştır).

Armutalan Formasyonu genellikle ofiyolit türümlü çakıltaşları ile çamurtaşlarının düzenli ardalanmasından oluşan delta takımları karmaşığdır. GÖKTAŞ vd. (1989)' nin yapmış oldukları çalışmalar Armutalan Formasyonu' nun Oligosen yaşlı olduğunu göstermektedir. Armutalan Formasyonu' na ait ofiyolit türümlü çakıltaşlarında gabro, harzburjit, serpantinit, amfibolit, kireçtaşı ve talk oluşumları gözlenmiştir. Orta-iri tane boyuna sahip olan çakıltaşlarında belirgin bir derecelenme yoktur. Çakıltaşlarının yuvarlaklaşma derecesi iyi olup tutturulmamış, gevşek yapıdadırlar. Arazide piroksenit bileşimli çakıllar gözlenmiştir. Piroksenitlerin ayrışması sonucunda güneş ışığında parlayan piroksen kristalleri ayırt edilebilmektedir. Çakıltaşları içerisinde mm ölçeğinden birkaç cm ölçeğine kadar değişen boyutlarda talk damarları gözlenmiştir. Ayrıca çakıltaşlarıyla birlikte kendi içinde çapraz tabakalanma gösteren kum mercekleri mevcuttur (Şekil 2).



Şekil 2.a) Armutalan Formasyonu' na ait ofiyolit kökenli kısmen pekleşmiş çakıltaşları. b) Çakıltaşları arasındaki talk damarı. c) Çakıltaşları içerisindeki kum mercekleri. d) Kireçtaşı, harzburjit, serpantinit, gabro ve piroksenit çakılları.

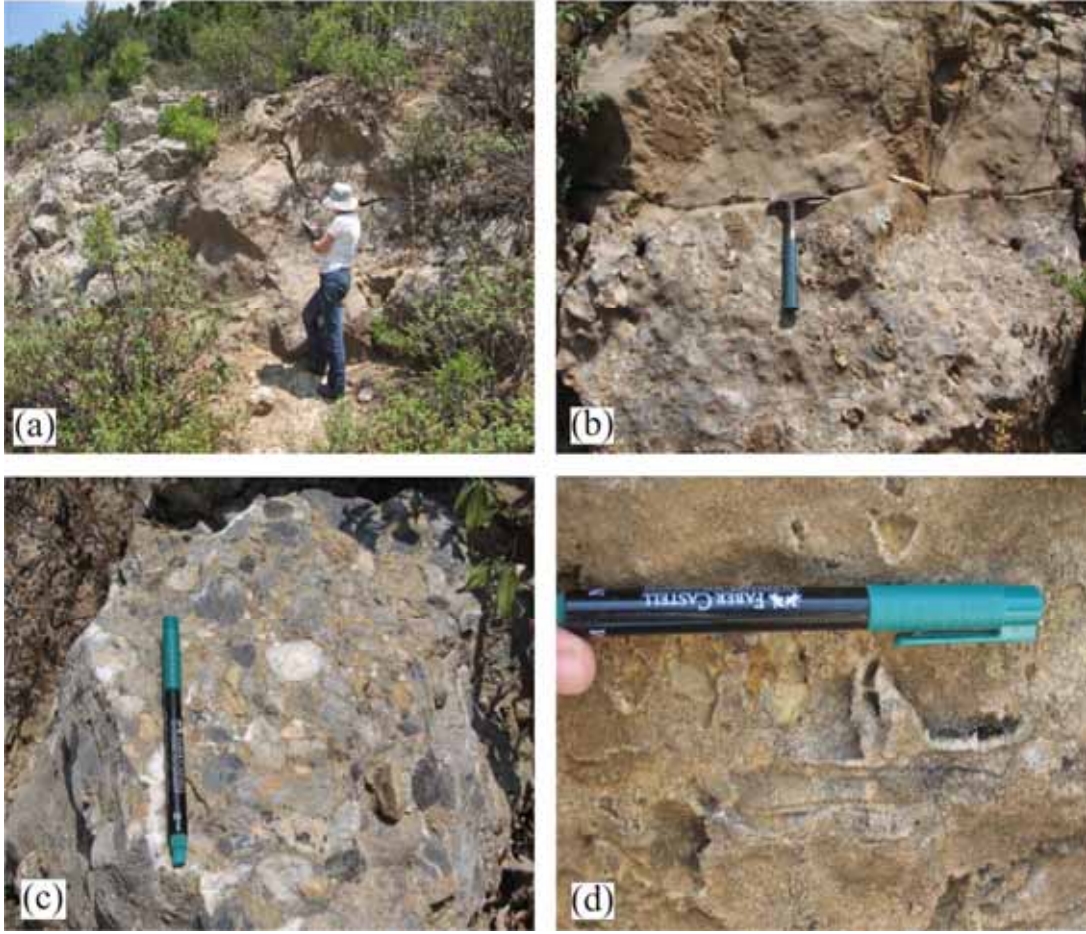
Çardak Formasyonu egemen olarak iyi boylanmış ve iyi pekleşmiş çakıltaşları ile buna eşlik eden kumtaşı ve çamurtaşı bileşenlerinden oluşmuştur. Formasyonun yaşı Erken-Orta Oligosen olarak kabul edilmiştir. Çardak Formasyonu içerisinde alttan üste doğru sırasıyla; Karanlık Üyesi, Kirazlı Üyesi, Avdan Üyesi ve en üstte Maymundağ Üyesi olmak üzere dört farklı üye ayırt edilmiştir (GÖKTAŞ vd. 1989) (Şekil 3,4 ve 5).



Şekil 3. Kirazlı Üyesi' ne ait kumtaşı ara düzeyleri içeren çamurtaşı istif. Tabaka duruşları $K15^{\circ}D$, $48^{\circ}KB$ ve $K55^{\circ}D$, $38^{\circ}KB$ olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.a) Avdan Üyesi' ne ait çakıltaşı-kumtaşı-çamurtaşı ardalanmasından oluşan istif. b) Çakıltaşlarının yakından görünüşü. c) Avdan Üyesi' ne ait çamurtaşı-kumtaşı ardalanması. d) Çamurtaşı-kumtaşı ardalanmasının yakından görünüşü. Kumtaşlarında ölçülen tabaka duruşu, $K66^{\circ}D$, $54^{\circ}GD$ ' dur.



Şekil 5.a) Çardak Formasyonu Maymundağ Üyesi' ne ait kumtaşı-çakıltası birimi. b) Çakıltası-kumtaşı sınırı. c) Çakıltası bloğu. d) Kumtaşı tabakalarının çatlaklarında rastlanan aragonit oluşumları.

Lagün/gel-git düzlüğü, ekolojik resif ve kumsal çökeliminden şelfe geçiş kuşağı ve ince kırıntılı şelf çökelimine sahip olan tortul istif Hayrettin Formasyonu adıyla ayırtlanmıştır. Formasyon adını Hayrettin Köyü' nden almıştır. Formasyonun alt kesiminde bulunan ekolojik resif "Sarıkavak Resif Üyesi" adıyla, GD yönündeki şelfe geçiş ve şelf çökelleri ise "Dazkırı Üyesi" adıyla ayırtlanmıştır (GÖKTAŞ vd. 1989).

Havzanın daha güney kesimlerinde Sarıkavak ve Güney köylerinden başlayarak Yukarıyenice, Örtülü, Çiftlik, Yayla, Hisaralan ve İdris Köylerini ve Dazkırı ilçesini de içine alan bir bölgede yayılım gösterir. Reşadiye Köyü' nün yaklaşık 2 km KKB' sında, Maymundağ Üyesi ile Tokça Formasyonu arasında kamalanan birim, yayılım alanının G ve

GD' sında kalınlık artışı gösterir ve Dazkırı yöresinde maksimum 1500 m' lik bir kalınlığa ulaşır (GÖKTAŞ vd. 1989).

Çakıltaşı ve yersel linyitli çamurtaşı ara düzeyleri içeren çeşitli tane boylarına sahip kumtaşları, egemen kaya türü topluluğunu oluşturur. Kumtaşları genellikle sarımsı kahverenginde, ince kumdan kaba kuma kadar değişen aralıkta tane boyuna sahip ve ince-orta-kalın tabakalıdır. Oldukça kırıklı yapıda olan kumtaşlarında derecelenme gözlenmemektedir. Kumtaşları içinde amalgamasyon izleri, biyoturbasyon yapıları, konvülüt laminalanma ve su oygu izleri gözlenir. Kumtaşları yer yer çamurtaşı arakatkılıdır (Şekil 6).

Hayrettin Formasyonu altta Maymundağ Üyesi ve üstte Tokça Formasyonu ile uyumlu ve geçişlidir. Hayrettin Formasyonu' nu oluşturan tortulların bileşimsel ve sedimentolojik özellikleri bunların egemen olarak sığ şelf, kıyı ve yelpaze deltası ortamında depolanmış tortullar olduğunu yansıtır (TOKER, 2008). Başlıca bentonik foraminiferlere göre Hayrettin Formasyonu' nun yaşı Orta-Üst Oligosen' dir (GÖKTAŞ vd. 1989).



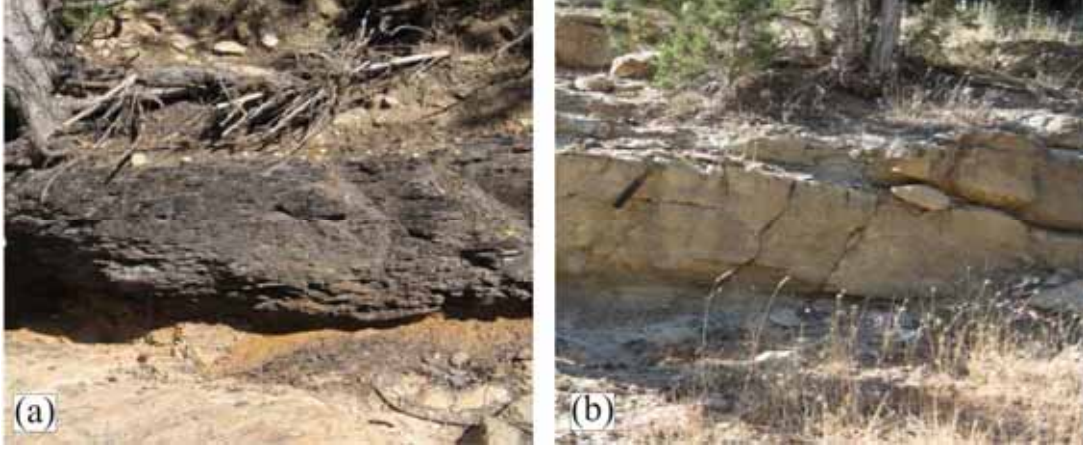
Şekil 6.a) Orta-kalın katmanlı kumtaşları. Tabaka ölçüsü K42°B, 12°KD. b) Kumtaşı tabaka yüzeylerinde gözlenen su oygu izleri. c) Hayrettin Formasyonu' nun çamurtaşı ara düzeyleri içeren çeşitli tane boylarına sahip kumtaşları. Tabaka ölçüsü K23°D, 22°GD.

Tokça Formasyonu alttan üste doğru tane boyunun giderek incelendiği, çakıltaşı, kumtaşı ve çamurtaşlarından oluşan kırıntılılarla başlar ve aradaki ince-orta tabakalı, sarı, açık kahve, bej renkli kumlu kireçtaşı ve resifal kireçtaşıyla devam eder. Formasyonun yaşı GÖKTAŞ vd. (1989)' a göre Üst Oligosen olarak belirlenmiştir. Bozdağ Formasyonu çakıltaşları, kumtaşları ve çamurtaşlarından oluşur. Bozdağ Formasyonu çökelinin Üst Oligosen ve/veya Alt Miyosen yaşlı olabileceği sonucuna varılmıştır (GÖKTAŞ vd. 1989).

4.1 Hayrettin Formasyonu' nun Organik Maddece Zengin Seviyeleri:

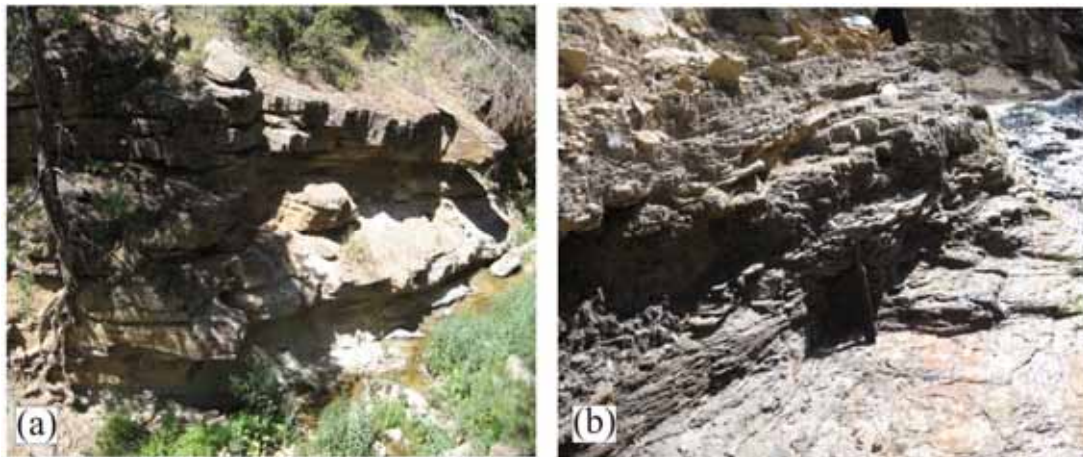
Stratigrafik olarak Hayrettin Formasyonunun Sarıkavak Resif Üyesi altında kalan bölümünde depolanmış, yanal olarak süreksiz ve yanal kalınlığı değişken olan kömürlerdir. Göreli olarak en kalın ve işletilebilir horizonlar Hayrettin Köyü yöresinde bulunur ve küçük çaplı özel işletme çalışmaları yapılmıştır. Linyit bantları mavimsi gri ya da kurşuni renkli kumtaşları ve killi kumtaşları ve çamurtaşları içinde yanal süreksiz ara düzeyler olarak bulunur (Şekil 7).

GÖKTAŞ vd. (1989) tarafından sahil şeridinde oluşmuş paralik kömürler olarak tanımlanmıştır.



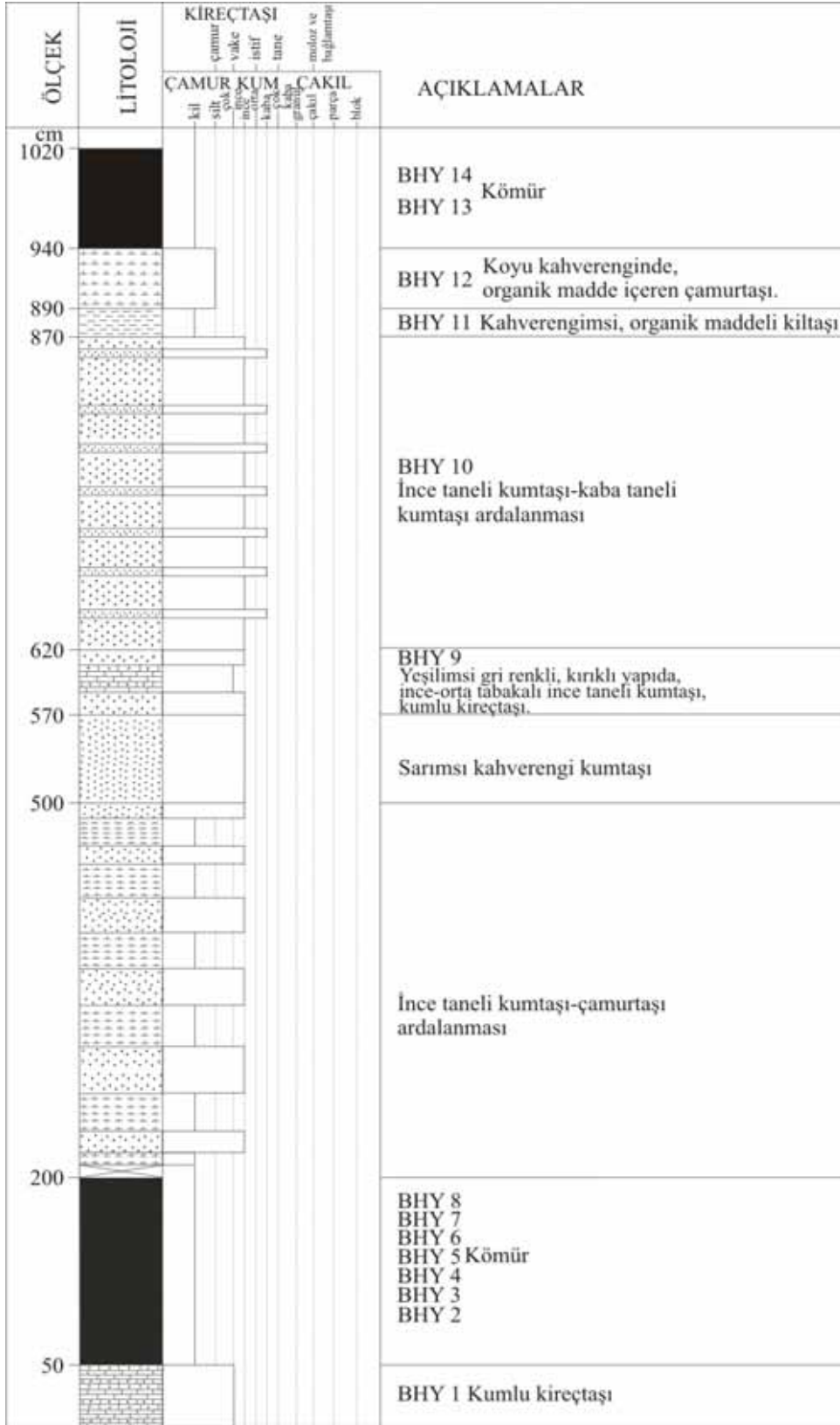
Şekil 7. a)Yer yer demiroksit sıvamalı, yapraksı, kolay kırılabilen kömür bandı. b) Sarımsı kahverengimsi, tabakalanmaya dik yönde kalsit dolguları içeren, killi kumtaşı.

Başka bir kömür damarı da Hayrettin Köy' ünde Oyunşam Dere içerisinde kumlu kireçtaşı biriminin üzerinde görülmektedir (Şekil 8). Kendi içinde üst seviyelere doğru demiroksit içeriği arttığından dolayı kızılımsı kahverengindedir ve ayrıca kömürler içerisinde jips kristallerine rastlanmıştır. Yan kayaçlardan ve kömür damarından sistematik örnek alınmış olup ölçülü stratigrafik kesiti Şekil 9' da görülmektedir.

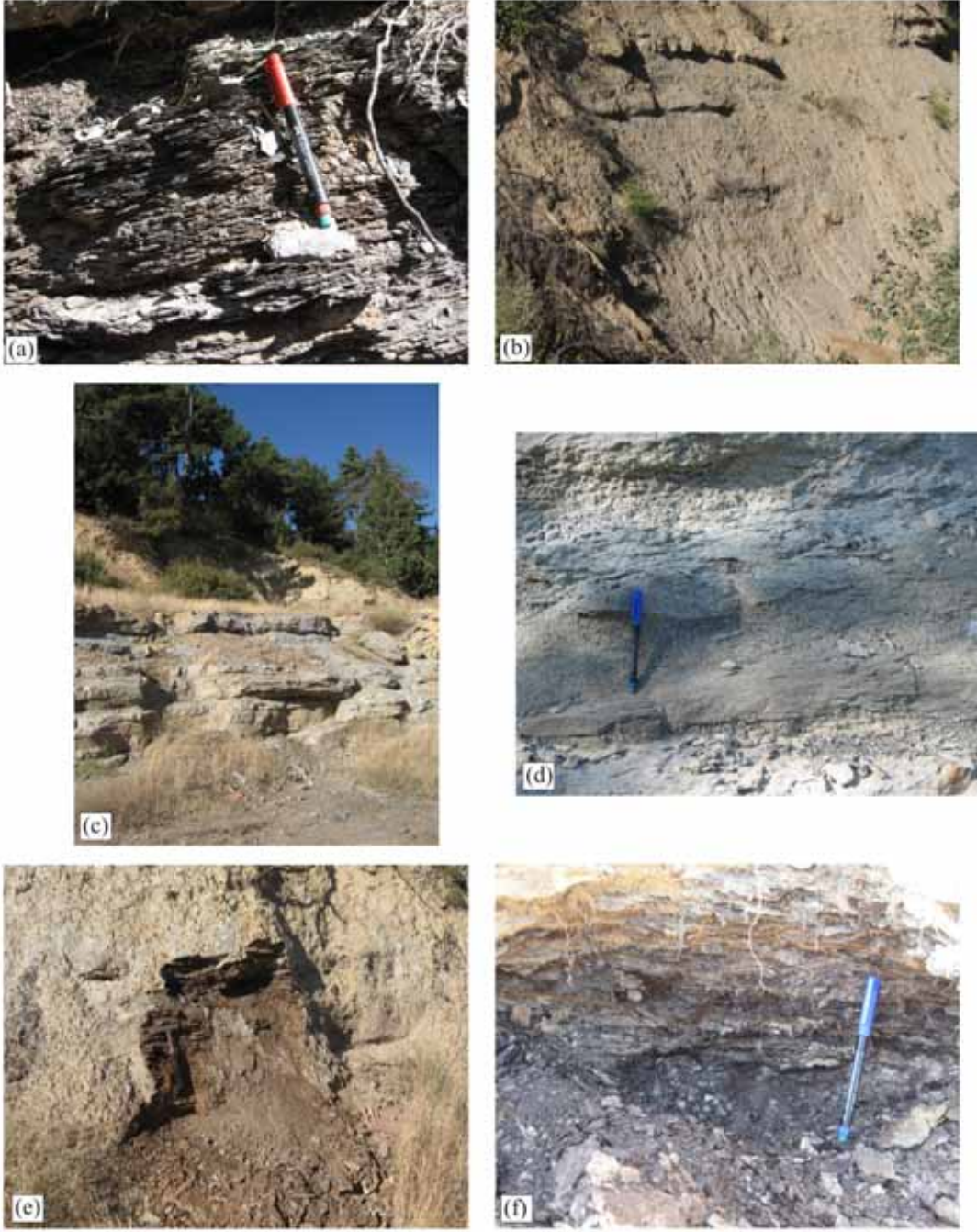


Şekil 8.a) Kömür damarının en altında bulunan kumlu kireçtaşı birimi. b) Kolaylıkla ayrışan, yapraklanmalı, demiroksit sıvamalı yer yer kil bantları içeren kömürlü seviye.

ÖSK 1; En altta 50 cm kalınlığında çok ince tane boylu kireçtaşı ile başlar. Üzerinde 150 cm kalınlığında kömür damarı bulunur. Kömür damarı en altta sarımsı kahverengi, toprağımsı yapıda mat siyah renkli kömürlü seviye ile başlar. Kömürler çok ince laminalı ve kırılğan yapıdadır (Şekil 10 a). Bu seviye içerisinde 1-2 cm kalınlığında oldukça parlak kömür nodülleri bulunmaktadır. Üst seviyelere doğru artan kükürt içeriğinden kaynaklanan kızılımsı kahverenk hakimdir. Kömürlerde jipse rastlanmıştır. Kömür damarının üzerinde 300 cm kalınlığa sahip yeşilimsi gri renkli, toprağımsı yapıda çamurtaşı ile ince taneli, ince tabakalı kumtaşı ardalanmasından oluşan istif bulunur (Şekil 10 b). Kumtaşları sarımsı kahverengindedir. Üzerine 70 cm kalınlığında ve yine sarımsı kahverenginde, yer yer tabakalanmaya dik yönde kalsit dolguları içeren ince-orta tane boylu kumtaşı tabakası gelir. Bunun da üzerinde 50 cm kalınlığında yeşilimsi gri renkli, kırıklı yapıda, ince-orta tabakalı, ince taneli kumtaşı ve kumlu kireçtaşı ardalanmasından oluşan istif bulunur (Şekil 10 c). Bu istifin üzerinde 250 cm kalınlığında, tabaka kalınlıkları 60-80 cm arasında değişen ince tane boylu, orta-kalın tabakalı kumtaşları bulunur. Bu kumtaşları arasında kaba tane boylu kumtaşı mercekleri yer almaktadır (Şekil 10 d). Bu birim üzerine 20 cm kalınlığında, kahverengi toprağımsı yapıda, içerisinde camsı parlaklık gösteren ve kolaylıkla çizilebilen jips kristalleri içeren kıltaşı seviyesi gelir. Kıltaşı seviyesinin üzerinde 50 cm kalınlığında koyu kahverengi, toprağımsı yapıda kolay ufalanabilen organik maddeli çamurtaşı seviyesi yer alır (Şekil 10 e). Bunun da üzerinde 80 cm kalınlığında üst kömürlü seviye yer alır (Şekil 10 f).



Şekil 9. Hayrettin Formasyonuna ait kömürlü seviye ve yan kayalardan alınan sistematik örnekler ve litolojileri (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası, 35° 48' 70'' N, 03° 64' 70'' E, 1311m).



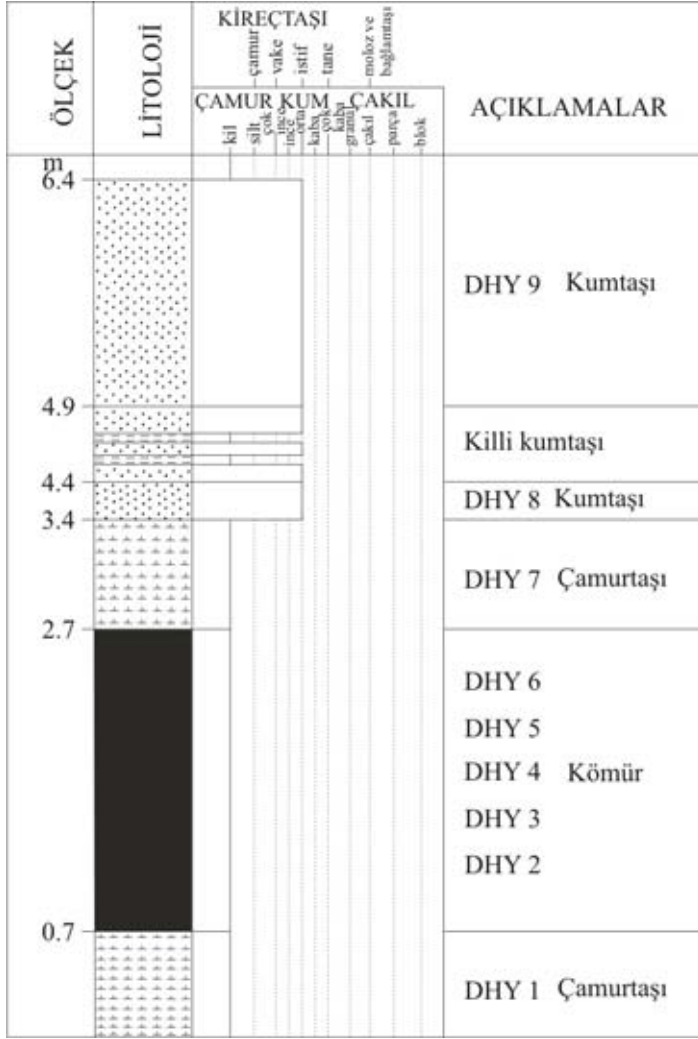
Şekil 10. (a) Alt kömür damarına ait kömürlü seviye, (b) yeşilimsi gri renkli çamurtaşı ile ince taneli, ince tabakalı kumtaşı ardalanmasından oluşan istif, (c) ince-orta tabakalı, ince taneli kumtaşı ve kumlu kireçtaşı ardalanmasından oluşan istif, (d) ince tane boylu kumtaşları içerisinde yer alan kaba tane boylu kumtaşı merceği, (e) organik maddeli çamurtaşı, (f) Üst kömürlü seviye.

ÖSK 2; Hayrettin köyü içerisinde Kirazlı Dere boyunca, Hayrettin Formasyonu' na ait sarımsı kahverengi, orta-kalın tabakalı kumtaşları arasında çökelen ve en fazla 2 m kalınlığa sahip yanal devamlılığı olmayan kömürler ile organik maddece zengin çamurtaşları (Şekil 11).

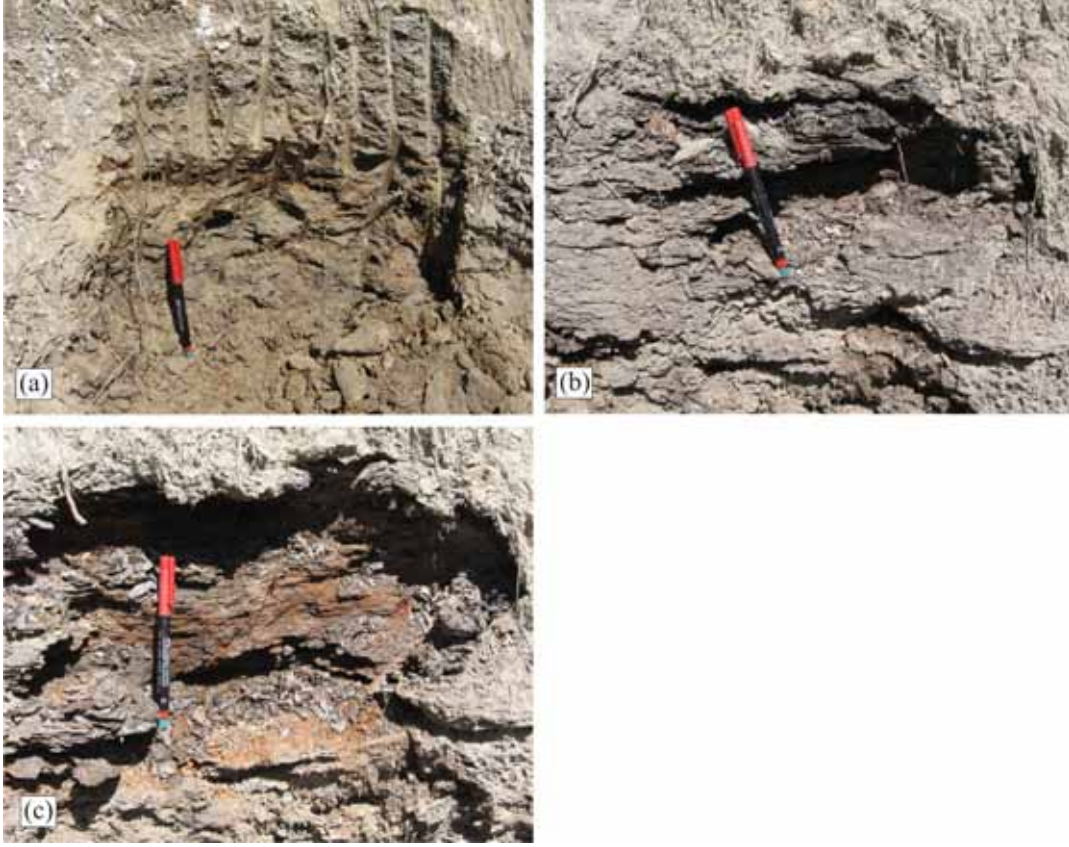


Şekil 11. Hayrettin Formasyonu' na ait çamurtaşı ara düzeyleri içeren orta-kalın katmanlı kumtaşları ve altındaki organik maddece zengin seviye.

En altta 0.7 m kalınlığında bitki kırıntıları ve fosil kavrıkları içeren, yer yer okside olmuş koyu kahverenginde organik maddece zengin çamurtaşı seviyesi yer alır. Üzerinde 2 m kalınlığa sahip, yanal devamlılığı olmayan kömürlü seviye bulunur. Kömürler bol miktarda bitki kırıntıları ve bitki kökleri içermektedir ve okside olmuşlardır. Ayrıca kömürlerde mat koyu gri renk ve çok ince yapraksı ayrılmalarda, ufalanmalar gözlenmektedir. Bu seviyenin üzerinde 0.7 m kalınlığında gri renkli, pekleşmemiş çamurtaşı yer alır. Üzerinde 1 m kalınlığında ince-orta taneli tabakalı kumtaşı bulunur. Taze kırık yüzeyleri mavi renkli olan kumtaşlarında küresel ayrışma yüzeyleri gözlenmiştir. Bunun da üzerinde 0.5 m kalınlığında killi kumtaşı bulunur. En üstte ise, 1.5 m kalınlığında yine ince-orta taneli, taze kırık yüzeyleri mavi renkli olan kumtaşlarına geçilmektedir (Şekil 12 ve Şekil 13).



Şekil 12. Hayrettin Formasyonu' na ait kumtaşı ve çamurtaşlarının arasında gözlenen kömürlü seviye (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 33° 97' 20'' N, 04° 42' 80'' E, 1395 m).



Şekil 13. (a) Organik maddece zengin çamurtaşı, (b) ve (c) bitki kırıntılı ve okside olmuş seviyeler içeren kömürler.

Hayrettin Köyü' nün kuzeyinde Kirazlı dere içinde yüzlek veren kömürlerden nokta örnek alımı gerçekleştirilmiştir. Yukarıda anlatılan kömürlerin devamı niteliğindedir. En altta 3 m kalınlığa sahip mavimsi gri renkli kumtaşları yer alır ve kumtaşlarının tabaka duruşu K2°B 15°KD olarak ölçülmüştür. Üzerine 80 cm kalınlığında koyu kahve siyah renkli, kolay kırılabilir, yanıl devamlılığı olmayan, kumtaşlarının arasında mercek şeklinde yer alan kömürlü seviye gelir ve bunun da üzerinde 1 m kalınlığında mavimsi gri renkli, çapraz tabakalanma gösteren, ince-orta taneli kumtaşları yer alır (Şekil 14).



Şekil 14. Kirazlı Dere yatağı boyunca Hayrettin Formasyonu' nun kumtaşları arasında depolanan kömürler (Koordinatlar: Denizli M23-a2 paftası 33° 49' 10'' N, 04° 50' 80'' E, 1411 m ve 32° 76' 50'' N, 03° 70' 90'' E, 1485 m).

Hayrettin Köyü' nün 15° kuzeyinde, Aşağı mahalle yol güzergahı üzerinde gözlenen organik maddece zengin seviyeler çamurtaşları ve kumtaşlarıyla birlikte bulunmaktadır, oldukça

kırılğan yapıda ve yer yer kömür nodülleri içermektedir. Birimin rengi kahverengimsi siyahtır. Okside olmuş seviyeler turuncu renklerdedir. Organik maddece zengin, laminalı şeylli seviyeler yapraksı, kırılğan yapıdadır ve içerisinde koyu siyah renkli 2-3 cm kalındığında merceksel camsı parlaklık gösteren kömür nodülleri bulunmaktadır (Şekil 15).



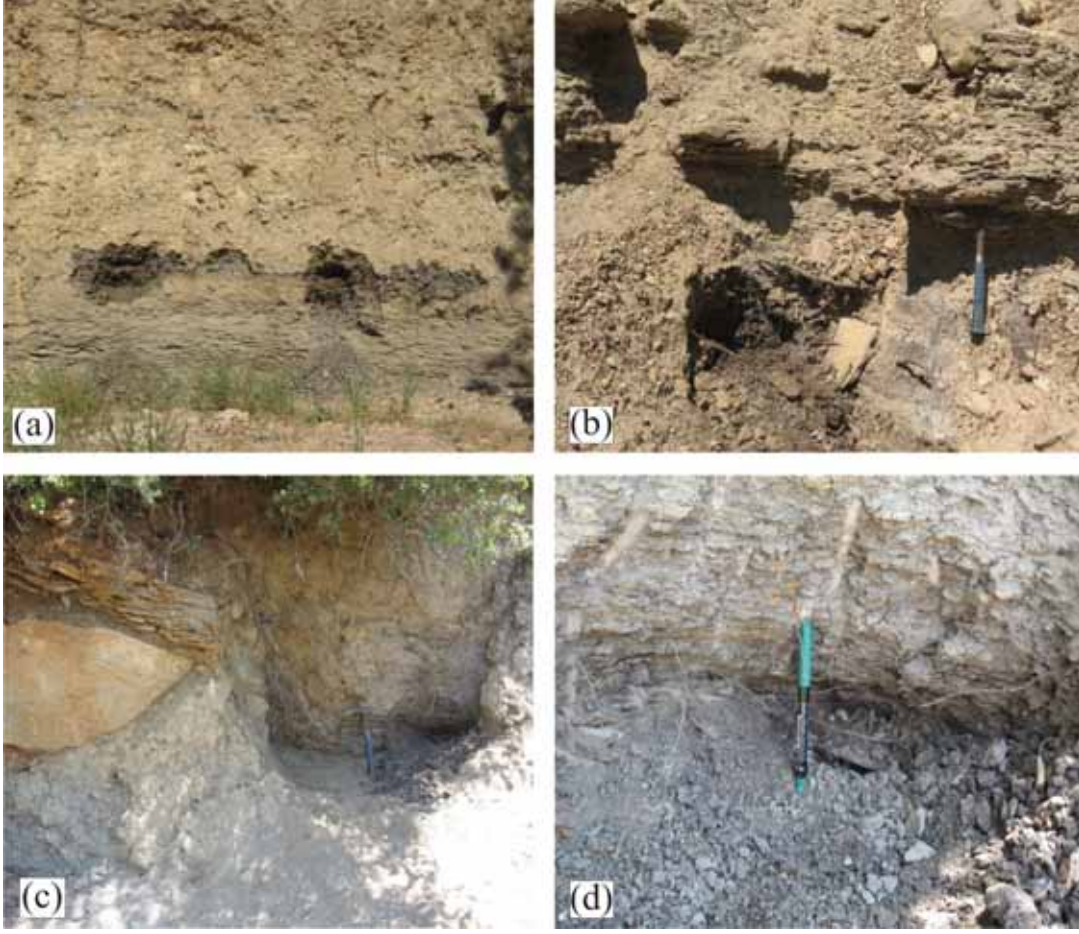
Şekil 15. Hayrettin Köyü Aşağı mahalle mevkiinde çamurtaşları ile birlikte görülen organik maddece zengin kömür nodülleri içeren şeylli seviyeler.

Çiftlik Köyü, Kapaklıtaş Dere içerisinde Hayrettin Formasyonu' na ait organik maddece zengin seviyeler bulunmaktadır. Kahverenginde, kolay kırılğan ve bitki parçacıkları içermektedir. Yer yer parlak siyah renkli kömür nodüllerine rastlanmıştır (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 39° 58' 40'' N, 01° 83' 40'' E, 1145 m). 1.5 m kalınlığındaki organik madde içeren çamurtaşı ve şeylli birim üzerine 10 cm kalınlığında gri renkli çamurtaşları ve bunun da üzerine 2 m kalınlığında kumtaşı-çamurtaşı ardalanmasından oluşan seviye gelir. Kumtaşlarının tabaka kalınlıkları 10-30 cm arasında değişmektedir ve ince taneli olup, arazide sert çıkıntılar oluşturmaktadır (Şekil 16).



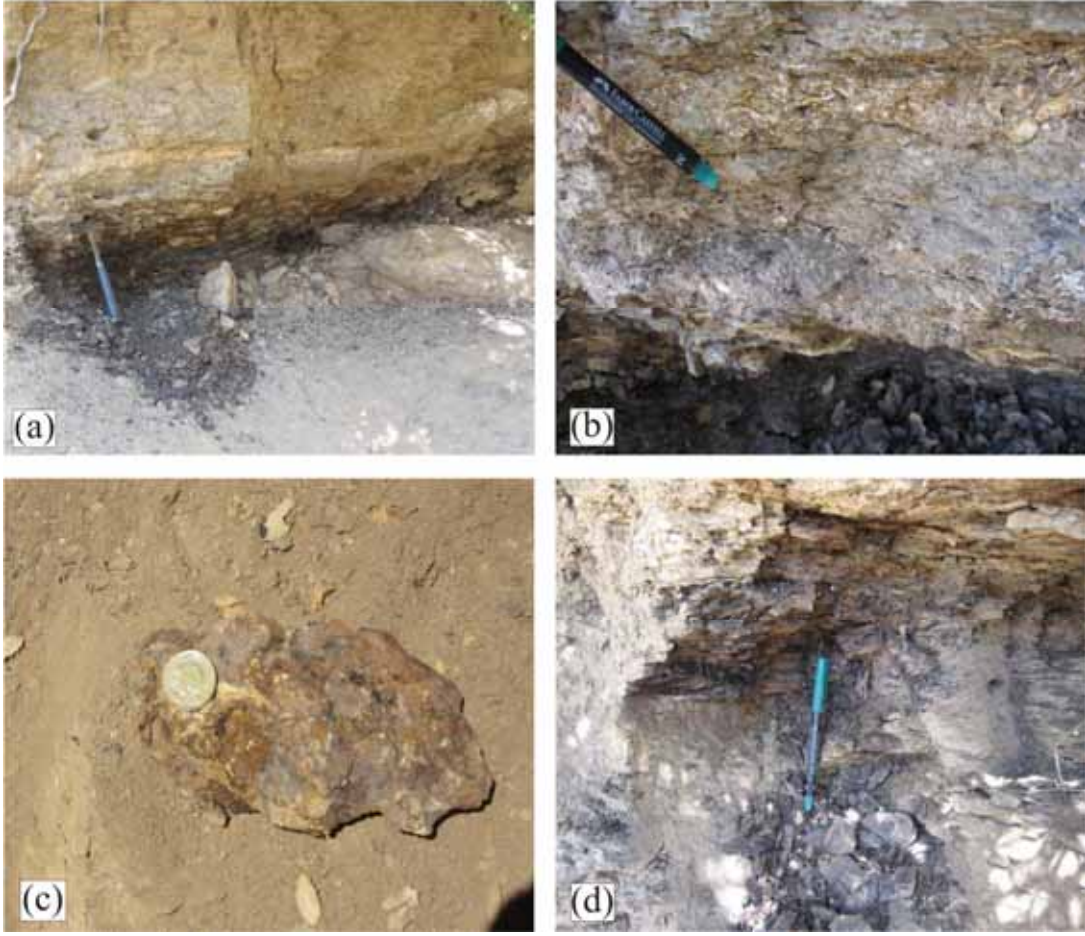
Şekil 16. Kapaklıtaş Dere içerisinde kumtaşlarının altında yer alan organik maddece zengin çamurtaşı-şeylli birim.

Yanal devamlılığı olmayan organik maddeli çamurtaşı ve şeylli birimler belli aralıklarla dere yatağı boyunca mercek şeklinde tekrarlanmaktadır. Koyu kahverengi, siyah renklerdeki bu seviyeler tabanda 20 cm ile 60 cm arasında değişen kalınlıklarda dere yatağı boyunca gözlenir ve üzerine gelen 10 cm ile 1 m arasında değişen tabaka kalınlıklarına sahip, ince tane boyulu kumtaşı ve çamurtaşı ardalanmasından oluşan istifler devam eder (Şekil 17).



Şekil 17.a ve b) Kapaklıtaş Dere içerisindeki organik maddece zengin seviyelerin genel görünümü ve organik maddeli seviyelerin üzerinde bulunan kumtaşı-çamurtaşı ardalanması (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 39° 34' 80'' N, 01° 86' 00'' E, 1140 m). c ve d) Dere yatağı boyunca 50-60 cm kalınlığında merceksel organik maddece zengin çamurtaşları (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 39° 05' 80'' N, 01° 75' 50'' E, 1160 m).

Meyre Köyü (yeni adı ile Yayla Köy) batısında Hayrettin Formasyonu' na ait laminalı, kolay kırılğan, jips kristalleri içeren, açık kahverenginde, ortalama 80 cm kalınlığında olan, dere yatağı boyunca gözlenen ve yanall devamlılığı olmayan organik maddece zengin seviye bulunmaktadır. Bu seviyenin hemen üzerine 70 cm kalınlığında çamurtaşı istifli gelir, bunun ilk 3 cm' si bol fosilli çamurtaşlarıdır (Şekil 18).



Şekil 18.a ve b) Meyre Köyü' nde gözlenen organik maddeli istifin genel görünümü ve bol fosilli çamurtaşları. c ve d) Organik madde içeren şeyller (Koordinat: Denizli M23-a2 paftası 41° 41' 00'' N, 00° 54' 10'' E, 1124 m).

5. ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER

Kömür, petrol ve doğal gaz açısından önemli bir kaynak kayadır (MURCHISON, 1987; HUNT, 1991; MPANJU et al., 1991; CLAYTON, 1993; HENDRIX et al., 1995; SYKES and Snowdon, 2002; Petersen, 2006; PETERSEN and Nytoft, 2006; DAVIS et al., 2007; OGALA, 2011). Organik jeokimyasal incelemeler ile petrol kaynak kayası hakkında kesin bilgilere ulaşırız. Bir kayacın kaynak kaya olabilmesi için başlıca üç şartın sağlanması gerekmektedir. Bunlar:

1. Yeterli organik madde
2. Uygun tipte organik madde
3. Yeterli olgunluktur.

Yeryüzündeki sedimanter havzalarda petrol ve gaz aramalarında bu verilere ulaşmak için kullanılan en yaygın metod Rock Eval piroliz analiz metodudur. Rock Eval metodu, eşit ısıda olmayan koşullar altında, açık bir piroliz sisteminde örneklerin ısıtılmasıyla sedimanter kayaların petrol potansiyelini tahmin etme sistemine dayanır.

Toplam organik karbon (Corg, %), bir kaya örneğindeki organik karbonun miktarını tanımlar. Toplam organik karbon, kerojen ve bitümün her ikisini de içermektedir (PETERS and Cassa, 1994). Toplam organik karbon miktarı, organik madde tipi ve olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi için Rock Eval-6 (RE-6) cihazında piroliz analiz tekniği kullanılmıştır. Rock Eval pirolizinde toz haline getirilmiş örnekler inert atmosfer altında dereceli olarak ısıtılır. Bu ısı bağımsız organik elemanları (bitüm) damıtır, daha sonra da çözülemeyen OM' den (kerojen) pirolitik ürünleri parçalar (PETERS, 1986). Organik maddenin içermiş olduğu serbest hidrokarbonlar, petrol ve gaz 300 °C civarında buharlaşır. Bu ısıl 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 kayaçtaki kerojen parçalanır, hem de resin ve asfalten gibi ağır ekstrakt yapabilen bileşikler ayrılırlar ve bu hidrokarbonlar S₂ (mg HC/g kaya) pikini oluşturur. S₂ piki kayaç örneğindeki mevcut HC 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. Tmax kayaç örneğinin analiz altında değişen daha önceden geçirmiş olduğu ısıl olgunluğu ifade eder (TISSOT and

Espitalie, 1975). S_2 pikinin kaydedilmesinden sonra kalan organik karbon (Corg), $600\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki oksijen atmosfer basıncındaki oksidasyonla ölçülür. CO_2 eldesi S_4 pikidir ve otomatik olarak kaydedilir. S_1/Corg değeri derinliğe bağlı olarak kullanılır. Kaynak kayanın petrol üretmeye başladığı sınırı gösterir. Çoğunlukla $S_1/\text{Corg} > 0.1$ olduğunda kaynak kaya petrol atmaya başlamıştır (PETERS, 1986; BORDENAVE, 1993).

Piroliz analizlerinden elde edilen, yukarıda bahsedilen bu piklerin yorumlanması, hidrojen indeks (HI), oksijen indeks (OI), potansiyel verim (PY) ve üretim indeksi (PI) gibi parametreler kullanılarak yapılmaktadır.

Hidrojen indeks (HI) (mg HC/g kaya) değerleri, kayanın içindeki kerojenin hidrojen zenginliğini temsil eder. S_2 pikinin % ağırlık olarak kaydedilen organik karbon değerine oranı şeklinde ifade edilmektedir ($S_2/\text{Corg} \times 100$). Genellikle 200 mg HC/g Corg' nin altındaki HI değerleri petrol türümüne yeterli olmayan organik maddeye (OM), 200-500 mg HC/g Corg arasındaki değerler petrol-gaz türetme özelliğine sahip OM' ye, 500 mg HC/g Corg' nin üzerindeki değerler ise petrol üretim potansiyeline sahip OM' ye işaret etmektedir (ESPITALIE et al. 1977, PETERS, 1986).

Oksijen indeks (OI) (mg CO_2/g kaya), kayanın içindeki kerojenin oksijen zenginliğini temsil eder. S_3 hidrokarbonları pik değerinin, örneğin Corg miktarına oranının % olarak ifadesidir ($S_3/\text{Corg} \times 100$).

Potansiyel verim (PY), S_1+S_2 piklerinin ppm cinsinden ifadesidir. Esas olarak kayanın petrol türüm potansiyelini gösterir. Üretim indeksi (PI), (S_1/S_1+S_2) kayanın içinde hazır halde bulunan sıvı hidrokarbon oranını göstermektedir. Gömülmeye dayalı ısıl evrim sırasında, olgunlaşma öncesindeki toplam hidrokarbon potansiyelinin (S_1+S_2) ne kadarının henüz kayaktan atılmamış serbest hidrokarbonlara (S_1) dönüşmüş olabileceğinin göstergesidir (ESPITALIE, 1982). PI değeri kaynak kayanın olgunlaşması ile birlikte artmaktadır.

Bu projenin amaçlarından biri Denizli iline bağlı ivril-ardak arasındaki Acıgöl' ün kuzeybatısında yüzlek veren, organik maddece zengin çamurtaşı ve kömürlerin kaynak kaya potansiyelini belirlemek ve içermiş olduğu organik maddelerin türünü, çökelim ortamlarını ve olgunlaşmalarını tespit etmektir. Oligosen yaşlı Hayrettin Formasyonu' na ait olan 51 adet örneğin piroliz analiz sonuçları Tablo 2' de verilmiştir.

Tablo 2. Hayrettin Formasyonu' nun organik maddece zengin çamurtaşı ve kömürlerinin Corg (%) değerleri piroliz analiz sonuçları

YAŞ	FORMASYON	Örnek No	Corg (%)	S ₁ ¹	S ₂ ¹	S ₃ ²	S ₁ /Corg	S ₂ /S ₃	Tmax (°C)	HI ¹ (S ₂ /Corg)	OI ² (S ₃ /Corg)	PI ¹ (S ₁ /S ₁ +S ₂)	PY ³ (S ₁ +S ₂)	RC (%)
OLİGOSEN	HAYRETTİN	BHY 2	23.23	0.75	21.68	5.42	0.03	4.0	404	93	23	0.03	22430	20.83
		BHY 3	34.35	0.63	50.29	8.35	0.02	6.0	410	146	24	0.01	50920	29.25
		BHY 4	26.6	0.8	38.51	8.12	0.03	4.7	411	145	31	0.02	39310	22.57
		BHY 5	16.98	0.62	19.85	5.7	0.04	3.5	406	117	34	0.03	20470	14.82
		BHY 6	21.38	0.7	21.16	7.94	0.03	2.7	407	99	37	0.03	21860	18.85
		BHY 7	17.2	0.82	17.18	7.87	0.05	2.2	404	100	46	0.05	18000	15.13
		BHY 8	15.8	0.8	10.98	16.77	0.05	0.7	408	69	106	0.07	11780	13.82
		BHY 11	2.12	0.04	0.67	5.03	0.02	0.1	433	32	237	0.06	710	1.86
		BHY 12	3.19	0.05	0.79	11.39	0.02	0.1	420	25	357	0.06	840	2.72
		BHY 13	5.26	0.14	3.19	11.32	0.03	0.3	421	61	215	0.04	3330	4.52
		BHY 14	17.27	0.31	5.42	49.01	0.02	0.1	416	31	284	0.05	5730	14.98
		DHY 1	0.68	0.12	0.25	1.39	0.18	0.2	429	37	204	0.33	370	0.59
		DHY 2	1.05	0.02	0.5	2.04	0.02	0.2	428	48	194	0.03	520	0.92
		DHY 3	1.59	0.03	0.99	1.6	0.02	0.6	422	62	101	0.03	1020	1.41
		DHY 4	1.59	0.04	0.86	2.47	0.03	0.3	431	54	155	0.04	900	1.41
		DHY 5	2.08	0.03	0.92	3.67	0.01	0.3	431	44	176	0.03	950	1.84
		DHY 6	9.47	0.21	6.42	11.92	0.02	0.5	419	68	126	0.03	6630	8.32
		HK 1	4.38	0.05	2.37	8.18	0.01	0.3	432	54	187	0.02	2420	3.84
		HK 2	3.21	0.03	1.46	6.34	0.01	0.2	435	45	198	0.02	1490	2.84
		HK 3	19.57	0.81	16.18	14.78	0.04	1.1	404	83	76	0.05	16990	17.07

¹mg HC/g kaya, ²mg CO₂/g kaya, ³ppm

Tablo 2. Hayrettin formasyonu' nun organik maddece zengin çamurtaşı ve kömürlerinin Corg (%) değerleri piroliz analiz sonuçları (devamı)

YAS	FORMASYON	Örnek No	Corg (%)	S ₁ ¹	S ₂ ¹	S ₃ ²	S ₁ /Corg	S ₂ /S ₃	Tmax (°C)	HI ¹ (S ₂ /Corg)	OI ² (S ₃ /Corg)	PI ¹ (S ₁ /S ₁ +S ₂)	PY ³ (S ₁ +S ₂)	RC (%)
OLİGOSEN	HAYRETTİN	HK 4	16.3	0.99	15.2	11.02	0.06	1.4	408	93	68	0.06	16190	14.14
		HK 5	29	0.65	19.81	22.23	0.02	0.9	410	68	77	0.03	20460	25.8
		HYR 1	6.88	0.11	5.79	11.16	0.02	0.5	426	84	162	0.02	5900	5.9
		HYR 2	39.61	0.44	15.86	64.46	0.01	0.2	426	40	163	0.03	16300	35.4
		HYR 3	9.49	0.21	7.8	11.5	0.02	0.7	413	82	121	0.03	8010	8.19
		HYR 4	10.57	0.29	6.9	5.25	0.03	1.3	400	65	50	0.04	7190	9.57
		HYR 5	4.13	0.05	5.07	1.84	0.01	2.8	415	123	45	0.01	5120	3.56
		HYR 6	8.54	0.29	7.65	3.39	0.03	2.3	404	90	40	0.04	7940	7.61
		HYR 7	5.64	0.1	4.84	5.08	0.02	1.0	415	86	90	0.02	4940	4.93
		HYR 8	3.61	0.06	3.9	2.22	0.02	1.8	416	108	61	0.01	3960	3.15
		HYR 9	14.01	0.49	21.01	19.69	0.03	1.1	415	150	141	0.02	21500	11.37
		HYR 10	9.1	0.22	8.91	16.7	0.02	0.5	416	98	184	0.02	9130	7.62
		ÇKD 1	5.35	0.26	3.28	13.37	0.05	0.2	416	61	250	0.07	3540	4.52
		ÇKD 2	8.23	0.61	5.1	15.73	0.07	0.3	407	62	191	0.11	5710	7.04
		ÇKD 3	4.27	0.26	2.86	9.18	0.06	0.3	417	67	215	0.08	3120	3.63
		ÇKD 4	7.21	0.51	5.27	14.36	0.07	0.4	417	73	199	0.09	5780	6.14
		ÇKD 5	3.92	0.3	2.99	7.97	0.08	0.4	418	76	203	0.09	3290	3.31
		ÇKD 6	0.32	0.05	0.2	1.2	0.16	0.2	431	62	375	0.21	250	0.26
		ÇKD 7	3.95	0.12	2.16	6.14	0.03	0.4	427	55	155	0.05	2280	3.49
ÇKD 8	2.83	0.1	1.35	4.35	0.04	0.3	420	48	154	0.07	1450	2.54		
ÇKD 9	0.43	0.04	0.28	1.44	0.09	0.2	431	65	335	0.11	320	0.35		

¹mg HC/g kaya, ²mg CO₂/g kaya, ³ppm

Tablo 2. Hayrettin Formasyonu' nun organik maddece zengin çamurtaşı ve kömürlerinin Corg (%) değerleri piroliz analiz sonuçları (devamı)

YAS	FORMASYON	Örnek No	Corg (%)	S ₁ ¹	S ₂ ¹	S ₃ ²	S ₁ /Corg	S ₂ /S ₃	Tmax (°C)	HI ¹ (S ₂ /Corg)	OI ² (S ₃ / Corg)	PI ¹ (S ₁ /S ₁ +S ₂)	PY ³ (S ₁ +S ₂)	RC (%)
OLİGOSEN	HAYRETTİN	ÇKD 10	2.28	0.17	1.34	3.05	0.07	0.4	422	59	134	0.11	1510	2.02
		ÇKD 11	0.21	0.02	0.07	1.08	0.10	0.1	437	33	514	0.27	90	0.17
		ÇKD 12	4.88	0.17	6.57	8.34	0.03	0.8	420	135	171	0.03	6740	3.96
		ÇKD 13	11.43	0.24	12.6	20.58	0.02	0.6	427	110	180	0.02	12840	9.5
		ÇKD 14	6.18	0.05	6.12	9.69	0.01	0.6	431	99	157	0.01	6170	5.23
		MY 1	3.13	0.18	1.99	5.58	0.06	0.4	425	64	178	0.08	2170	2.71
		MY 2	5.93	0.76	10.32	10.92	0.13	0.9	425	174	184	0.07	11080	4.55
		MY 3	10.55	2.01	15.89	19.21	0.19	0.8	413	151	182	0.11	17900	8.23
		MY 4	21.63	1.83	25.9	35.83	0.08	0.7	417	120	166	0.07	27730	17.75
		MY 5	9.61	0.71	14.62	12.57	0.07	1.2	429	152	131	0.05	15330	7.77

¹mg HC/g kaya, ²mg CO₂/g kaya, ³ppm

5.1 Organik Madde Miktarı ve Hidrokarbon Üretme Potansiyeli

Bir kayanın kaynak kaya olabilmesi için içermesi gereken en az Corg miktarı şeyller için % 0.5, karbonatlı kayalar için % 0.3 olarak kabul edilmektedir (TISSOT and Welte 1984). Araştırmacılar kaynak kayaları organik karbon yüzdelere göre Tablo 3’ deki gibi farklı şekilde sınıflandırmışlardır.

Tablo 3. TISSOT and Welte (1984), PETERS and Cassa (1994) ve JARVIE (1991)’ e göre kaynak kayanın petrol potansiyelini belirlemede kullanılan jeokimyasal parametreler.

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

Hayrettin Formasyonu’ nun farklı lokalitelerinden alınan toplam 51 adet örnekte piroliz analizi gerçekleştirilmiştir. Organik maddece zengin kayaçların Corg miktarları % 0.21 ile % 39.61 arasında değişmekte olup, ortalama % 9.73’ dür (Tablo 4). Zayıf derecede petrol potansiyeli gösteren ÇKD 6, 9 ve 11 dışındaki tüm örneklerin TISSOT and Welte (1984)’ e göre “zengin” derecede kaynak kaya kalitesi gösterdiği görülmektedir. Yalnız başına organik karbon miktarı potansiyel petrol kaynak kayalarını belirlemek için yeterli değildir. Örneğin “gaz oluşturmaya yatkın” karasal organik maddeler ya da daha önceki sedimanter döngülerle yeniden işlenen ve depolanan organik maddeler eski denizel sedimentlerde yanıtıcı olarak yüksek seviyede organik karbon birikimi meydana getirirler. Dolayısıyla yüksek organik karbon içeriği her zaman potansiyel petrol kaynak kayalarına işaret etmeyebilir. Tablo 5’ de Corg miktarları ve piroliz analizinden elde edilen S₁ ve S₂ hidrokarbon miktarlarına göre petrol potansiyelleri verilmiştir.

Tablo 4. Hayrettin Formasyonu' na ait organik maddece zengin kayaçların Corg miktarları ve kaynak kaya kalitesi değerlendirmesi.

Örnek no	Corg (%)	Petrol potansiyeli			Örnek no	Corg (%)	Petrol potansiyeli		
		Tissot and Welte (1984)	Peters and Cassa (1994)	Jarvie (1991)			Tissot and Welte (1984)	Peters and Cassa (1994)	Jarvie (1991)
BHY 2	23.23	Zengin	Mükemmel	Yeterli	HYR 4	10.57	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 3	34.35	Zengin	Mükemmel	Yeterli	HYR 5	4.13	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 4	26.6	Zengin	Mükemmel	Yeterli	HYR 6	8.54	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 5	16.98	Zengin	Mükemmel	Yeterli	HYR 7	5.64	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 6	21.38	Zengin	Mükemmel	Yeterli	HYR 8	3.61	Zengin	Çok iyi	Yeterli
BHY 7	17.2	Zengin	Mükemmel	Yeterli	HYR 9	14.01	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 8	15.8	Zengin	Mükemmel	Yeterli	HYR 10	9.1	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 11	2.12	Zengin	Çok iyi	Yeterli	ÇKD 1	5.35	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 12	3.19	Zengin	Çok iyi	Yeterli	ÇKD 2	8.23	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 13	5.26	Zengin	Mükemmel	Yeterli	ÇKD 3	4.27	Zengin	Mükemmel	Yeterli
BHY 14	17.27	Zengin	Mükemmel	Yeterli	ÇKD 4	7.21	Zengin	Mükemmel	Yeterli
DHY 1	0.68	Orta	Orta	Orta	ÇKD 5	3.92	Zengin	Çok iyi	Yeterli
DHY 2	1.05	İyi	İyi	Yeterli	ÇKD 6	0.32	Zayıf	Zayıf	Yetersiz
DHY 3	1.59	İyi	İyi	Yeterli	ÇKD 7	3.95	Zengin	Çok iyi	Yeterli
DHY 4	1.59	İyi	İyi	Yeterli	ÇKD 8	2.83	Zengin	Çok iyi	Yeterli
DHY 5	2.08	İyi	Çok iyi	Yeterli	ÇKD 9	0.43	Zayıf	Zayıf	Yetersiz
DHY 6	9.47	Zengin	Mükemmel	Yeterli	ÇKD 10	2.28	Zengin	Çok iyi	Yeterli
HK 1	4.38	Zengin	Mükemmel	Yeterli	ÇKD 11	0.21	Zayıf	Zayıf	Yetersiz
HK 2	3.21	Zengin	Çok iyi	Yeterli	ÇKD 12	4.88	Zengin	Mükemmel	Yeterli
HK 3	19.57	Zengin	Mükemmel	Yeterli	ÇKD 13	11.43	Zengin	Mükemmel	Yeterli
HK 4	16.3	Zengin	Mükemmel	Yeterli	ÇKD 14	6.18	Zengin	Mükemmel	Yeterli
HK 5	29	Zengin	Mükemmel	Yeterli	MY 1	3.13	Zengin	Çok iyi	Yeterli
HYR 1	6.88	Zengin	Mükemmel	Yeterli	MY 2	5.93	Zengin	Mükemmel	Yeterli
HYR 2	39.61	Zengin	Mükemmel	Yeterli	MY 3	10.55	Zengin	Mükemmel	Yeterli
HYR 3	9.49	Zengin	Mükemmel	Yeterli	MY 4	21.63	Zengin	Mükemmel	Yeterli
					MY 5	9.61	Zengin	Mükemmel	Yeterli
Ortalama Corg (%)						9.73	Zengin	Mükemmel	Yeterli

Tablo 5. PETERS and Cassa (1994)' a göre kaynak kayaların petrol potansiyelini belirlemede kullanılan Corg (%) miktarları ve S₁, S₂ hidrokarbon değerleri.

Petrol Potansiyeli	Organik madde		
	Corg (%)	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	0.5-1	2.5-5
İyi	1-2	1-2	5-10
Çok iyi	2-4	2-4	10-20
Mükemmel	> 4	> 4	> 20

Hayrettin formasyonuna ait organik maddece zengin kayaçların S₁ hidrokarbon pik değerleri 0.02-2.01 mg HC/g kaya arasında olup, ortalama 0.38 mg HC/g kaya' dır. Sadece MY 3 ve MY 4 nolu örnekler "iyi", BHY 2, BHY 3, BHY 4, BHY 5, BHY 6, BHY 7, BHY 8, HK 3, HK 4, HK 5, ÇKD 2, ÇKD 4, MY 2 ve MY 5 nolu örnekler "orta", diğerleri ise "zayıf" derecede petrol potansiyeline sahiptir. Organik maddece zengin kayaçların S₂ hidrokarbon pik değerleri 0.07-50.29 mg HC/g kaya arasında olup, BHY 11, BHY 12, DHY 1, DHY 2, DHY 3, DHY 4, DHY 5, HK 2, ÇKD 6, ÇKD 7, ÇKD 8, ÇKD 9, ÇKD 10, ÇKD 11 ve MY 1 nolu örnekler "zayıf", BHY 13, HK 1, HYR 7, HYR 8, ÇKD 1, ÇKD 3 ve ÇKD 5 nolu örnekler "orta", BHY 14, DHY 6, HYR 1, HYR 3, HYR 4, HYR 5, HYR 6 ve HYR 10 nolu örnekler "iyi", BHY 5, BHY 7, BHY 8, HK 3, HK 4, HK 5, HYR 2, ÇKD 13, MY 2, MY 3 ve MY 5 nolu örnekler "çok iyi", diğer 6 örnek ise "mükemmel" derecede petrol potansiyeline sahiptir. Ortalama S₂, 9.05 mg HC/g kaya' dır ve bu değer PETERS and Cassa (1994)' a göre Hayrettin formasyonunun "iyi" derecede petrol potansiyeline sahip olduğunu gösterir. Bütün örneklerde S₂ > S₁ olduğundan incelediğimiz kaynak kayada herhangi bir kirlenmenin olmadığı görülmektedir. S₁/Corg değeri kaynak kayanın petrol üretmeye başladığı sınırı gösterir ve S₁/Corg > 0.1 olduğunda kaynak kaya petrol atmaya başlamıştır (PETERS, 1986; BORDENAVE, 1993). 51 örnekte sadece 4 örnekte S₁/Corg değerleri DHY 1 (0.18), ÇKD 6 (0.16), MY 2 (0.13) ve MY 3 (0.19) 0.1' den büyük olduğundan dolayı kaynak kayadan henüz petrol türümünün tam olarak gerçekleşmediği görülmektedir (Tablo 2).

5.2 Organik Madde Tipi

Bir havzada üretilebilecek hidrokarbonların petrol ve/veya gaz olması mevcut organik maddenin tipiyle ve onların kimyasal bileşimleriyle ilgilidir. Hayrettin formasyonuna ait organik maddece zengin kayaçların kerojen türlerini belirleyebilmek amacıyla örneklerden bazıları üzerinde organo-petrografik incelemeler yapılmıştır (Tablo 6). Toplam 12 adet örnek üzerinde alttan aydınlatmalı mikroskopta yapılan kerojen tip tayini çalışmaları sonucunda örneklerden 3 adedi % 20 amorf, % 80 odunsu kerojen; 4 adedi % 5 amorf, % 5 otsu, % 90 odunsu kerojen; 1 adedi % 15 amorf, % 5 otsu, % 80 odunsu kerojen; 1 adedi % 5 otsu, % 95 odunsu kerojen ve 3 adedi de % 100 odunsu kerojen olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak Hayrettin Formasyonu örneklerinin çoğunlukla maseral tipi vitrinit olan, odunsu tip organik maddeden (Tip III kerojen) oluştuğunu görmekteyiz.

Tablo 6. Hayrettin Formasyonu bitümlü kayaçlarının kerojen tip tayini sonuçları.

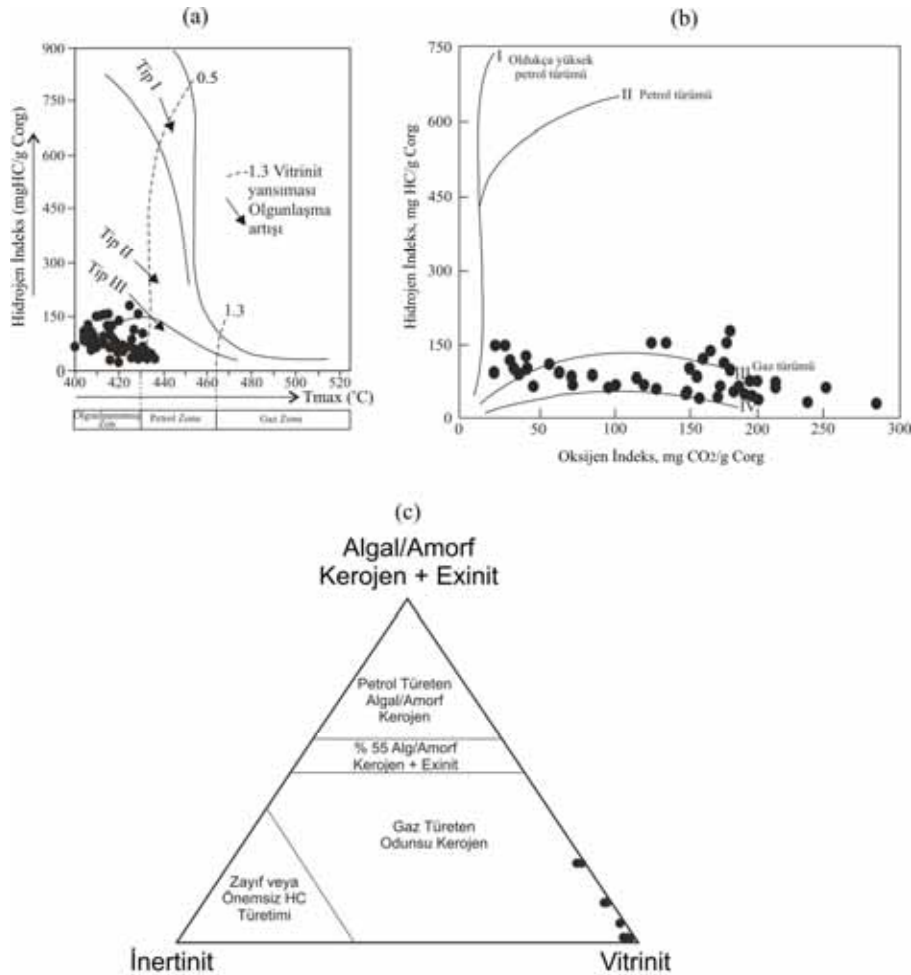
Numune adı	Amorf (%)	Otsu (%)	Odunsu (%)	Kömürsü (%)	SCI	Vitrinit Yansımaları (Ro, %)
BHY 3	20	-	80	-	-	0.32
BHY 4	20	-	80	-	-	0.32
BHY 6	20	-	80	-	-	0.32
BHY 7	15	5	80	-	-	0.30
BHY 14	5	5	90	-	-	0.31
HK 3	5	5	90	-	-	0.30
HK 4	5	5	90	-	-	0.29
HK 5	-	-	100	-	-	0.27
HYR 2	-	-	100	-	-	0.26
HYR 9	5	5	90	-	-	0.28
ÇKD 2	-	5	95	-	-	0.36
MY 4	-	-	100	-	-	-

HI değerleri kayanın içindeki kerojenin hidrojen zenginliğini temsil eder. Kerojendeki nispeten yüksek hidrojen içeriği (HI), genellikle daha yüksek petrol oluşum potansiyelini verir. HI sınır değerlerine göre kerojen tipleri Tablo 7’ de verilmiştir. Hayrettin formasyonu organik maddece zengin kayaçların HI değerleri, 25-174 mg HC/g kaya arasında değişmekte olup, ortalama 78.71 mg HC/g kaya’ dır (Tablo 2) ve organik madde türü “gaz türetebilen, tip III kerojen” dir. BHY 11, BHY 12, BHY 14, DHY 1, DHY 2, DHY 5, HK 2, ve HYR 2 örneklerinin HI değerleri ise 50 mg HC/g kaya’ dan küçük olup, “sınırlı gaz türeten tip IV kerojen” grubuna dahildir.

Tablo 7. HI sınır değerlerine göre kerojen tipleri (PETERS and Cassa, 1994).

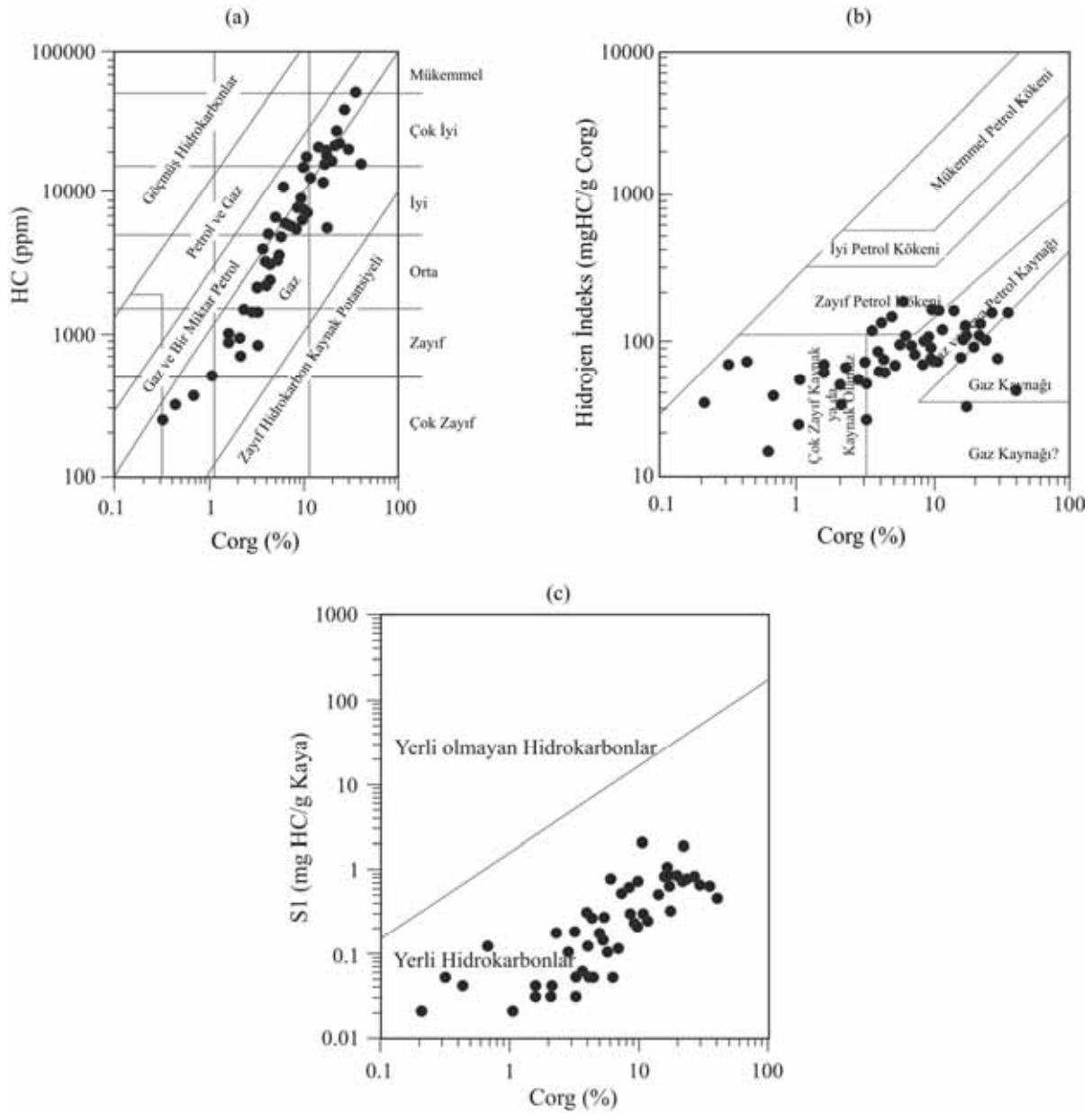
HI (mg HC/g Corg)	Kerojen tipi ve HC tipi
< 50	Tip IV, sınırlı gaz
50-200	Tip III, gaz
200-300	Tip II-Tip III, petrol-gaz karışık
300-600	Tip II, petrol
> 600	Tip I, petrol

Piroliz analiz verilerine göre, HI-Tmax (ESPITALIE et al. 1977), HI-OI (Peters 1986) grafiği ve algal/amorf kerojen+exinit, inertinit ve vitrinitten oluşan üçgen diyagram üzerinde örneklerin organik madde tipleri belirlenebilir. HI-Tmax ve HI-OI diyagramına göre örneklerin büyük bir çoğunluğunun kerojen tipi Tip III' tür (Şekil 19).



Şekil 19. Hayrettin formasyonu organik maddece zengin kayaçlarının a) HI-Tmax diyagramı b) HI-OI diyagramı c) Algal/Amorf kerojen+exinit – İnerinit – Vitrinit üçgen diyagramındaki konumları.

Hidrokarbon üretme kapasitelerini belirlemek için HC-Corg (WEHNER, 1989), HI-Corg (JACKSON et al. 1985) ve S₁-Corg (HUNT, 1995) grafikleri kullanılmaktadır. HC-Corg diyagramına göre Oligosen yaşlı Hayrettin Formasyonu' na ait organik maddece zengin kayaç örneklerinin “çok zayıf” tan “çok iyi” ye kadar değişen geniş bir aralıkta “gaz” potansiyeline sahip olduğu, HI-Corg diyagramına göre “çok zayıf kaynak” ile “gaz ve/veya petrol kaynağı” potansiyeline sahip olduğu ve S₁-Corg diyagramına göre de ürettikleri hidrokarbonların “yerli” olup, herhangi bir organik kirlenmenin söz konusu olmadığı belirlenmiştir (Şekil 20).



Şekil 20. Hayrettin Formasyonu' na ait organik maddece zengin kayaçların a) HC-Corg b) HI-Corg c) S₁-Corg diyagramındaki konumları.

Hidrokarbon türetme kapasitesini belirlemek amacıyla piroliz analizinden elde edilen diğer bir parametre de potansiyel verim veya jenetik potansiyel (PY)' dir. S_1+S_2 piklerinin ppm (parts per million) cinsinden ifadesi olan bu parametre esas olarak kayanın petrol türüm potansiyelini gösterir. Potansiyel verim ile kaynak kaya potansiyeli arasındaki ilişki Tablo 8' de verilmiştir. Hayrettin formasyonu örneklerinin potansiyel verim (S_1+S_2) değerleri 90 ppm ile 50920 ppm arasında olup (Tablo 2), ortalama 9421.96 ppm' dir ve iyi kaynak kaya potansiyeline işaret eder. Ancak BHY 11, BHY 12, DHY 1, DHY 2, DHY 3, DHY 4, DHY 5, HK 2, ÇKD 6, ÇKD 8, ÇKD 9, ÇKD 10 ve ÇKD 11 nolu 13 adet örneğin potansiyel verim (PY) değerleri 2000 ppm' den küçük olduğu için bu örneklerin kaynak kaya potansiyeli yoktur.

Tablo 8. Potansiyel verim ile kaynak kaya potansiyeli arasındaki ilişki (ESPITALIE et al. 1977, BOSTOCK, 1979).

Potansiyel Verim (PY)	Kaynak Kaya Potansiyeli
< 2000 ppm	Kaynak kaya potansiyeli yok
2000-6000 ppm	Orta derecede kaynak kaya potansiyeli
> 6000 ppm	İyi kaynak kaya potansiyeli

5.3 Organik Maddenin Olgunluğu

Tmax organik maddenin tipine bağlı olup, organik madde türüne göre petrolün oluştuğu Tmax sıcaklık aralıkları değişiklik gösterir. Hayrettin formasyonu örneklerinin Tmax değerleri 400-437 °C arasındadır (Tablo 2). Kerojen tipleri daha önce de belirlendiği gibi Tip III kerojendir. ESPITALIE et al. 1985' e göre Tmax sınır değerleri ve olgunlaşma derecesi sınıflaması aşağıdaki tabloda verilmiştir (Tablo 9).

Tablo 9. Kerojen tiplerine göre değişiklik gösteren Tmax sınır değerleri (ESPITALIE et al. 1985).

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

Tablo 9' a göre organik madde türü Tip III kerojen olan örneklerin ortalama Tmax değerleri 435 °C' den küçük olduğundan dolayı, olgunlaşma derecesinin “olgunlaşmamış-erken olgun” aşamada olduğunu söyleyebiliriz.

Organik maddenin olgunluğu SCI (spor renk indeksi) analiz tekniği ile palinomorflarda ısı/derinlik artışına bağlı olarak ortaya çıkan renk değişim evrelerinin tanımlanmasıyla da belirlenebilmektedir. SCI otsu materyallerden oluşan Tip II kerojenin egemen olduğu kayalarda ölçülebilmektedir. Hayrettin Formasyonu örneklerinin içermiş olduğu organik madde tipinin odunsu (Tip III kerojen) olması nedeniyle SCI ölçülememiştir. Çalışılan örneklerde, bitkilerin gövde kısımlarından oluşan odunsu tip kerojenlerde vitrinit grubu maserallerinin gömülme artışına bağlı olarak artan oranlarda ışığı yansıtması özelliğine dayanan vitrinit yansıtması (Ro, %) değeri ölçülmüştür. Işık yansıtmasının artma sebebi vitrinit maseralinin ısı artışına paralel olarak aromatik yapılarının artması ve düzenlenmesi ile bağlantılıdır. Bu yöntemde vitrinitin kullanılma sebebi sözkonusu ışık yansıtma artışının diğer maseral gruplarına oranla daha düzenli olarak gerçekleşmesidir. % 0.5-0.6 vitrinit yansıtma değeri genellikle petrol oluşumunun başlangıcı olarak değerlendirilir. Petrol oluşumu % 0.8-1 civarında pik yapar, petrol oluşumunun sonu yaklaşık Ro: % 1.3' tür (HUNT, 1995). Hayrettin Formasyonu örneklerinin vitrinit yansıtması (Ro) değerleri % 0.26 ile % 0.36 arasında değişmektedir ve petrol oluşumu gözlenmemektedir (Tablo 6).

Üretim indeksi değeri (PI) kayanın içinde hazır halde bulunan sıvı hidrokarbon oranını göstermektedir. Üretim indeksi değeri kayanın olgunlaşması ile birlikte artar. Bu hidrokarbonlar kayanın kendi içinde oluşabileceği gibi dışarıdan gelerek de kayayı kirletmiş olabilir. Çalışma alanındaki organik maddece zengin kayaların ürettikleri hidrokarbonlar yerlidir ve herhangi bir organik kirlenme söz konusu değildir.

Hayrettin formasyonu örneklerinin üretim indeksi (PI) değerleri 0.01-0.33 mg HC/g kaya arasındadır. Çoğunluğunun 0.10 mg HC/g kaya' dan küçük olduğu için kaynak kayanın henüz olgunlaşmadığını görmekteyiz (Tablo 10). Ancak DHY 1 (0.33), ÇKD 2 (0.11), ÇKD 6 (0.21), ÇKD 9 (0.11), ÇKD 10 (0.11), ÇKD 11 (0.27) ve MY 3 (0.11) örnekleri 0.1-0.4 mg HC/g kaya arasında olduğundan olgun aşamadır (Tablo 2).

Tablo 10. Üretim indeksi (PI) sınır değerlerine göre olgunlaşma düzeyi (PETERS and Cassa 1994).

Olgunlaşma düzeyi	PI (S_1/S_1+S_2) (mg HC/g kaya)
Olgun değil	< 0.1
Olgun	0.1-0.4
İleri olgun	> 0.4

5.4 Organik Fasiyes İncelemeleri

Farklı yazarlar organik fasiyes terimini; kerojen fasiyesleri (kimyasal veriye dayanarak), palinofasiyes veya maseral birliktelik fasiyesleri (petrografik veriye dayanarak) ile eşanlamlı olarak kullanır (PETERS and Cassa, 1994). JONES (1987) tarafından kısa bir tanımlama önerilmiştir: Organik fasiyes, sedimentin inorganik özellikleri göz önünde bulundurulmaksızın, organik bileşenlerinin özellikleri baz alınarak, belirli bir stratigrafik birimin yakın bölümlerden ayırt edilen haritalanabilir bir kısımdır. H/C oranı, hidrojen indeksi (HI) ile oksijen indeksini (OI) içeren Rock Eval piroliz verileri ve egemen organik madde türlerine göre 7 ayrı organik fasiyes ayırtlanmıştır. Bu organik fasiyes çeşitleri Tablo 11’ de özetlenmiştir.

Tablo 11. Organik fasiyeslerin genelleştirilmiş mikroskobik ve kimyasal karakteristikleri (JONES, 1987).

Organik Fasiyes	Ro (% 0.5’ de) H/C	Piroliz Verileri		Egemen Organik Madde
		HI	OI	
A	1.45	850	10-30	Algal, amorf
AB	1.35-1.45	650-850	20-50	Amorf, çok az karasal
B	1.15-1.35	400-650	30-80	Amorf, yaygın karasal
BC	0.95-1.15	250-400	40-80	Karışık, bazen okside
C	0.75-0.95	125-250	50-150	Karasal, bazen okside
CD	0.60-0.75	50-125	40-150	Okside, yeniden işlenmiş (reworked)
D	0.60	50	20-200	Yüksek okside, yeniden işlenmiş (reworked)

Hayrettin formasyonuna ait organik maddece zengin kayaçlar, HI değerlerine (25-174 mg HC/g kaya) göre C ve çoğunlukla CD organik fasiyesine aittir. C organik fasiyesinde değişik tiplerdeki karasal kerojenler yer alırlar. Vitritlerin her türlü tipinin yanında spor, kütikül, rezinit, füzinit, semifüzinit ve inertinit gibi organik bileşimler bulunmaktadır. Çok az miktarda reworked organik maddeler de görülür. H/C oranı vitrit yansımasının % 0.5 değerine göre 0.75-0.95 arasındadır. Hidrojen indeksi (HI) 50-150 mg CO₂/g Corg' dir. Organik karbon miktarı değişmekle birlikte % 0.5-2 arasındadır. Egemen organik madde genellikle karasal olup bazen oksidasyona uğramıştır. Bataklıklar bu fasiyesin çökelişi için uygun alanlardır. Kıta eğimi ve şelf üzerinde de C organik fasiyesi çökellerini görmek mümkündür. Kömür oluşumları da bu fasiyeste gerçekleşmektedir. Bunların dışında türbiditlerle taşınan organik materyaller kıta yamaçlarında biriken C organik fasiyesini oluşturabilirler (ALTUNSOY ve Özçelik, 1993).

CD organik fasiyesi; karasal bitki kalıntılarının karışımları, reworked organik maddeler ve bilinmeyen kökenlere ait ince taneli organik maddelerden meydana gelmiştir. Değişik niteliklerdeki organik maddeler fluoresans özellik göstermez. Bu fasiyesin mikroskopik ve kimyasal karakteristikleri çok az oranda kuru gaz oluşumunu gösteren değerlere işaret eder. H/C oranı, vitrit yansımasının % 0.5 değerine göre 0.60-0.75 arasındadır. Hidrojen indeksi (HI) 50-125 mg HC/g Corg, oksijen indeksi (OI) 40-150 mg CO₂/g Corg, egemen organik madde türü ise reworked ve oksitlenmiş organik maddelerdir. CD organik fasiyesinin en yaygın olduğu alanlar derin deniz ortamları ile yüksek dağ dizilerinin önleridir. Bazen ince taneli sedimanlar şeklinde iç şelfte de bulunabilirler (ALTUNSOY ve Özçelik, 1993).

5.5 Kömürlerin Moleküler Bileşimi

5.5.1 Gaz kromatografi (GC) incelemeleri

Gaz kromatografi tekniği petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımlarını görmek amacıyla yapılır. Elde edilen kromatogramlardaki pik dağılımları ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanır.

Gaz kromatogramları organik madde tipi, kaynak kaya litolojisi ve çökme ortamları hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Gaz kromatogramlarında hakim pikler n-alkanlardır. İsoprenoidlerden pristan (Pr) n-C17 ile fitan (Ph) n-C18 ile çift pikler gibidir. Gaz

kromatograflarında C-27, C-29 ve C-31 hidrokarbonlar karasal bitkilerden oluşurken, C-15, C-17 ve C-19 hidrokarbonlar ise planktonlar tarafından oluşturulur. 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 türü hakkında bilgi verir (DIDYK et al., 1978; TISSOT and Welte, 1984). Ayrıca Pr/nC17-Ph/nC18 diyagramı kullanılarak petrolerin türemiş oldukları kaynak kayalarının litolojisi ve çökelme ortamları ile ilgili bilgilere ulaşılabilir. Aşağıdaki tablo Hayrettin Formasyonu' na ait 12 adet örneğin GC analizlerinde kullanılan kodlarını ve gerçek örnek numaralarını göstermektedir.

Tablo 12. GC ve GC-MS analizlerinden elde edilen fragmentogramlarda kullanılan örnek numaraları ve gerçek örnek numaraları.

Analiz Kodu	Numune Adı
1792-3171_1	BHY 3
1792-3171_2	BHY 4
1792-3171_3	BHY 6
1792-3171_4	BHY 7
1792-3171_5	BHY 14
1792-3171_6	HK 3
1792-3171_7	HK 4
1792-3171_8	HK 5
1792-3171_9	HYR 2
1792-3171_10	HYR 9
1792-3171_11	CKD 2
1792-3171_12	MY 4

a) *n-alkanlar ve isoprenoidler:*

İncelenen örneklerde, gaz kromatogramından (GC) belirlenen pristan/fitan (Pr/Ph) oranı erken diyajenez esnasındaki oksik veya anoksik ortamların göstergesidir (TISSOT and Welte, 1984; PETERS et al., 2005). Yüksek Pr/Ph oranları (> 3) oksik çökelme ortamı ve karasal organik maddeye işaret etmektedir ve kömürlerde Pr/Ph oranları genellikle oldukça yüksektir (POWELL and McKirdy, 1973; MOLDOWAN et al., 1985; HUGHES et al., 1995). Bu çalışmadaki Pr/Ph oranları bir örnekte 0.79 olmak üzere, diğer 11 örnekte 1.8 ile 7.85 arasında değişmektedir (Tablo 13). Bunun gibi çok yüksek oranlar, karasal bitki materyallerinin çökeldiği tatlı veya az tuzlu sular ve muhtemelen sub-oksik çökelme koşullarına işaret eder. Örneklerin Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈ diyagramındaki konumlarına bakacak olursak, sediman çökeliminin “turba-bataklık” ortamında oluştuğunu ve bu sonucun incelenen kömür

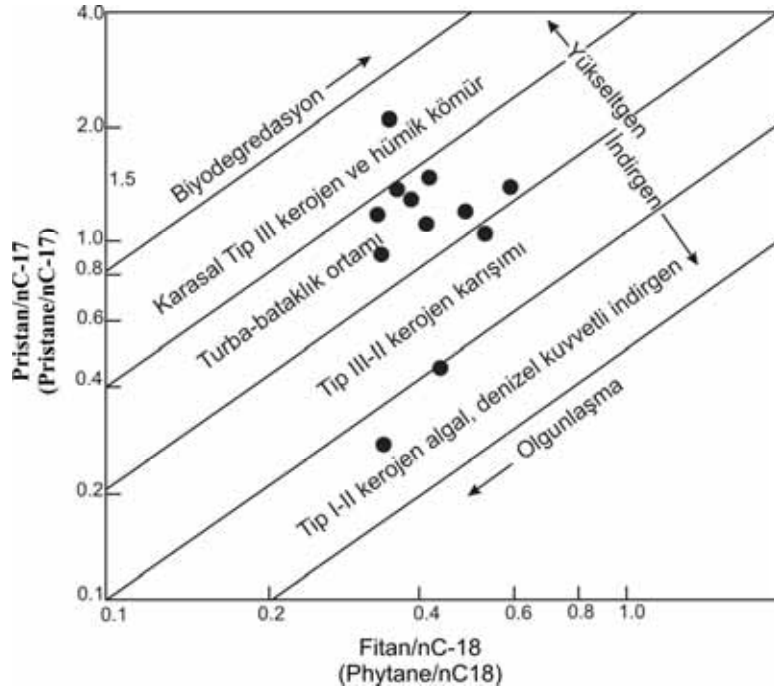
örneklerinin oluşum ortamı ile uyumlu olduğunu görürüz (Şekil 21). Çalışılan örneklerdeki karasal organik girdi, GC-MS incelemelerinde örneklerin m/z 217 kütle kromatogramlarında baskın olan C₂₉ regular steran pikiyle de doğrulanmaktadır. Ayrıca örneklerin m/z 191 kütle kromatogramlarında gammacerane parametresinin olmayışı veya çok düşük değerlerde olması da, az tuzlu su bulgusunu desteklemektedir.

BRAY and Evans (1965), C₂₅ ve C₃₆ n-alkanlarında tek sayılıların zincir uzunluklarının çift sayılılara oranını CPI (Karbon Tercih İndeksi) olarak adlandırmıştır ve bu değer karasal bitkilerde 20' ye kadar ulaşır. 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. Sonuç olarak CPI değerleri kaynak kayanın olgunluk gelişimini belirlemede kullanılır (HUNT, 1995). Hayrettin Formasyonu örneklerinin CPI değerleri 2.72-5.55 arasında değişmekte olup (Tablo 13), yaprak mumları ve yüksek karasal bitkiler (EGLINTON and Hamilton, 1967) ile karasal, gösel organik madde karışımı ve erken olgun süreci ifade eder.

Tablo 13. Gaz kromatografi sonuçları ve hesaplanan parametreler.

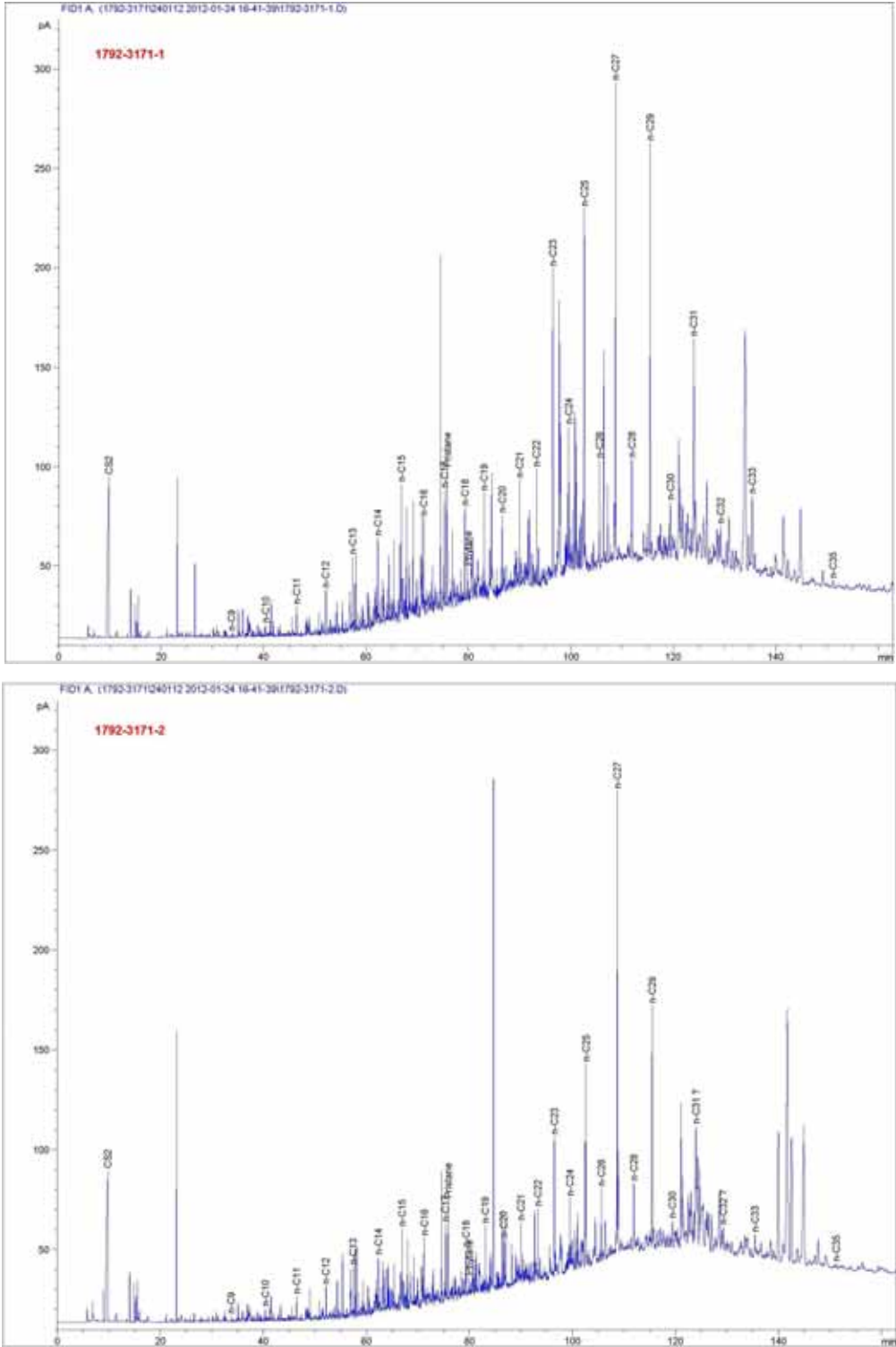
Örnek No	GC analizinden elde edilen parametreler			
	Pristan/Fitan	Pristan/n-C17	Fitan/n-C18	CPI
BHY 3	4.35	1.23	0.34	3.84
BHY 4	6.18	1.36	0.37	3.73
BHY 6	3.43	1.20	0.41	3.28
BHY 7	3.03	1.49	0.59	3.18
BHY 14	0.79	0.28	0.36	4.82
HK 3	4.56	1.46	0.37	3.65
HK 4	3.92	1.51	0.42	3.38
HK 5	7.85	2.17	0.36	5.55
HYR 2	1.80	0.46	0.45	-
HYR 9	3.04	1.25	0.50	3.71
ÇKD 2	2.57	1.09	0.54	2.72
MY 4	2.88	0.93	0.35	3.84

CPI: $\frac{1}{2}[(C_{25}-C_{33}) + (C_{25}-C_{33})/(C_{24}-C_{32}) + (C_{26}-C_{34})]$ (BRAY and Evans, 1961)

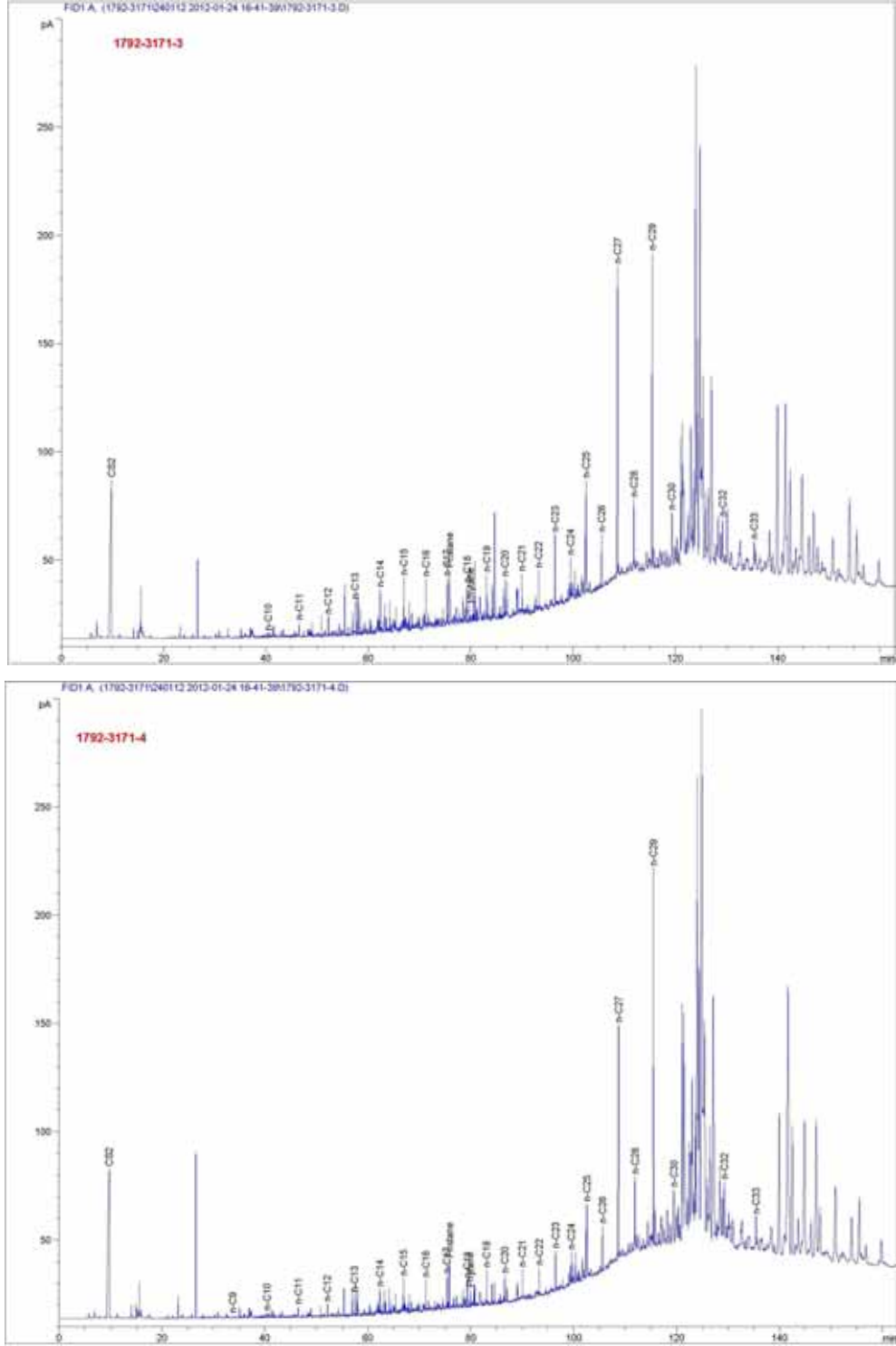


Şekil 21. Hayrettin Formasyonu'na ait organik maddece zengin birimlerin Pr/n-C₁₇-Ph/n-C₁₈ diyagramındaki konumları (HUNT, 1995).

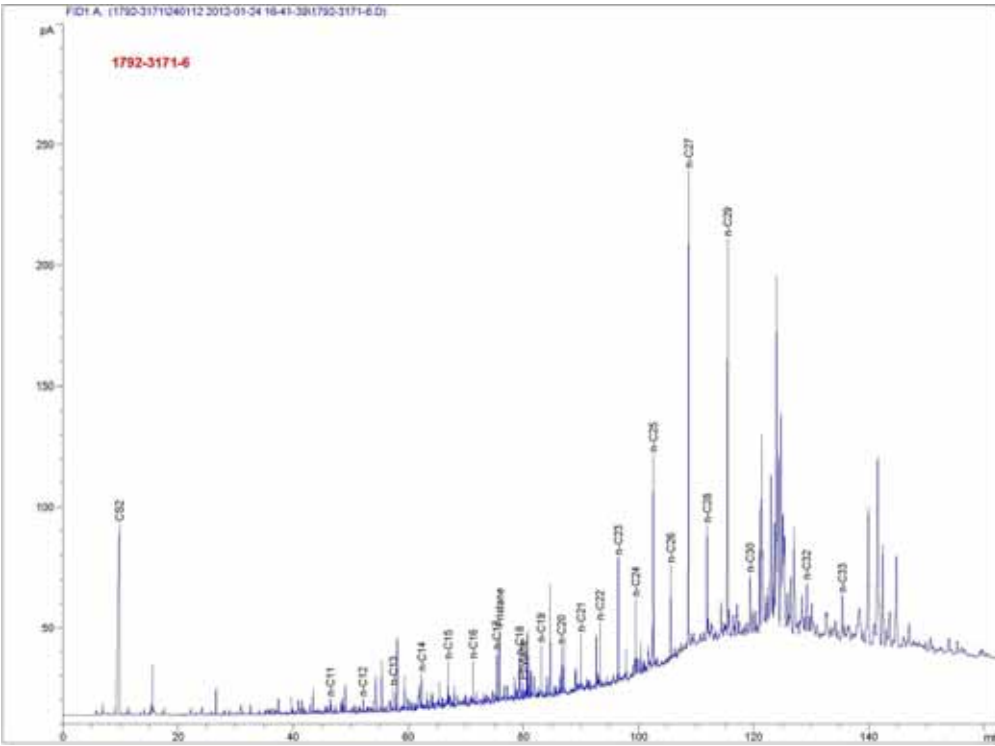
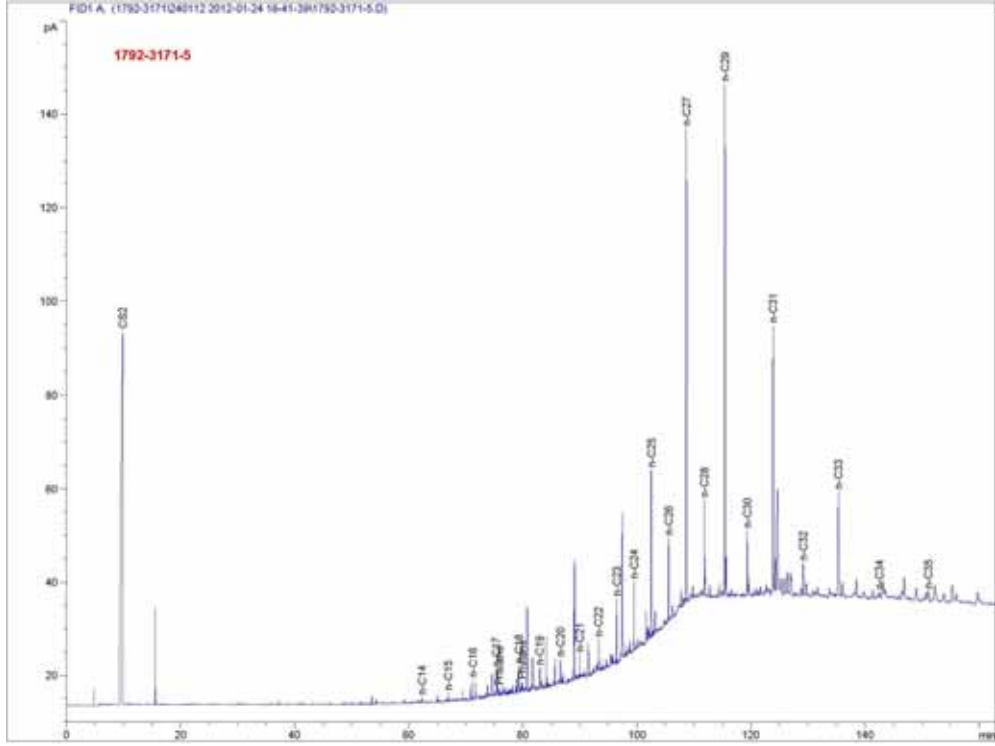
İncelenen örneklerde vitrinit grubu maserallerinin (odunsu organik madde) yaygın olması nedeniyle, GC incelemelerinde örneklerin bileşiminde uzun zincirli n-alkanların baskın pikler olduğu görülmekte ve C₂₃-C₂₅ gibi tek sayılı n-alkanlar ise bakteriyal kökene işaret etmektedir. İncelenen tüm örneklerde kısa zincirli n-alkan oranının oldukça az gözlenmesi alg ve mikroorganizma kökenli n-alkanların bu örneklerde biyodegradasyona uğradığını gösterir (CRANWELL, 1977), (Şekil 22-27).



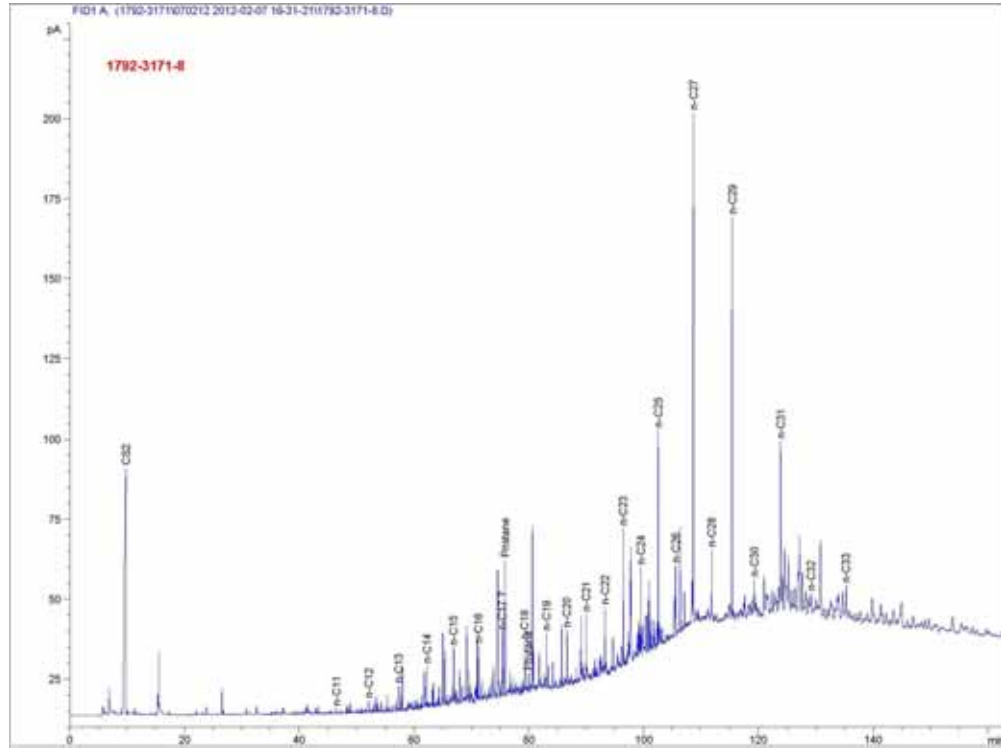
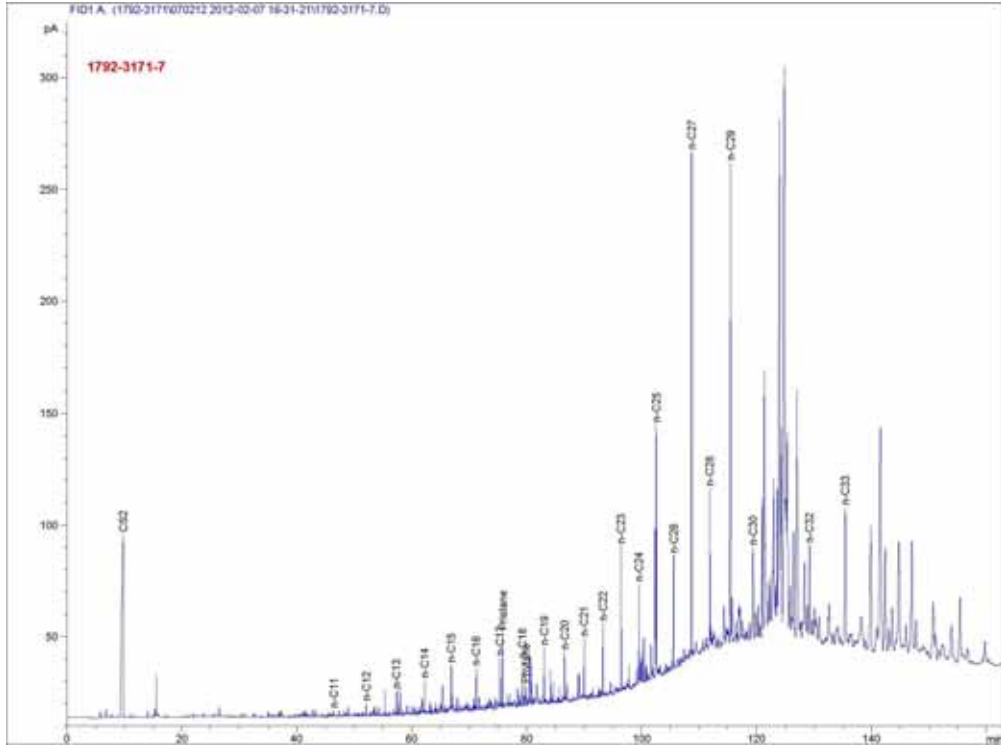
Şekil 22. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 3 ve BHY 4 nolu örneklerin fragmentogramları.



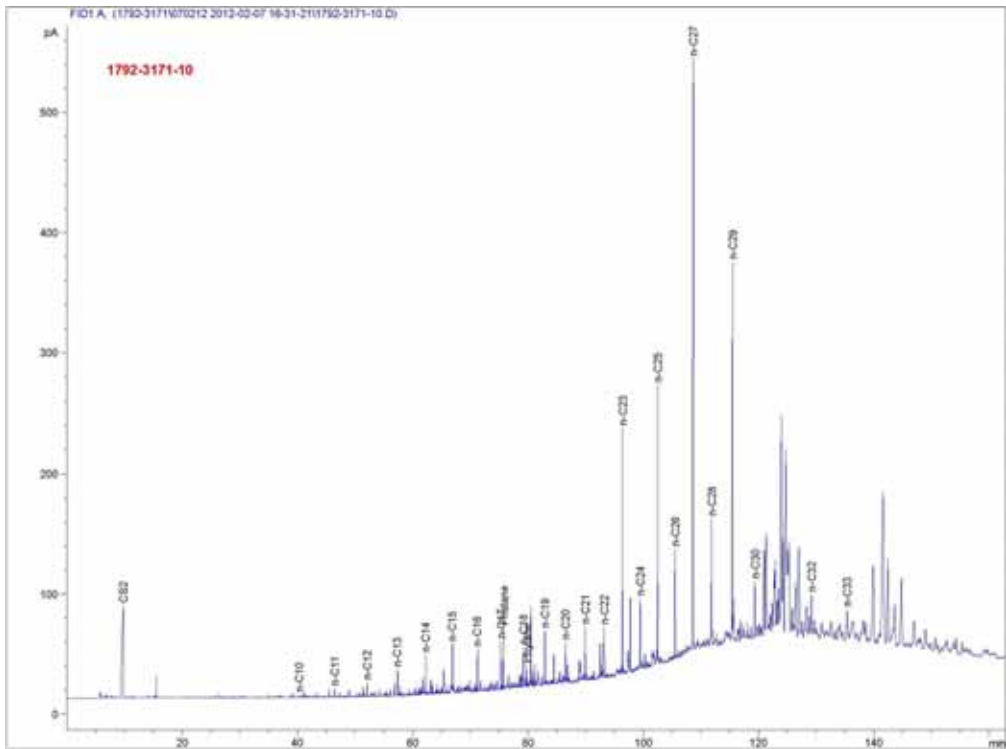
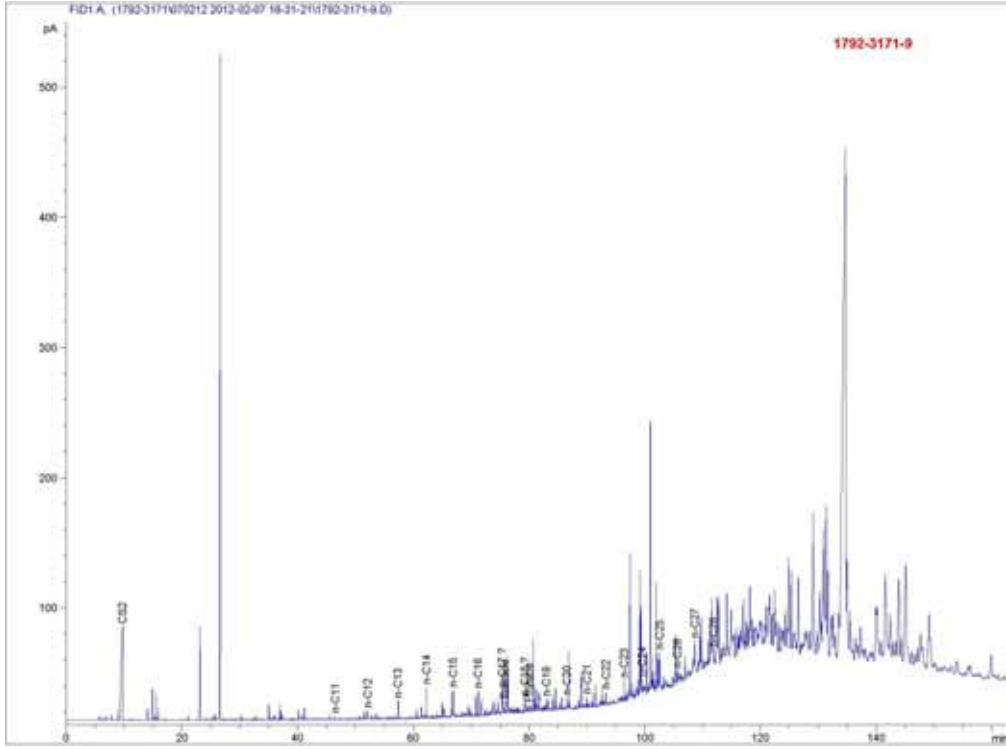
Şekil 23. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 6 ve BHY 7 nolu örneklerin fragmentogramları.



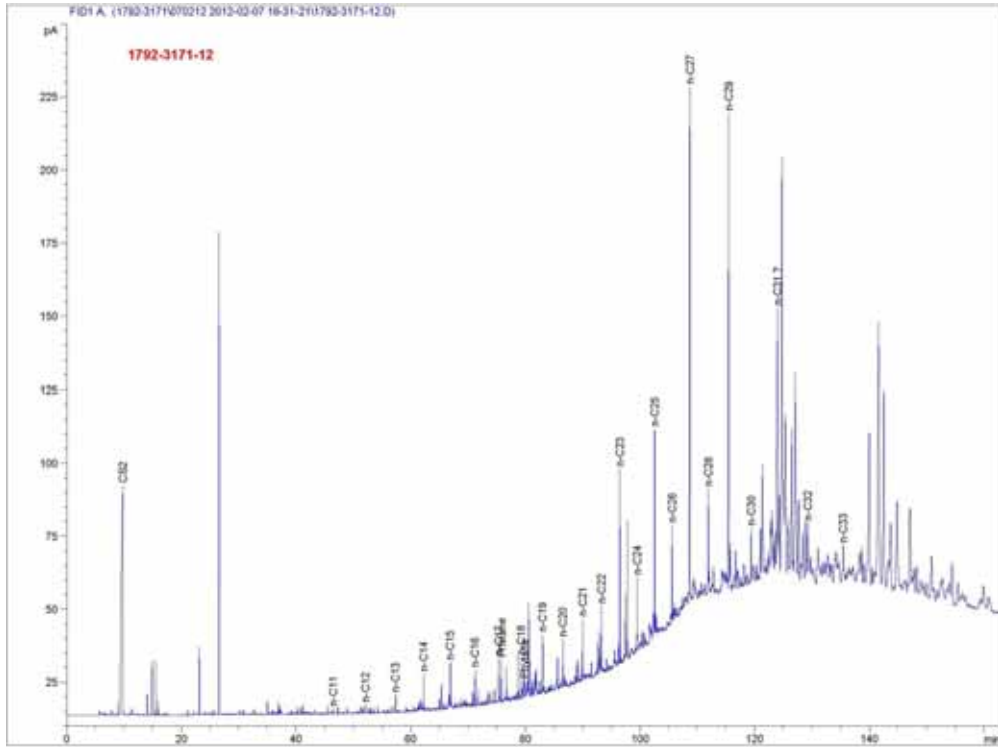
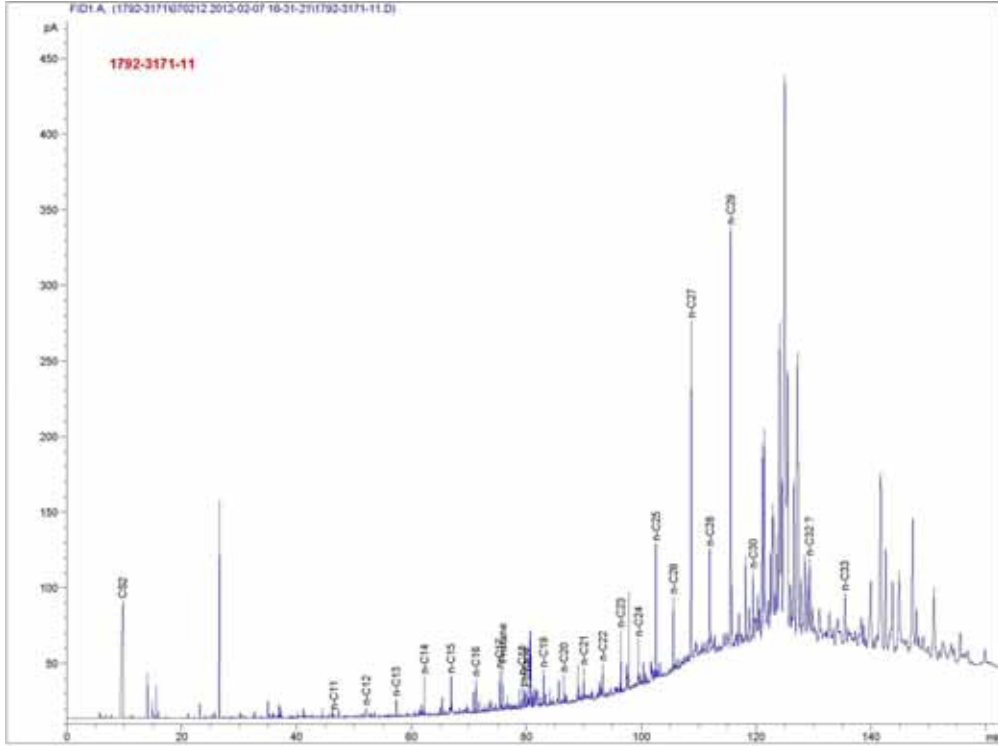
Şekil 24. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY14 ve HK 3 nolu örneklerin fragmentogramları.



Şekil 25. Hayrettin Formasyonu' na ait HK 4 ve HK 5 nolu örneklerin fragmentogramları.



Şekil 26. Hayrettin Formasyonu' na ait HYR 2 ve HYR 9 nolu örneklerin fragmentogramları.



Şekil 27. Hayrettin Formasyonu' na ait ÇKD 2 ve MY 4 nolu örneklerin fragmentogramları.

5.5.2 Gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) incelemeleri:

Tipik bir GC-MS sistemi 6 işlevi yerine getirir. (1) Gaz kromatografi (2) Kütle spektrometresinin gaz kromatografiden iyonlaştırma boşluğuna transferi (3) İyonlaştırma (4) Kütle analizi (5) Elektron yakalayıcı tarafından iyonların tutulması (6) Kazanım, işleme ve bilgisayar tarafından verilerin görüntülenmesi (PETERS et al., 2005). GC-MS cihazı gaz kromatografi ile kütle spektrometre cihazlarının bir ara yüzle bağlanması şeklinde dizayn edilmiştir. Hazırlanan örnekler bir enjektör ile gaz kromatografinin kolon bölümüne verilir. Örnek, kapiler kolon içerisinde bileşenlerine ayrılır. Ayrılan bileşenler kolon içinde helyum gazı ile taşınarak kütle spektrometrenin iyon oluşturma bölümüne gelirler ve bir filaman üzerine uygulanan akım sonucu oluşan elektron demeti ile bombardıman olurlar. Elektronlar kolondan gelen moleküllere çarparak iyonlar oluşmasına neden olur. Oluşan iyonları daha önceden bilgisayara verilen bir komutla seçebilmek mümkündür. İyon kaynağında iyonlaşma olduktan sonra iyonlar analizör bölümüne girerler. Analizör iyonların kütlelerine göre ayrıldığı bölümdür. Değişik tipte analizör sistemleri vardır. Kütlelerine göre ayrılan iyonlar elektron üreticisi tarafından sayılarak, bilgiler bilgisayara sinyaller halinde ulaşır ve toplam iyon kromatogramlar elde edilir.

GC-MS analizi biyomarkerları yorumlamak, petrol-petrol, petrol-kaynak kaya deneştirmeleri ve organik maddenin olgunlaşma düzeyini belirleme çalışmalarına veri üretmek amacıyla kullanılan başlıca yöntemdir. Biyomarkerlar organik maddeyi oluşturan fitoplankton, zooplankton ve bakteriler gibi denizel, 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 et al., 1992; EDİGER ve Soylu 1993; HUNT, 1995; LOPEZ et al., 1998; PETERS et al., 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 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. Korelasyon

çalışmalarında aşağıda açıklamaları yapılmış olan m/z 191 ve m/z 217 fregmentogramları en yaygın kullanılan iyonlardır. m/z 191 triterpanları, m/z 217 ise steranları veren iyonlardır.

m/z 191 triterpan parametreleri

C₂₃ tricyclic pik: Tricyclic terpanlar denizel ve gölssel kökenli ham petrol ve kaynak kayalarda geniş yayımlıdır. Tek hücreli organizmaların hücre zarlarının diyajenetik ürünleridir (HUNT, 1995). Steran ve terpanlar arasında olgunluk ve biyodegradasyondan en az etkilendiği için korelasyonda avantaj sağlar. Litoloji parametresidir ve tricyclic bölgede ana pik olması karbonat kaynak kayayı gösterir (PALACAS et al., 1984).

C₂₄ tetracyclic oranı: Tricyclic terpanların m/z 191 kütle fregmantogramları genelde C₂₄-C₂₇ zincirli tetracyclic terpanlara sahiptir. Tetracyclic ve tricyclic terpanların her ikisi de biyodegradasyona oldukça duraylıdır ve her ikisi de olgunlukla birlikte artar. Litoloji parametresidir, C₂₄ tetracyclic / [C₂₆ tricyclic (S+R)] > 1 ise karbonat kaynak kayadır, bu oran şeyllerde düşük-orta, karbonatlarda orta-yüksektir (PALACAS et al., 1984).

C₂₉ norhopan / C₃₀ hopan oranı: Litoloji parametresidir. C₂₉ norhopan / C₃₀ hopan > 1 ise karbonat kaynak kayadır. Bu oran şeyllerde düşük, karbonatlarda yüksektir.

C₂₃ / C₃₀ hopan: C₂₃/C₃₀ hopan oranı ne kadar büyük ise denizel etki o kadar fazladır.

C₃₁ / C₃₀ hopan oranı: Depolanma ortamı parametresidir. C₃₁ 22R / C₃₀ hopan < 0.25 ise gölssel kaynak kayadır.

Homohopan dağılımı: Kaynak ve depolanma ortamı parametresidir. C₃₁-C₃₅ homohopanların varlığı anoksik ortamı işaret eder (PETERS et al., 2005).

C₃₅ (R+S) / C₃₄ (R+S) oranı: Ortam parametresidir. C₃₅ (R+S) / C₃₄ (R+S) < 1 olduğunda ortam suboksik, > 1 olduğunda ise anoksiktir (PETERS et al., 2005).

Oleanane: Yaş ve kaynak parametresidir. Oleanane' in varlığı Kretase veya daha genç yaşlı karasal yüksek bitki girdisini gösterir. Oleanane indeksi genellikle olgun olmayan kayalarda düşük değerlerde ve petrol penceresinin en üstünde maksimumdur (HUNT, 1995).

Gammacerane: Biyodegradasyona karşı oldukça dirençlidir. Bu nedenle bir çok petrol ve kaynak kayada bulunabilir. Depolanma ortamı parametresidir. Gammacerane varlığı denizel ve gölsel aşırı tuzlu ortamların göstergesidir (HUNT, 1995).

C₃₀ hopan / C₃₀ moretan: C₃₀ moretan pik yüksekliği C₃₀ hopan pik yüksekliğinden küçük olduğu durumlar örneklerin henüz olgunlaşmadığını göstermektedir.

C₃₂ 22S / (S+R) homohopan izomerizasyonu: Olgunluk parametresidir. Oran olgunlukla birlikte 0' dan 0.62' ye kadar artar. C₃₂ 22S / (S+R) < 0.50 ise olgunlaşmamış, C₃₂ 22S / (S+R) > 0.54 ise olgundur (ZUMBERGE, 1987).

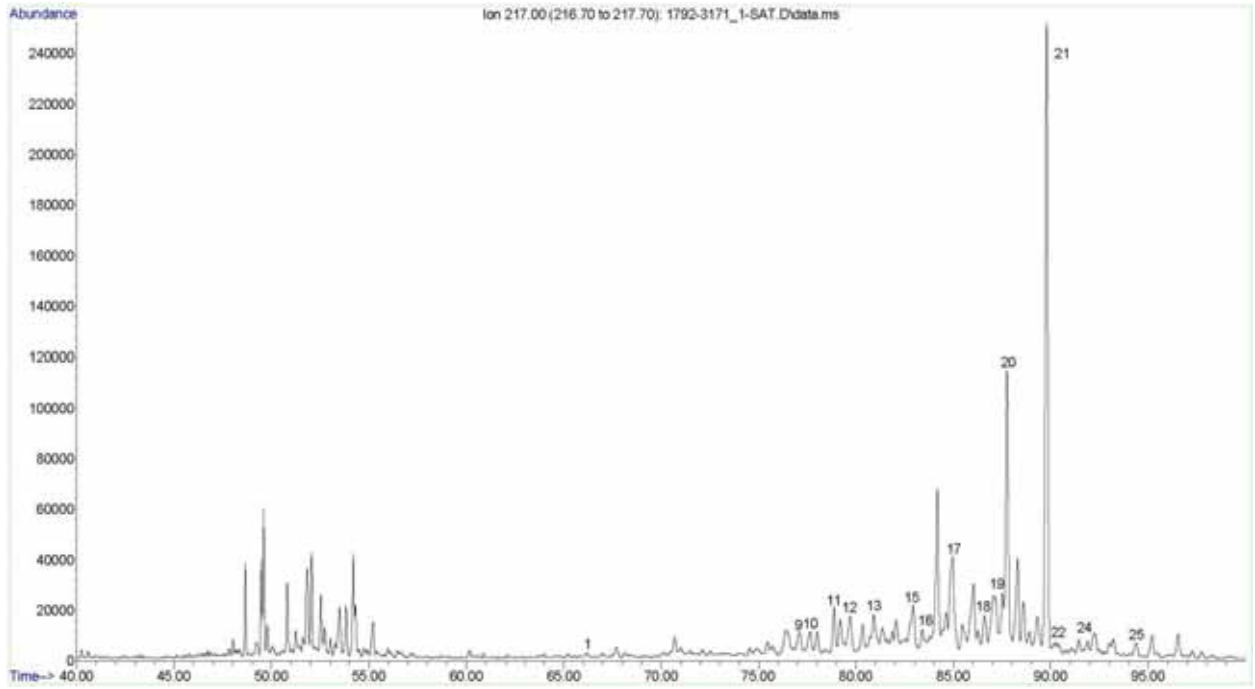
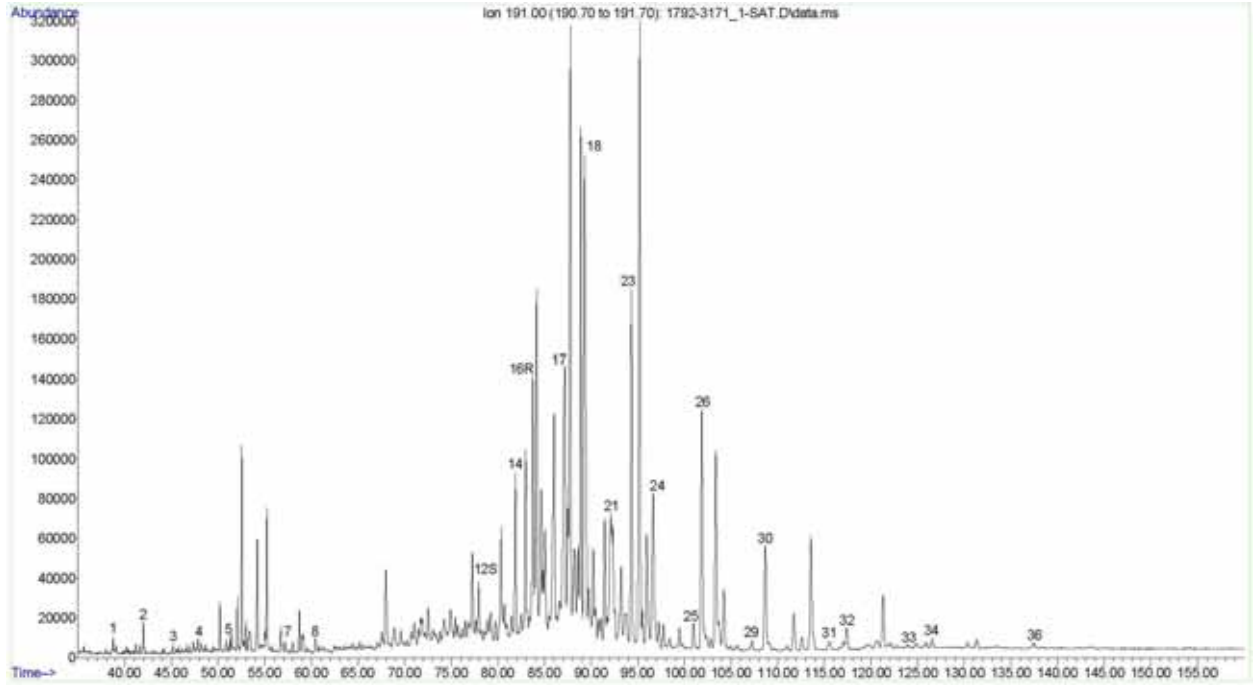
Ts / Tm oranı: Ortam parametresidir. Ts/Tm < 1 ise ortam anoksiktir (MCKIRDY et al., 1983).

m/z 217 steran parametreleri

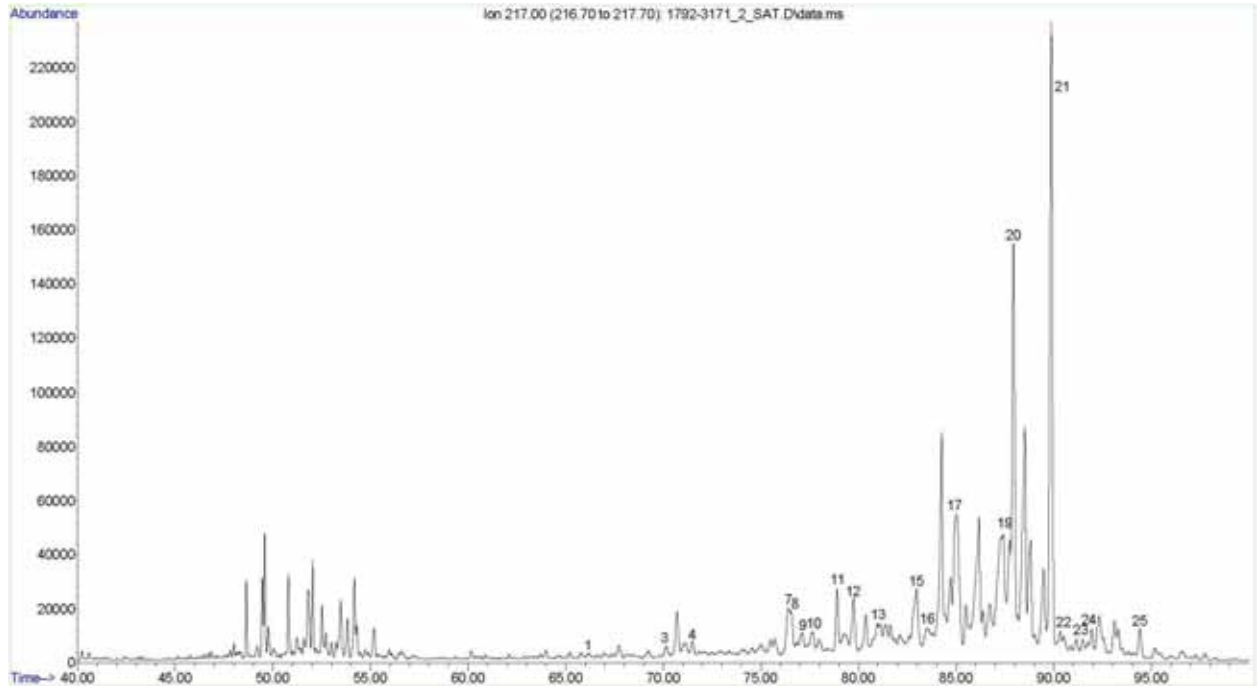
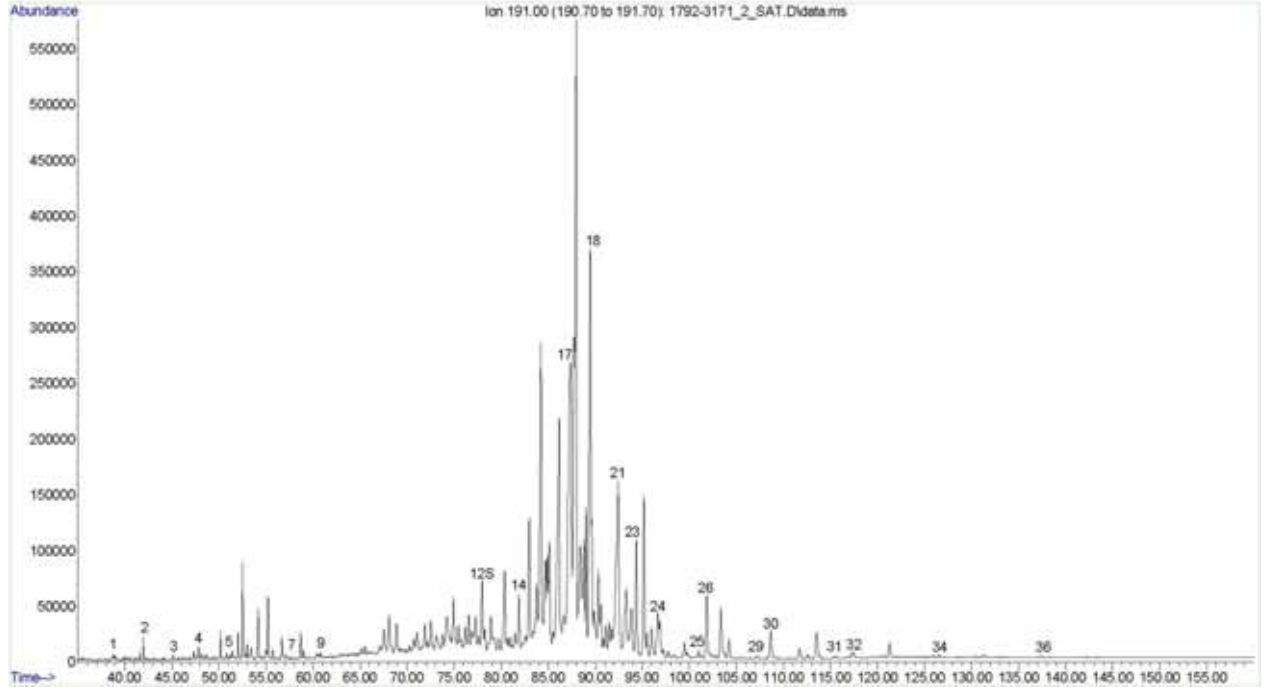
C₂₉ααα20S/(S+R) steran izomerizasyonu: Olgunlaşmamış evreden olgun evreye doğru oldukça kesin bir olgunluk parametresidir. Oran 0' dan 0.55' e doğru artar. C₂₉ααα20S/(S+R) < 0.50 ise olgunlaşmamış, C₂₉ααα20S/(S+R) > 0.54 ise olgunlaşmıştır (HUNT, 1995).

C₃₀ formetil steran: C₃₀ formetil steran bolluğu gölsel ortamı işaret eder. 22 nolu pikten sonraki piklerdir.

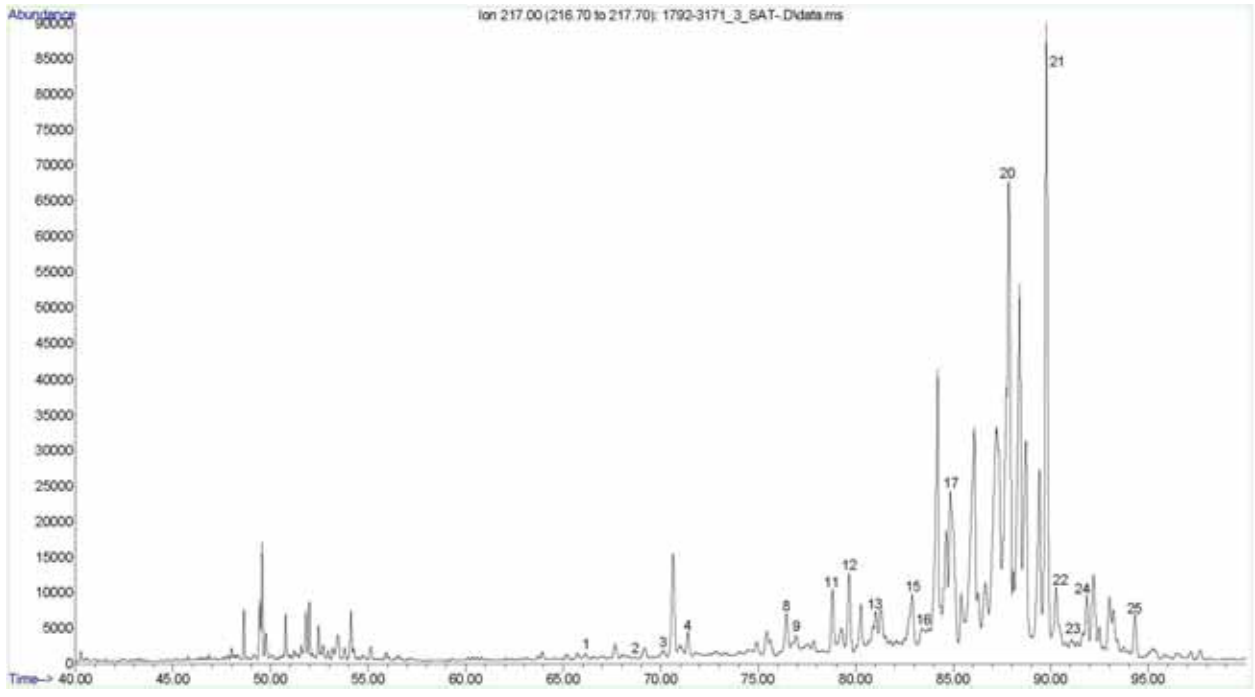
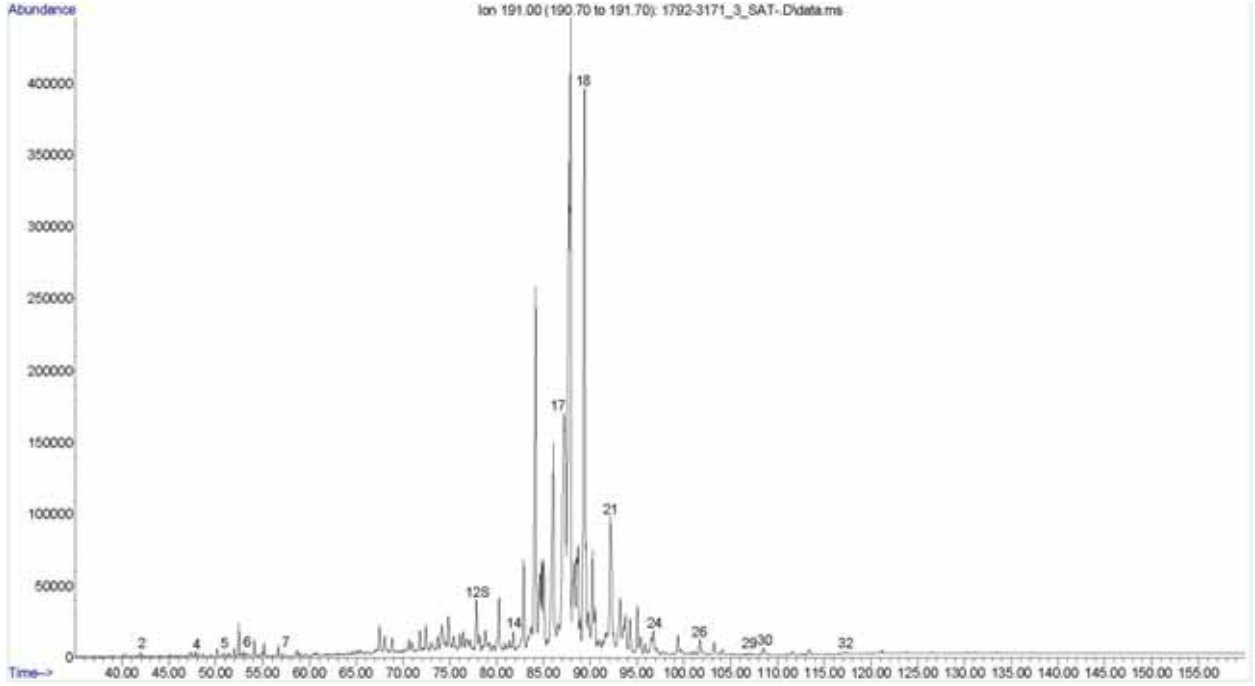
Hayrettin Formasyonu' na ait toplam 12 adet örneğin doymuş hidrokarbon GC-MS verilerine ait m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları Şekil 28-39' da ve bunlara ait terpan ve steran pik tanımlamaları da Tablo 14 ve 15' de sunulmuştur.



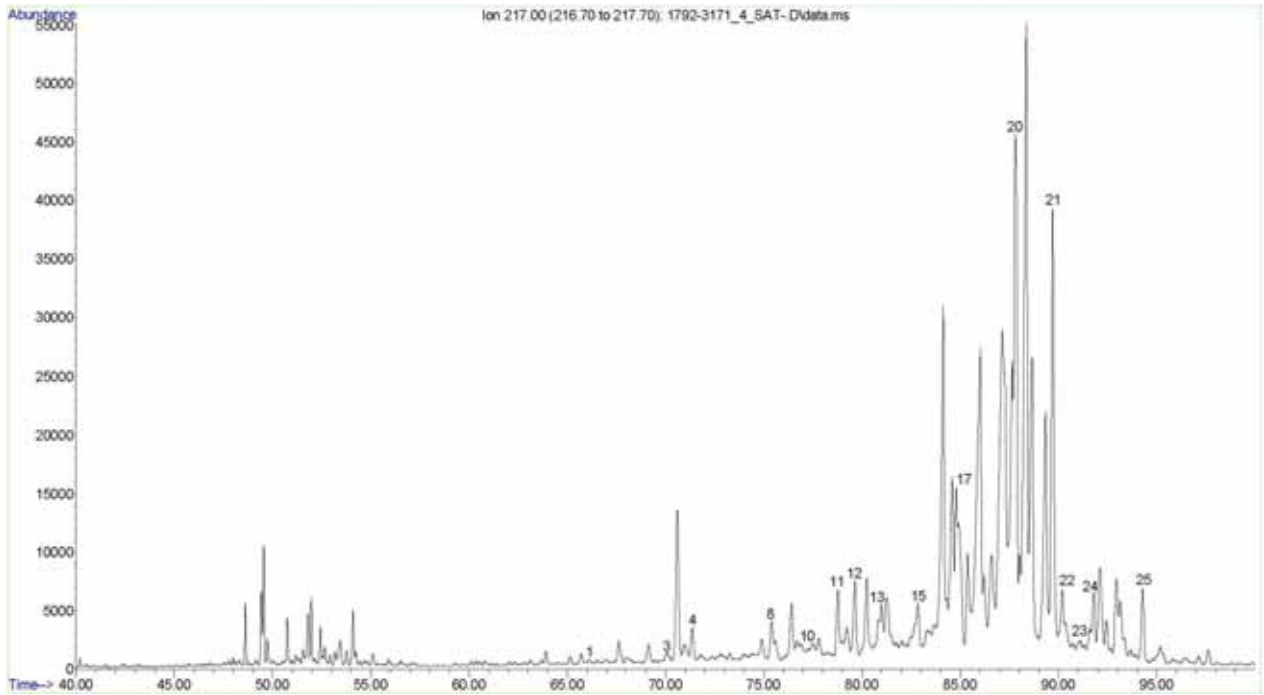
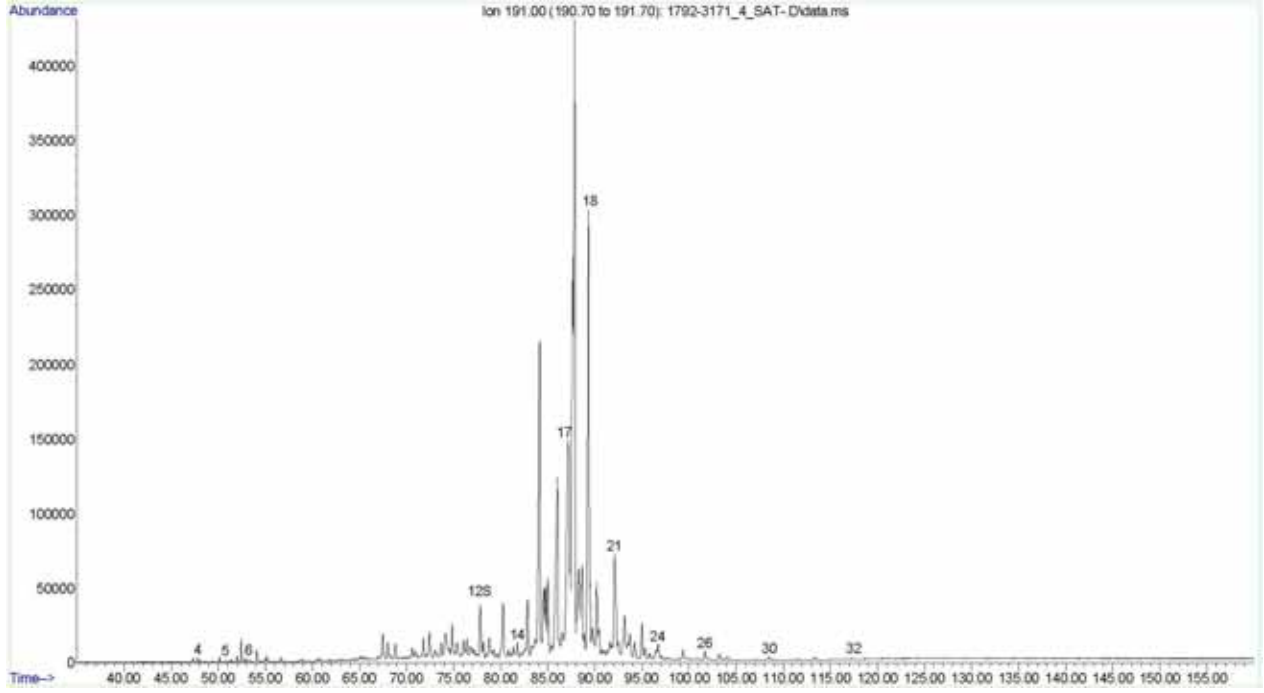
Şekil 28. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 3 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



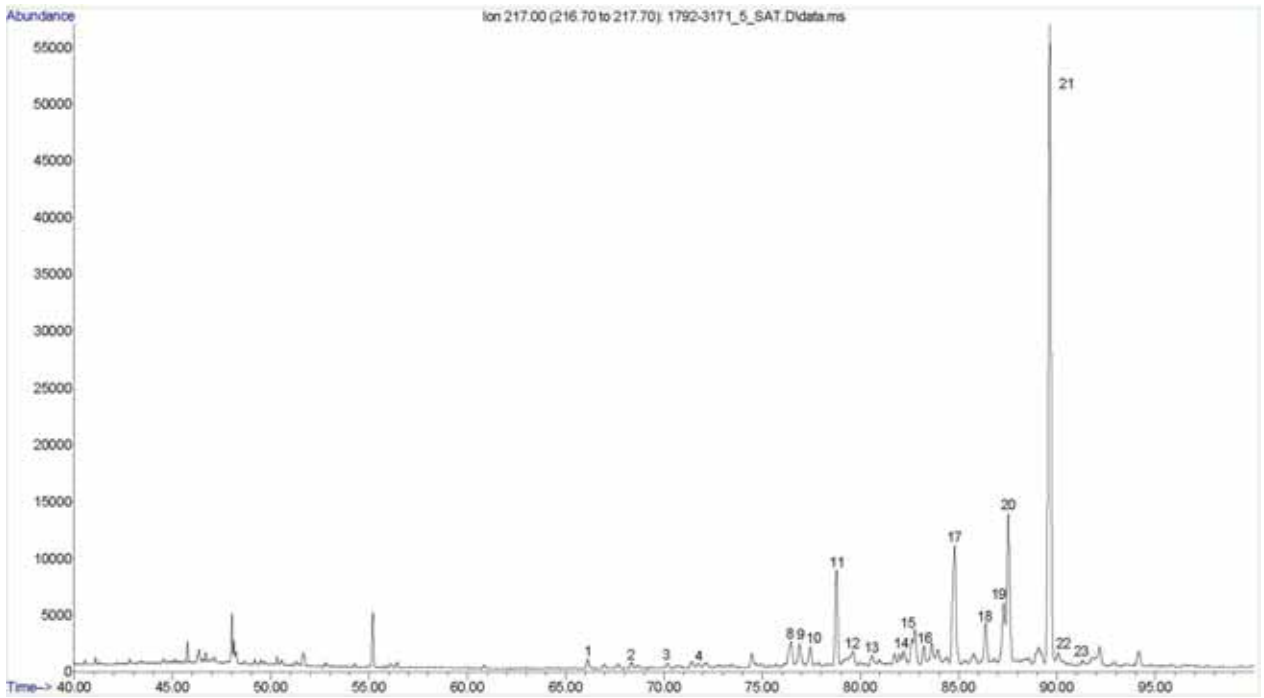
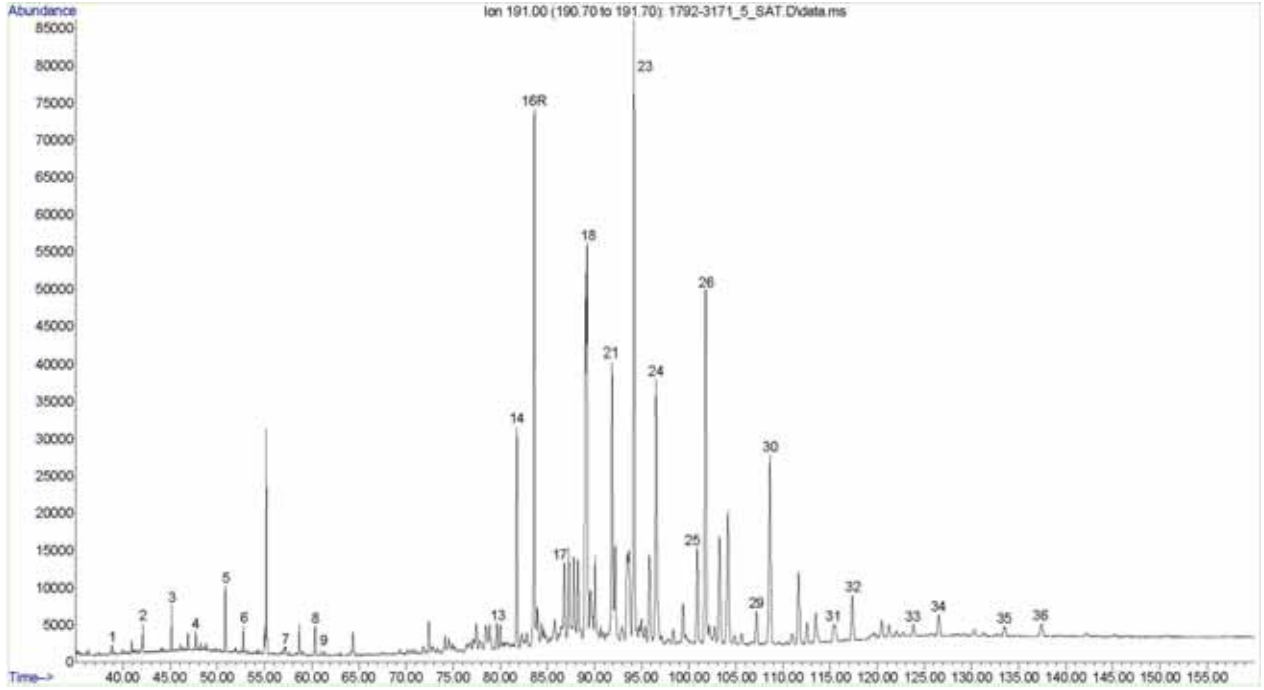
Şekil 29. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 4 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



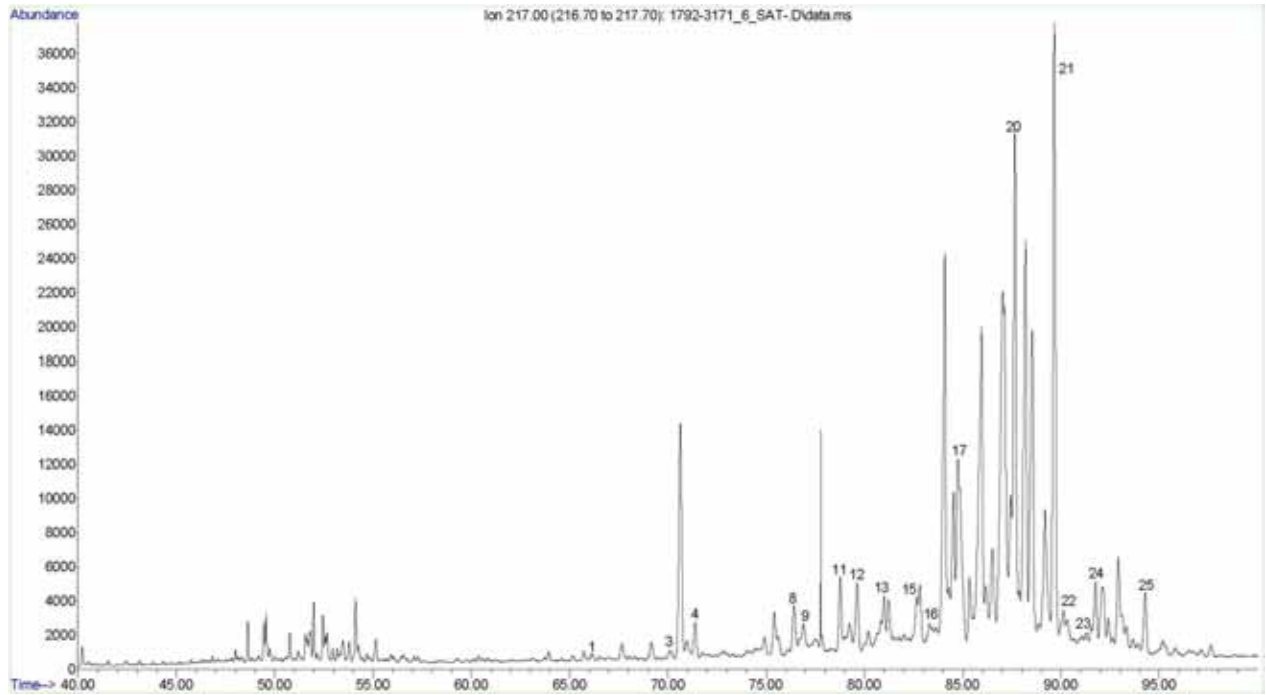
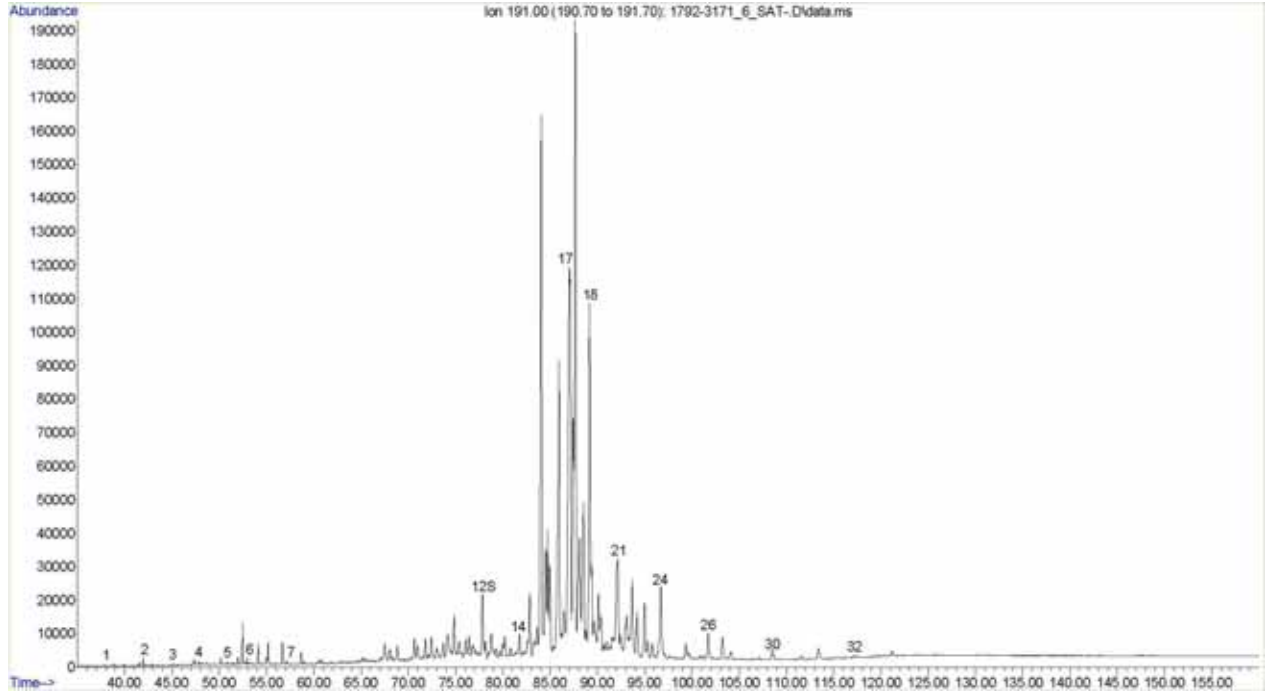
Şekil 30. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 6 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



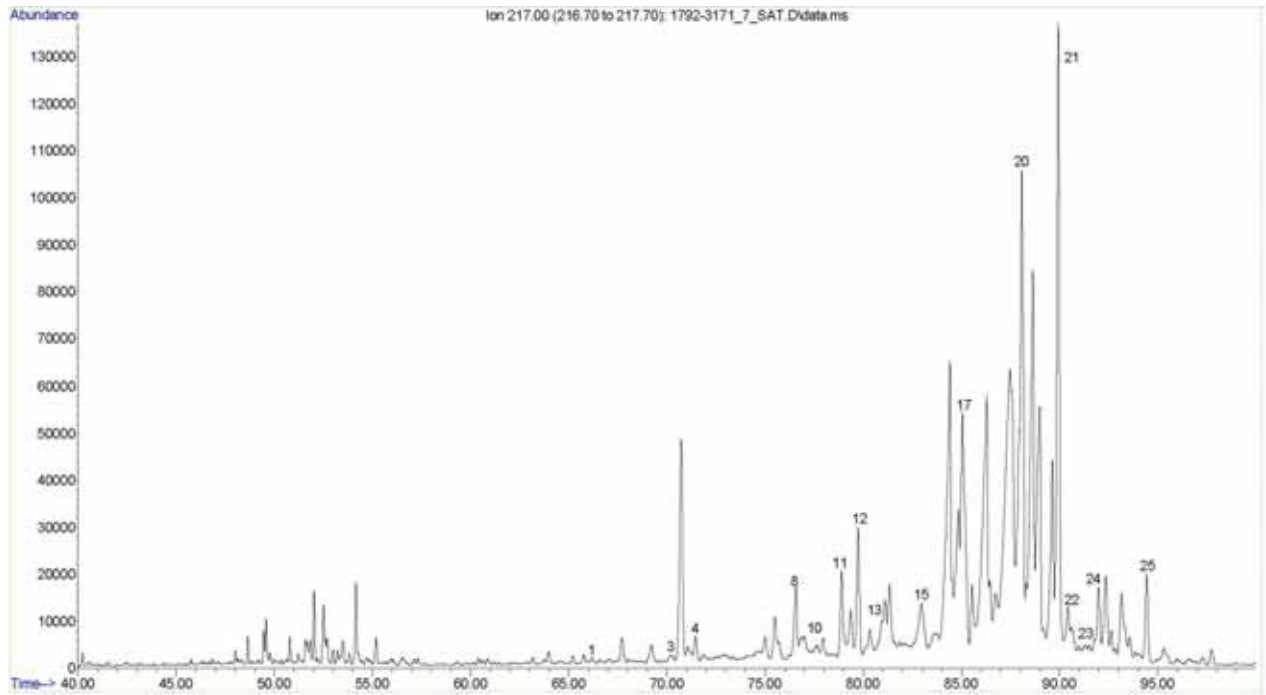
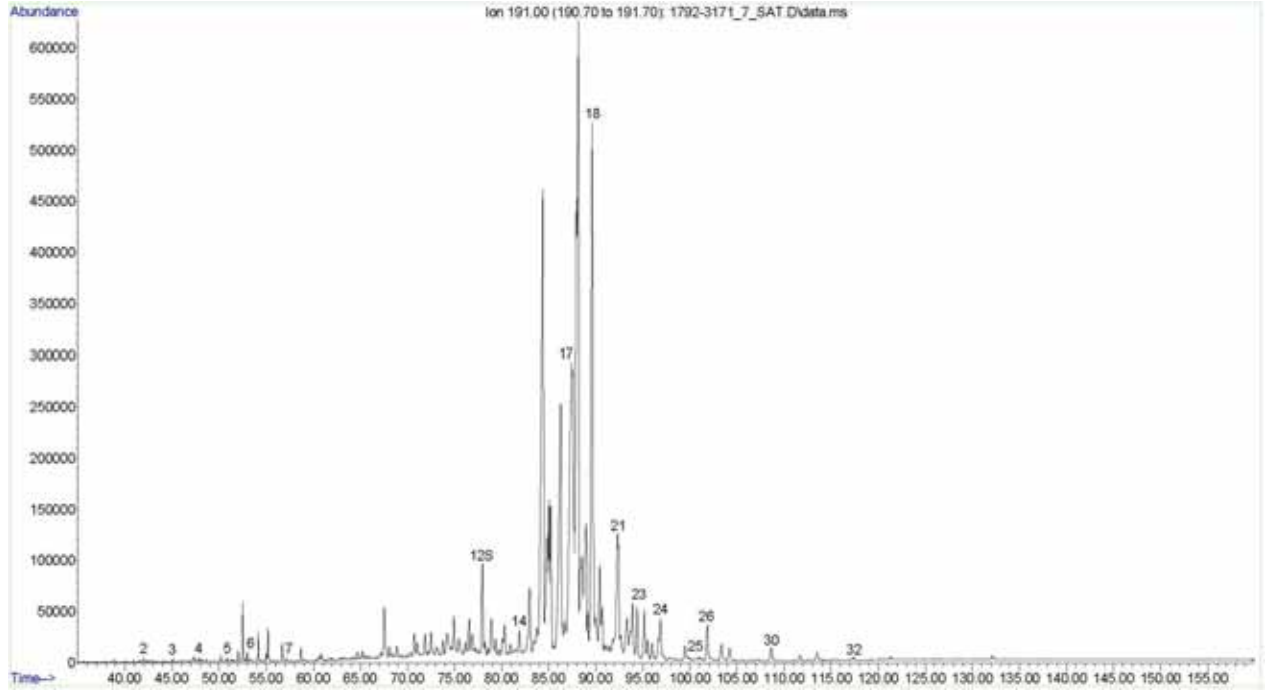
Şekil 31. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 7 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



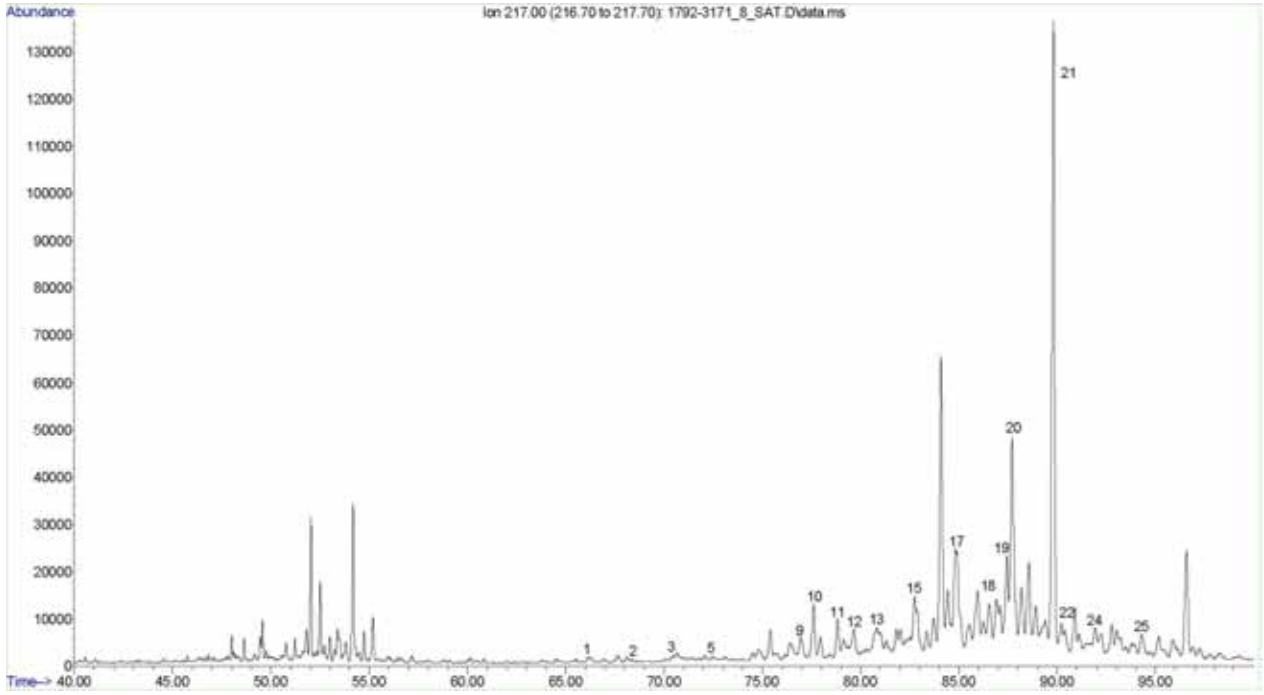
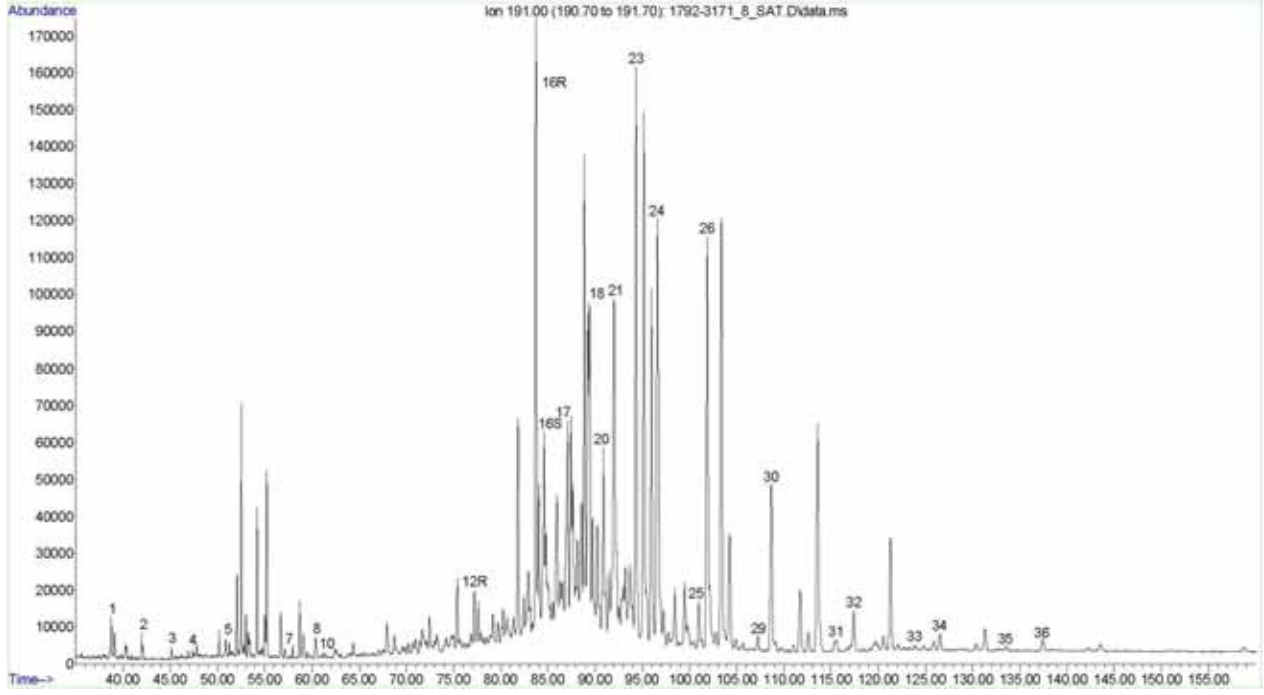
Şekil 32. Hayrettin Formasyonu' na ait BHY 14 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



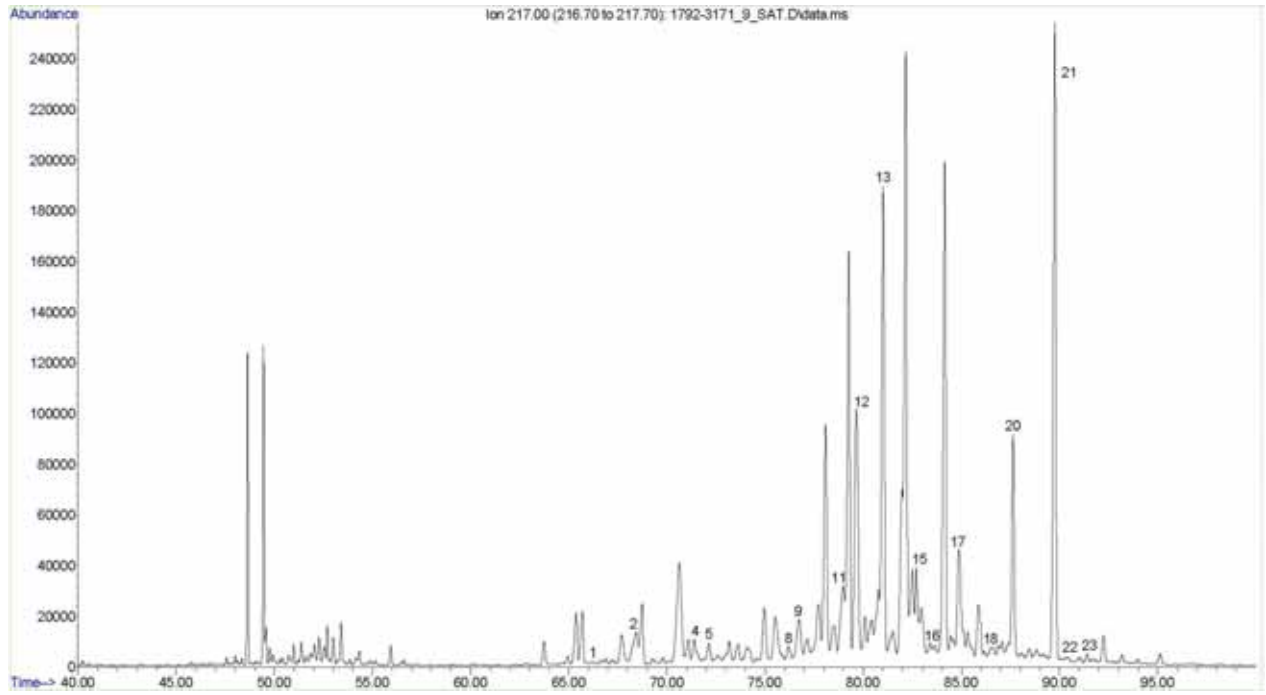
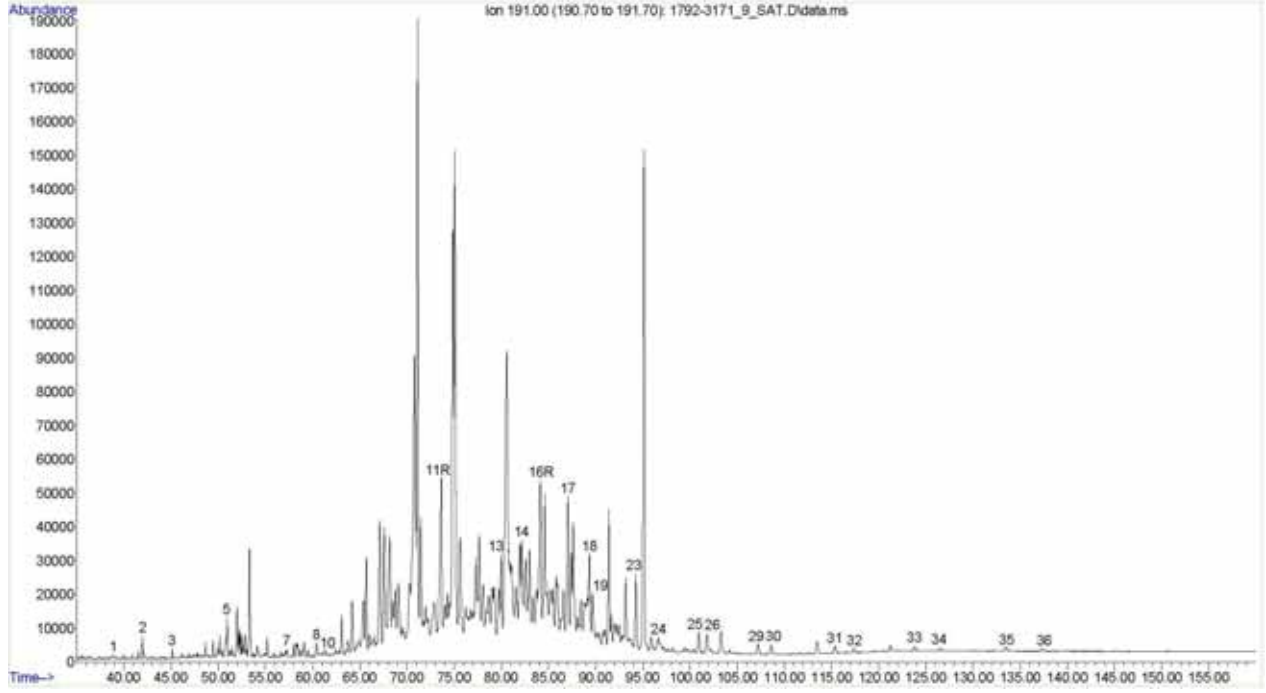
Şekil 33. Hayrettin Formasyonu' na ait HK 3 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



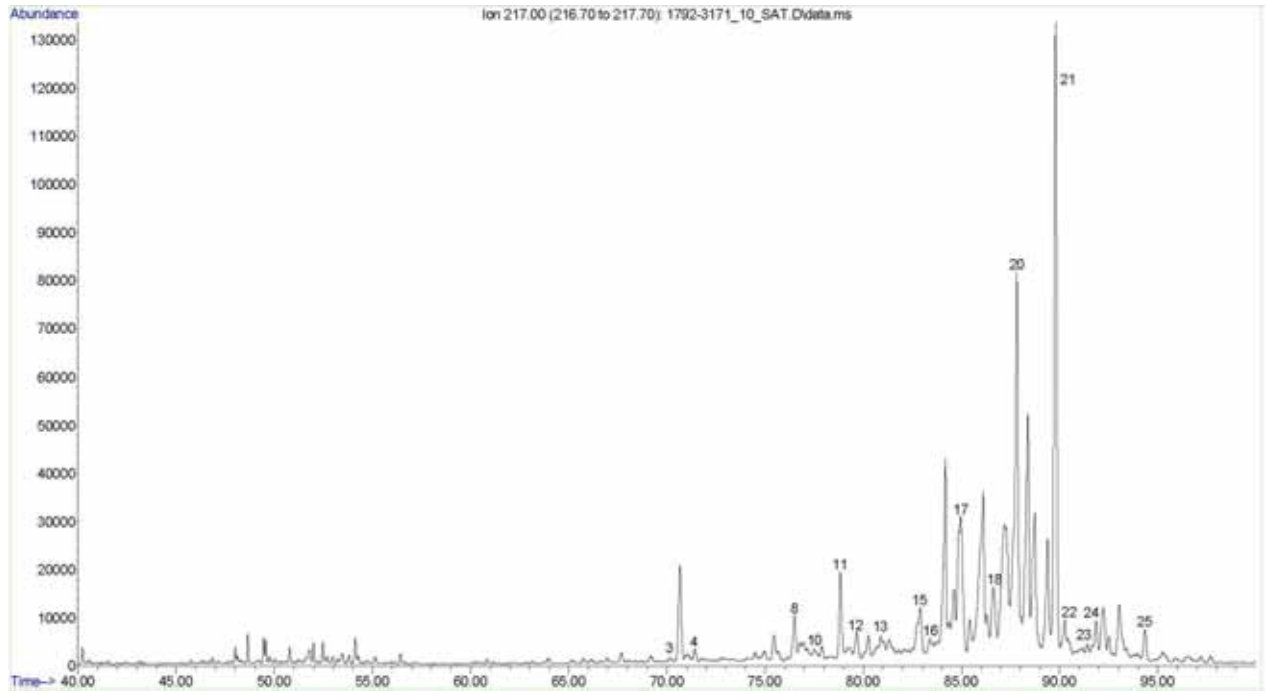
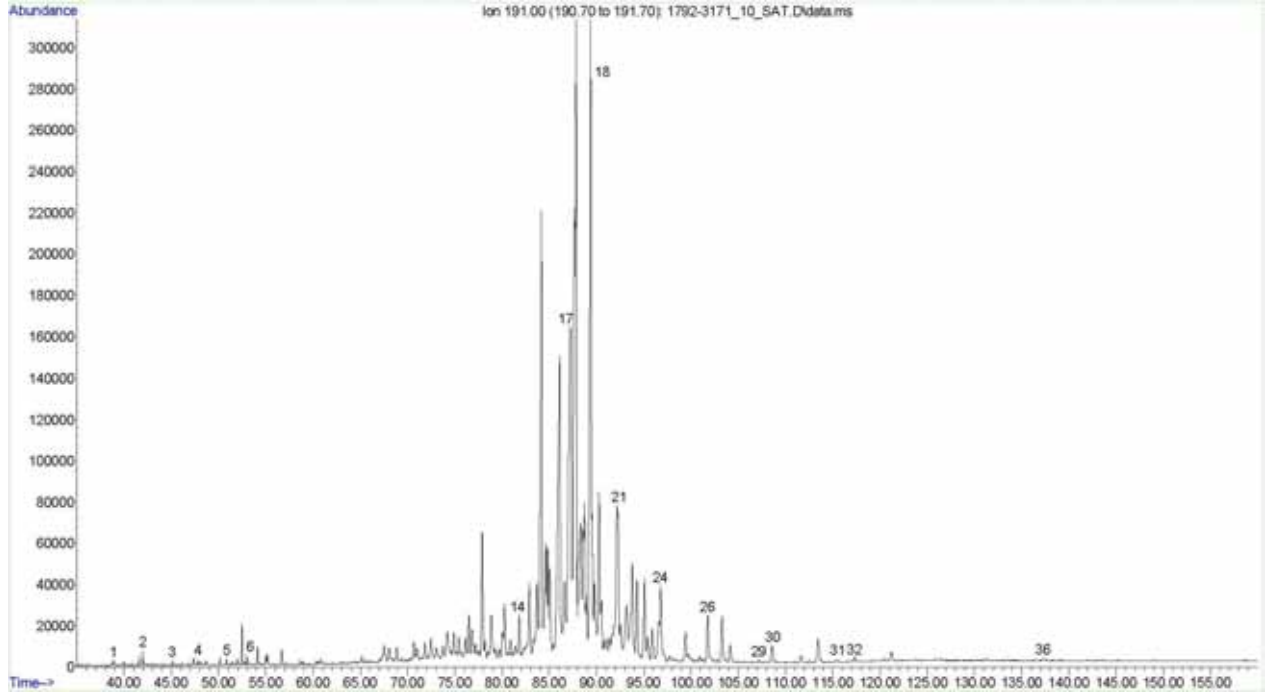
Şekil 34. Hayrettin Formasyonu' na ait HK 4 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



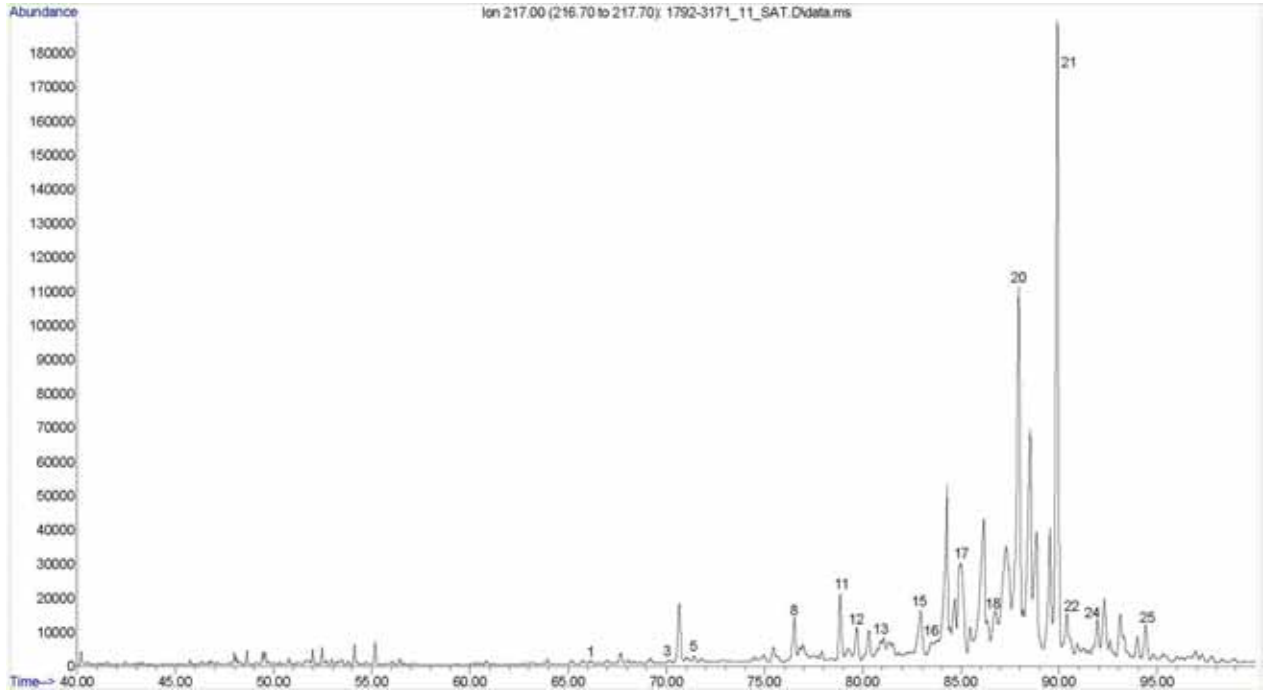
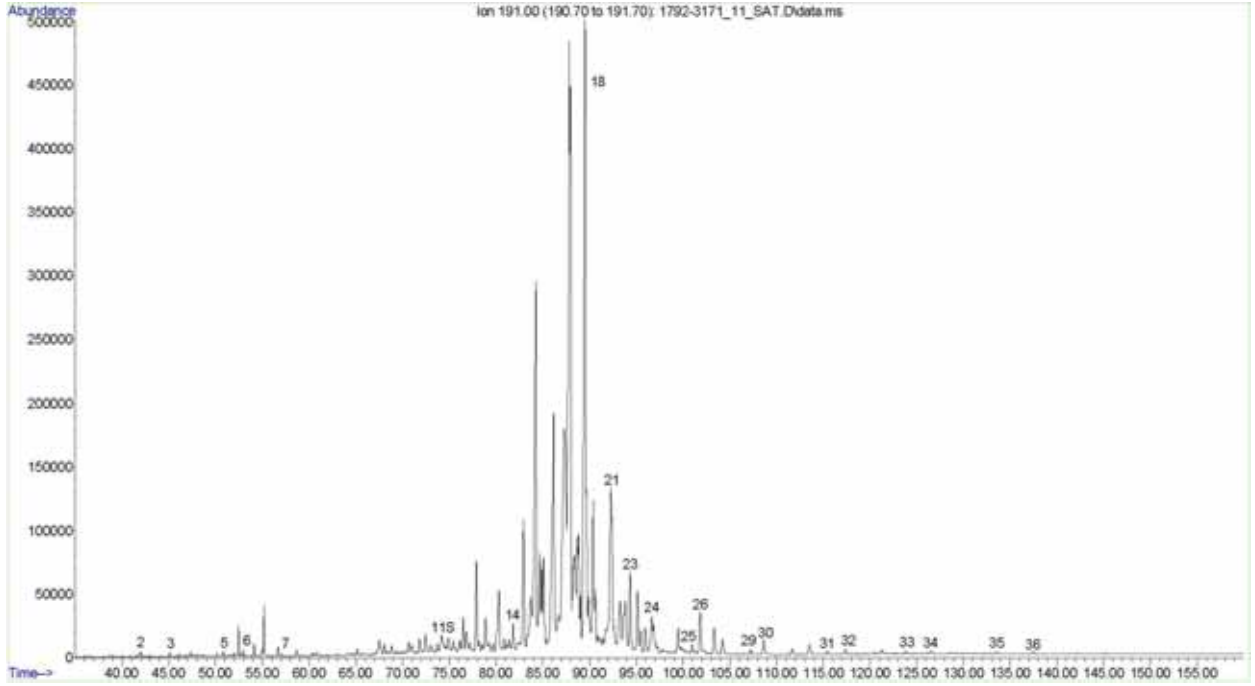
Şekil 35. Hayrettin Formasyonu' na ait HK 5 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



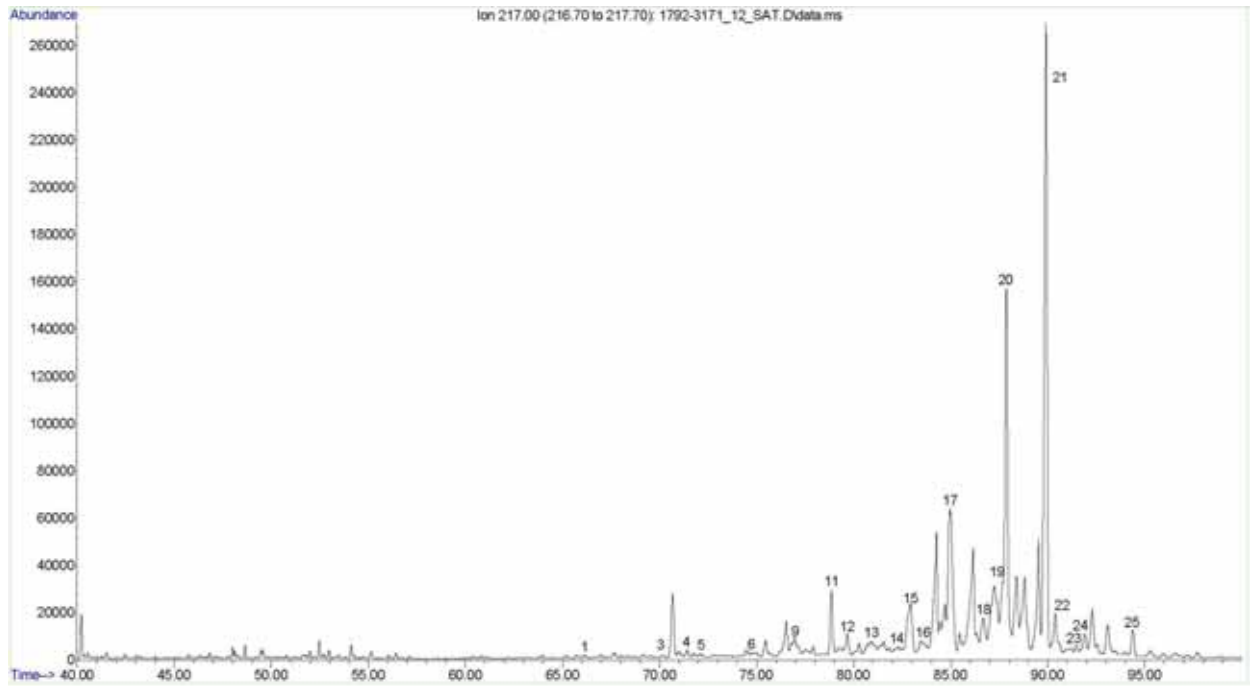
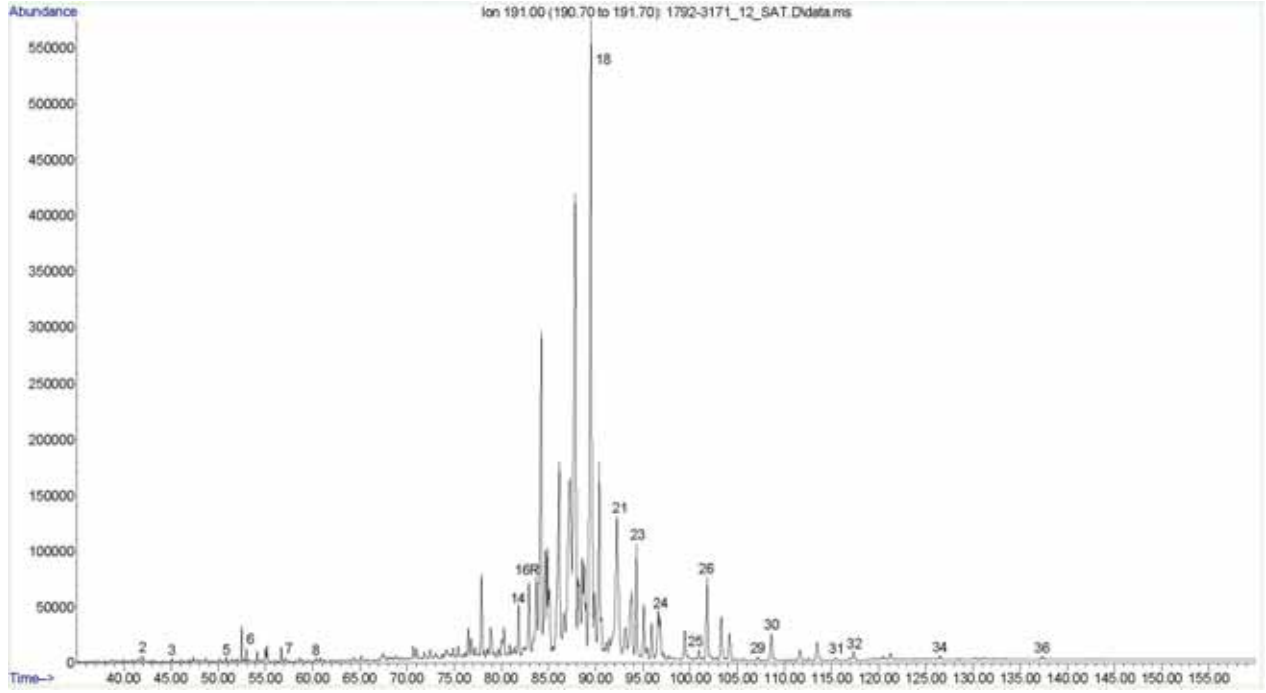
Şekil 36. Hayretin Formasyonu' na ait HYR 2 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



Şekil 37. Hayrettin Formasyonu' na ait HYR 9 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



Şekil 38. Hayrettin Formasyonu' na ait ÇKD 2 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.



Şekil 39. Hayrettin Formasyonu' na ait MY 4 nolu örneğin m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları.

Tablo 14. m/z 191 iyon fragmentogramında terpan pik tanımlaması.

M/Z 191 İYON FRAGMENTOGRAMI TANIMLAMASI	
BİLEŞEN NO	BİLEŞEN ADI
1	C ₁₉ Trisiklik Terpan
2	C ₂₀ Trisiklik Terpan
3	C ₂₁ Trisiklik Terpan
4	C ₂₂ Trisiklik Terpan
5	C ₂₃ Trisiklik Terpan
6	C ₂₄ Trisiklik Terpan
7	C ₂₅ (22S+22R) Trisiklik Terpan
8	C ₂₄ Tetrasiklik Hopan (SECO)
9	C ₂₆ 22 (S) Trisiklik Terpan
10	C ₂₆ 22(R) Trisiklik Terpan
11R	C ₂₈ Trisiklik Terpan (R)
11S	C ₂₈ Trisiklik Terpan (S)
12R	C ₂₉ Trisiklik Terpan (R)
12S	C ₂₉ Trisiklik Terpan (S)
13	C ₂₇ 18 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan (Ts)
14	C ₂₇ 17 α (H)-22,29,30- Trisnorhopan (Tm)
15	17 α (H)-29,30-Bisnorhopan
16	C ₃₀ Trisiklik Terpan
17	17 α (H)- 28,30- Bisnorhopan
18	C ₂₉ 17 α (H), 21 β (H)-30- Norhopan
19	C ₂₉ Ts (18 α (H)-30-Norhopan
20	C ₃₀ (17 α (H)-Diahopan)
21	C ₂₉ 17 β (H), 21 α (H)-30 Normoretan
22	Olenan
23	C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-Hopan
24	C ₃₀ 17 β (H), 21 α (H)-Moretan
25	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopan (22S)
26	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopan (22R)
27	Gamaseran
28	Homomoretan
29	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopan (22S)
30	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31- Bishomohopan (22R)
31	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-Trishomohopan (22S)
32	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32- Trishomohopan (22R)
33	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 Tetrakishomohopan (22S)
34	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 Tetrakishomohopan (22R)
35	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 Pentakishomohopan (22S)
36	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 Pentakishomohopan (22R)

Tablo 15. m/z 217 iyon fragmentogramında steran pik tanımlaması.

M/Z 217 İYON FRAGMENTOGRAMI TANIMLAMASI	
BİLEŞEN NO	BİLEŞEN ADI
1	C ₂₇ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
2	C ₂₇ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
3	C ₂₇ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
4	C ₂₇ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20R)
5	C ₂₈ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
6	C ₂₈ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
7	C ₂₈ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
8	C ₂₇ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S) + C ₂₈ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
9	C ₂₇ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R) + C ₂₉ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
10	C ₂₇ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S) + C ₂₈ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20R)
11	C ₂₇ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
12	C ₂₉ 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
13	C ₂₉ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
14	C ₂₈ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
15	C ₂₈ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R) + C ₂₉ 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20R)
16	C ₂₈ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
17	C ₂₈ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
18	C ₂₉ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
19	C ₂₉ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)
20	C ₂₉ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
21	C ₂₉ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
22	C ₃₀ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
23	C ₃₀ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)
24	C ₃₀ 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
25	C ₃₀ 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)

a) steranlar ve terpanlar:

İncelenen örneklerde saptanan başlıca biyomarkerlar, C₂₄*/C₂₆ (22S+22R): C₂₄Tetracyclic Hopan (SECO)/C₂₆ (22S+22R) Tricyclic Terpan, C₂₉ Norhopan/C₃₀ Hopan: C₂₉17α(H), 21β(H)-30-Norhopan/C₃₀17α(H), 21β(H)-Hopan, C₂₃/C₃₀ Hopan: C₂₃Tricyclic Terpan/C₃₀17α(H), 21β(H)-Hopan, C₃₀ Hopan/C₃₀ Moretan: C₃₀17α(H), 21β(H)-Hopan/C₃₀17β(H), 21α(H)-Moretan, Homohopan İndeks: C₃₅ Homohopan (22R+22S)/C₃₁-C₃₅ Homohopan (22R+22S), Ts/Ts+Tm:C₂₇18α(H)-22,29,30-Trisnorhopan(Ts)/C₂₇17α(H)-22,29,30-Trisnorhopan(Tm), C₂₅/C₂₆ tricyclic terpan: C₂₅(22S+22R)Tricyclic Terpan/C₂₆(22S+22R) Tricyclic Terpan, C₂₇, C₂₈, C₂₉ Steranlar: C₂₇, C₂₈, C₂₉ 5 α(H), 14 α(H), 17 α(H)-Steran (20R)' dir (Tablo 16). Hayrettin Formasyonu kömürleri yüksek oranlarda C₂₉ (% 64.37-88.08) ve C₂₈ (% 2.41 hariç, % 12.32-25.59) steranlar ile düşük oranlarda C₂₇ (% 5.25-11.10) steranlar içermektedir. Bu durum, turba oluşumunda başlıca yüksek karasal bitkilerin, daha sonra ise otsu bitkilerin egemen olduğunu ve bileşime az miktarda gösel alg, bakteri ve mantarların da katıldığını gösterir. Ayrıca C₂₉ sterollerin bakteriler tarafından bozunmaya uğrayarak daha düşük molekül ağırlıklı bileşenler oluşturduğu da söylenebilir (SILVA and Kalkreuth, 2004).

Tablo 16. Gaz kromatografi (GC) sonuçları ile m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.

Parametreler	Örnek No											
	BHY 3	BHY 4	BHY 6	BHY 7	BHY 14	HK 3	HK 4	HK 5	HYR 2	HYR 9	ÇKD 2	MY 4
C ₂₄ */C ₂₆ (22S+22R)	1.02	-	-	-	3.21	-	-	-	-	-	-	-
C ₂₉ Norhopan/C ₃₀ Hopan	1.37	3.44	15.38	24.07	0.65	7.34	9.90	0.60	1.27	7.72	7.68	5.52
C ₂₃ /C ₃₀ Hopan	0.04	0.06	0.09	0.08	0.11	0.06	0.07	0.03	0.50	0.07	0.07	0.04
C ₃₀ Hopan/C ₃₀ Moretan	2.30	2.56	1.51	1.19	2.35	0.66	1.28	1.35	5.35	1.09	2.14	2.33
Homohopan İndeks	-	-	-	-	0.03	-	-	0.02	0.07	-	0.03	-
C ₃₅ (22R+22S)/C ₃₄ (22R+22S)	-	-	-	-	0.68	-	-	0.77	0.87	-	0.66	-
C ₃₂ 22S/(22S+22R)	0.09	0.10	0.17	-	0.15	-	-	0.08	0.55	0.12	0.23	0.10
Ts/Ts+Tm	0.15	0.24	0.30	0.29	0.12	0.29	0.27	0.36	0.47	0.23	0.26	0.17
C ₂₅ /C ₂₆ tricyclic terpan	0.85	-	-	-	0.89	-	-	-	-	-	-	-
Oleanane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gammacerane	0.04	-	-	-	0.03	-	-	0.10	-	-	-	0.04
C ₂₇ steranlar (%)	6.50	8.25	8.05	10.63	11.10	9.04	9.53	5.25	9.46	10.35	8.59	9.51
C ₂₈ steranlar (%)	12.99	17.12	19.23	25.00	14.11	21.75	25.59	14.08	13.77	16.78	12.32	2.41
C ₂₉ steranlar (%)	80.51	74.63	72.72	64.37	74.79	69.21	64.87	80.68	76.77	72.87	79.08	88.08
C ₂₉ α α α 20S/(20S+20R)	0.06	0.08	0.11	0.19	0.06	0.15	0.10	0.08	0.03	0.11	0.08	0.19

CPI: $\frac{1}{2}[(C_{25}-C_{33}) + (C_{25}-C_{33})/(C_{24}-C_{32}) + (C_{26}-C_{34})]$ (BRAY and Evans, 1961), C₂₄*/C₂₆ (22S+22R):C₂₄Tetracyclic Hopan (SECO)/C₂₆ (22S+22R) Tricyclic Terpan, C₂₉ Norhopan/C₃₀ Hopan: C₂₉17α(H), 21β(H)-30-Norhopan/C₃₀17α(H), 21β(H)-Hopan, C₂₃/C₃₀ Hopan: C₂₃Tricyclic Terpan/ C₃₀17α(H), 21β(H)-Hopan, C₃₀ Hopan/C₃₀ Moretan: C₃₀17α(H), 21β(H)-Hopan/C₃₀17β(H), 21α(H)-Moretan, Homohopan İndeks: C₃₅ Homohopan (22R+22S)/C₃₁ - C₃₅ Homohopan (22R + 22S), Ts/Ts+Tm: C₂₇18α(H)-22,29,30-Trisnorhopan (Ts)/ C₂₇17α(H)-22,29,30-Trisnorhopan (Tm), C₂₅/C₂₆ tricyclic terpan:C₂₅(22S+22R) Tricyclic Terpan/C₂₆(22S+22R)Tricyclic Terpan, C₂₇, C₂₈, C₂₉ Steranlar: C₂₇, C₂₈, C₂₉ 5 α(H),14 α(H),17 α(H)-Steran (20R).

5.5.3 İzotop incelemeleri

Karbon, sülfür, nitrojen ve hidrojenin duraylı izotop kompozisyonları biyomarkerlarla birlikte kullanılır. Duraylı izotoplar petrol jeokimyasında; petrol, gaz, sediment-kaynak kaya özütleri (bitüm) ve kerojenlerin tanımlanmasında kullanılır. Duraylı izotop delta (δ) ile gösterilir ve birimi ppt (parts per thousand) veya ‰ ile ifade edilir. Hayrettin Formasyonu' na ait 15 adet örnekte EA-IRMS (Elemental Analyser Isotope Ratio Mass Spectrometry) analiz tekniği ile $\delta^{15}\text{N}$ ve $\delta^{13}\text{C}$ incelemeleri yapılmıştır.

Karbon petrolde baskın element olduğundan dolayı araştırmalarda tercih edilir. Karbon izotop analizleri organik madde ve petrol, petrol ve kaynak kaya korelasyonları için faydalı bir yöntemdir. Sonuçlar korelasyon çalışmalarına ilave ipuçları sağlar. Karbonun, karbon-12 (^{12}C) ve karbon-13 (^{13}C) olmak üzere iki duraylı izotopu vardır. Sırasıyla hafif ve ağır duraylı izotoplar olarak adlandırılırlar. Karbonun δ değeri, organik maddedeki ^{13}C ' ün nisbi bolluğundakiküçük değişimler anlamında kullanılır. Negatif δ değeri, incelenen örneğin standartlara göre ağır izotoplarını tükettiği, pozitif bir değer ise örneğin standartlara göre ağır izotoplarca zenginleştiği anlamına gelir (PETERS et al., 2005). İncelenen örneklerde $\delta^{13}\text{C}$ değerleri ‰ -26.06 ile ‰ -23.88 arasında değişmekte olup, bu değerler çoğunlukla organik maddelerin ökaryotik alg ve ototrofik bakterileri kapsayan yeşil bitkilerden oluştuğunu, ortamın sazlık ya da otsu bitkilerce zenginleştiğini ve kömürleşme ortamına uzak mesafelerden az miktarda organik madde taşındığını göstermektedir (FREEMAN and Colarusso, 2001). Bu durum organik petrografik incelemelerdeki bulgular ile de desteklenmektedir.

Azot iki duraylı izotopa sahiptir [^{14}N (% 99.63) ve ^{15}N (% 0.366)]. Havada bulunan azot miktarının sabit olması nedeniyle atmosferik hava (AIR) azot derişiminin sunulmasında standart olarak kabul edilmiş ve ^{15}N içeriği atmosferin $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ oranından sapma olarak ifade edilmektedir. Azot bitkiler ve sucul canlılar için önemli bir besin kaynağıdır. Bu nedenle organik atıkların bünyesinde önemli oranda bulunurlar. Oldukça yüksek bir çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle suya hızla karışıp, taşınma özelliğine sahiptir. Yüksek çözünürlülüğü nedeniyle kayaç oluşturan minerallerin bünyesinde bulunmamaktadır. Su kaynaklarında azot türevlerinin bir kısmı atmosferden kaynaklanmaktadır. Ancak bitkilerin çürümesi, hayvan atıkları ve foseptikler, kanalizasyon deşarjları ve azotlu gübreler en önemli azot kaynaklarını oluşturmaktadır. Nitrit ve nitrat organik maddelerin bünyesinde bulunan azotlu bileşiklerin

oksidasyon ürünleridir. Suda belirli bir konsantrasyonun üzerinde bulunması, genellikle canlı faaliyetleri sonucu bir kirlenmenin belirtisidir. Amonyak ise suda genellikle atık su kaynaklı olarak bulunur. Suyu herhangi bir biçimde karışan azot türevleri oksitlenme ile nitrata dönüşürken (nitrifikasyon), indirgenme süreçleri (denitrifikasyon) ile gaz halinde azota dönüşerek atmosfere karışır. (TEZCAN, 2002). Nitrojen dönüşümleri mikro-organizmalar tarafından meydana getirilir. Azot bağlayıcı bakterilerden en önemlisi tohumların kök nodüllerinde bulunan *Rhizobium*' dur. Sucul ortamlarda nitrojenin ana fraksiyonu karalardan akış veya yağış kökenli olmasına rağmen, çözülmüş atmosferik nitrojen öfotik zondaki fotosentetik bakteriler (*Azotobacter*) ve mavi-yeşil alglerin bazı türleri tarafından sabitlenir (RIGBY and Batts, 1986). Hayrettin Formasyonu örneklerinde $\delta^{15}\text{N}$ değerleri ‰ 2.63 ile ‰ 3.33 arasında değişmektedir (Tablo 17). Kömürlerdeki bu değerler, güncel gölsel ve bataklık ortamlarındaki hümitik asitlerin $\delta^{15}\text{N}$ değerleri ile benzerlik sunmaktadır (SWEENEY et al., 1978). Bu durum, diyajenez ve kömürleşme süreçlerinin kömür öncülerinin hidrolize olmayan fraksiyonlarında oluşan nitrojenin izotopik bileşimi üzerinde çok az etkiye sahip olduğunu gösterir. Bu nedenle kömürdeki nitrojen izotoplarının değişimi, damarlı bitki gelişimlerine yarayan mevcut nitrat iyonunun ^{15}N içeriğindeki kısmi değişimlerden kaynaklanabilir.

Tablo 17. Hayrettin Formasyonu örneklerinin duraylı $\delta^{13}\text{C}$ ve $\delta^{15}\text{N}$ değerleri.

Örnek no	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{15}\text{N}$ (‰)
BHY 3	-25.41	2.98
BHY 4	-24.34	3.08
BHY 5	-24.78	3.06
BHY 6	-24.73	3.11
BHY 7	-24.80	3.22
BHY 8	-24.56	3.02
BHY 14	-24.35	2.79
HK 3	-26.06	3.08
HK 4	-25.57	2.98
HK 5	-24.08	3.03
HYR 2	-24.95	2.63
HYR 4	-25.51	3.33
HYR 9	-25.32	3.22
ÇKD 2	-24.68	2.99
MY 4	-23.88	3.04

6. İNORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER

Yakın gelecekte kömür, petrol ve doğal gazın gittikçe azalan rezervleri karşısında nispeten daha bol rezervlere sahip olmasından dolayı dünya enerji kaynağı olarak önemli bir pozisyonda olacaktır. Kömür, organik ve inorganik maddelerden oluşan, % 50' den fazla karbonlu malzeme içeren, heterojen materyallerin bir araya gelmesi şeklinde tanımlanabilir (WOOD et al., 1983). Kömürün kalan kısmı ise ayrı mineral tanelerinden veya inorganik elementlerden meydana gelir. Çok aşırı nadir elementler dışında (polonium, astatine, francium, actinium, protactinium) bütün elementler kömürde bulunur. Bundan dolayı kömür jeokimyası kömürle ilgili mineral depolarının tahmini, evrimi ve oluşumu ile kömürdeki organik ve inorganik maddelerin kökeniyle ilgilenir.

Kömürlerin inorganik bileşenlerinin hemen her konuda kömür kullanımı üzerine derin etkisi olabilmektedir. Kömürdeki elementlerin incelenme sebepleri jeolojik etkiler, çevresel etkiler, kömürün teknolojik davranışı ve ekonomik potansiyeli olmak üzere kısaca aşağıda özetlenmiştir:

Çökeltme ortamları göstergesi olarak kömürlerdeki iz elementlerin kullanımıyla ilgili sayısız çalışma vardır. Bunlardan en yaygın olanı kömürler üzerine denizel etki kanıtlarının araştırılmasıdır. Molibden, magnezyum, bor, klor, brom, sodyum, itriyum ve uranyum elementleri denizel etkiyi gösterir. Bununla birlikte tuzlu ortamların bulanıklık etkisi, sedimentlerin yeniden işlenmesi, depolanma sonrası zenginleşme veya yıkanma etkisi problemleri nedeniyle bu veri hakkında bir fikir birliği yoktur. Kömür yataklarını korele etmek için iz element konsantrasyonlarının kullanılması kömür yataklarındaki ciddi yatay ve düşey iz element konsantrasyonu değişimleri nedeniyle başarısız olmuştur. Organik kompleksler (bor, germanyum, berilyum gibi) veya sülfid kompleksler (çinko, bakır, kurşun) oluşturma eğilimine sahip elementler veya suda çözülebilen, asitleri seyrelten (sodyum, magnezyum, potasyum, mangan, kalsiyum) elementler kömür yataklarını belirlemede zayıf kalabilirler. Göreceli olarak inert mineraller (zirkon, hafnium, niyobyum, tantal, sezyum, skandiyum) daha yararlıdır. Bu elementlerin konsantrasyonları veya oranları Eh ve pH, kırıntılı akıntı oranı, bitki veya bakteri topluluklarındaki değişimler veya sülfid iyonlarındaki değişimlerden önemli ölçüde etkilenmez (FILKENMAN, 1993).

Kömür işletmeciliği ve yakımı sırasında açığa çıkan sülfürün çevresel etkileri nedeniyle son günlerde kömürdeki bir dizi diğer elementlere odaklanılmıştır. Çekoslavakya’ da kömürle çalışan elektrik santrallerinden açığa çıkan kurşun ve arsenik, yakın yerleşim yerlerindeki birçok çocukta kemik büyümesini yavaşlatmıştır (CHANDLER et al., 1990). Amerika’ daki son yasa (1990, Temiz Hava Eylemi Düzenlemesi), bu emisyonları azaltma girişiminde bulunmuştur. Yasa, radyoaktifler hariç 11 elementi (antimon, arsenik, berilyum, kadmiyum, krom, kobalt, kurşun, mangan, civa, nikel ve selenyum) “Tehlikeli Hava Kirleticiler Listesi” ne (Hazardous Air Pollutant List) almıştır (FINKELMAN, 1993). Yasanın amacı, bu gibi kirleticilerin hacmini azaltmak veya yayılımlarını ortadan kaldırmaktır.

Kömür kullanımının en pahalı problemlerinden biri kömürün teknolojik davranışı nedeniyle kömürlü kazanların ısı transferi yüzeylerinde katılaşmış kül birikimleridir. Bu birikimler sadece kazanın verimini büyük ölçüde düşürmekle kalmaz, aynı zamanda korozyon ve erozyona da teşvik eder. Kül verimi ve kömürün kirlilik davranışını etkileyen en önemli faktörlerden biri sodyum, magnezyum ve kalsiyum konsantrasyonlarıdır. Kömür mineralojisinin bir fonksiyonu olan yüksek silisyum/alüminyum oranı da ayrıca önemlidir (FINKELMAN and Dulong, 1989).

Kömürlerin bazı inorganik bileşenleri yan ürün olarak önemli ekonomik potansiyele sahiptir. JENNY (1903), 1900’ den önceki yıllarda, Arjantin’ deki linyitlerden vanadyum, Peru’ daki kömürlere antimonial gümüş ve Missouri kömürlerinden sfalerit (ZnS) ve galen (PbS) gibi minerallerin, kömür içeren kayalardan ve kömürden çıkarıldığı bazı maden işletmeleri tanımlamıştır. 1960’ larda Kuzey ve Güney Dakota linyitlerinden uranyum üretimi yapılmıştır (SCHNABLE, 1975). HATCH et al. (1976) ve FINKELMAN and Brown (1989), kömür ve mineral birlikteliklerinin başka yollarla kullanılabilirliğini belirtmişlerdir. Örneğin, kömürdeki elementlerin konsantrasyonları çıkarılması için ekonomik olmayabilir, fakat yakındaki mineralleşmeleri işaret edebilir. Böylece kömür, ekonomik mineral depolarının yerini saptamak için bir prospeksiyon aracı gibi kullanılabilir.

Yeryüzünün günlenme ve erozyon döngüsü esnasında bazı iz elementler duraylı mineraller olarak kalma eğilimindedir ve bu mineraller yeni ortamlara taşınarak sediment birikimleri oluştururlar. Kimyasal olarak daha az duraylı mineraller yıkıma uğrayarak, elementler, çözeltiler, kolloidler halinde taşınarak serbest kalırlar veya iyonları diğer mineraller üzerine

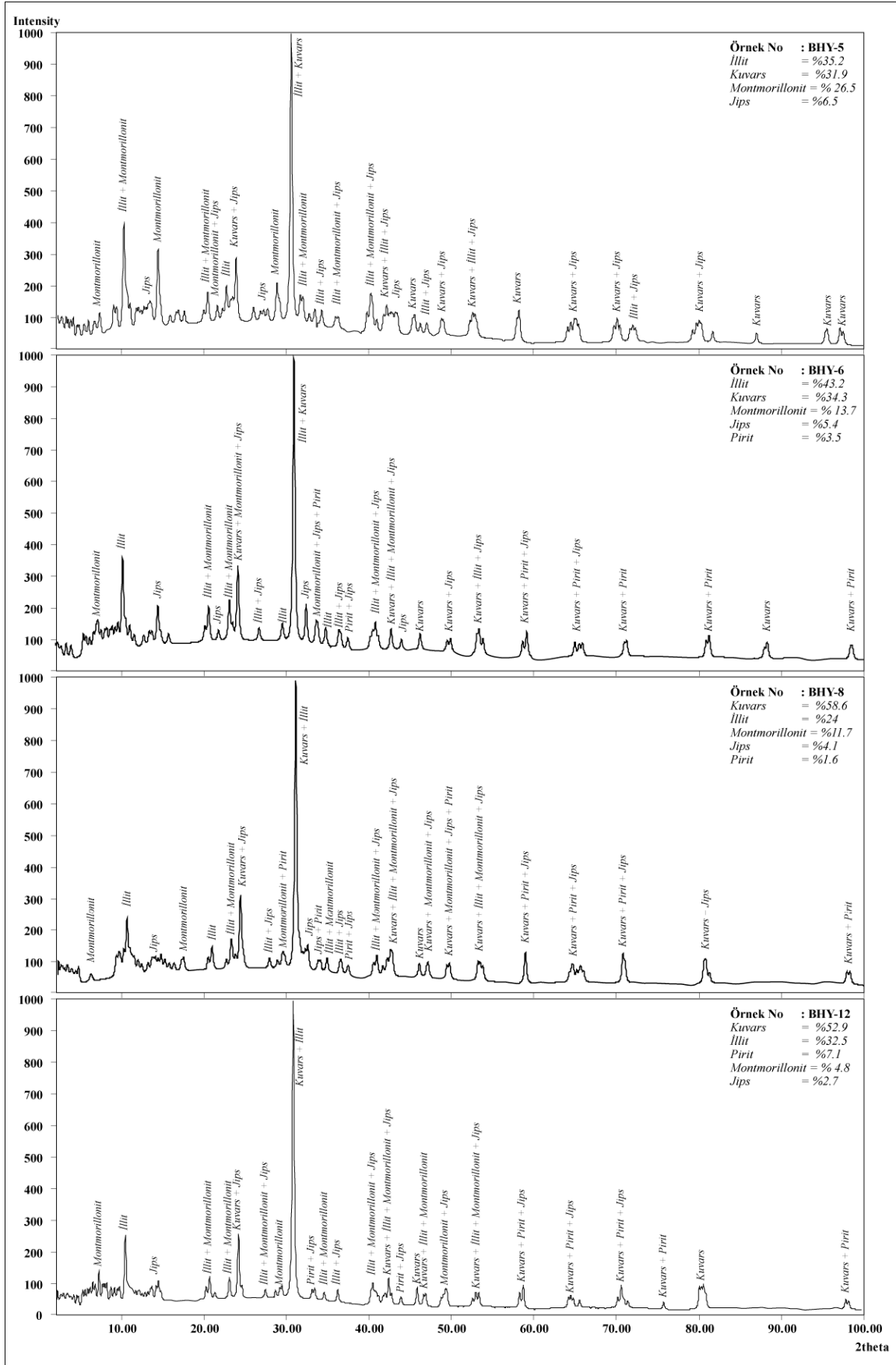
adsorblanır ve depolanmak için yeni alanlara taşınırlar. Yersel olarak bazen elementler buharlaşma veya adsorbsiyonla kil ve organik madde üzerinde kimyasal olarak konsantre olarak metalo-organik bileşikler oluştururlar. Daha hareketli elementler ince taneli sedimanter kayalar içerisinde organik madde ile birlikte bulunur (VINE and Tourtelot, 1970; PRATT et al., 1992). Kömürlerde bulunan iz elementler kömürleşme sırasında farklı yollarla kömürün bünyesine girebilir. Kömürlerdeki iz elementler kömürdeki minerallere bağlı olarak zenginleştiği gibi organik maddeye bağlı olarak da zenginleşebilmektedir.

Hayrettin Formasyonu' na ait kömür örneklerinin X-Işını Floresans (XRF) ve tüm kayaç X-Işını Difragtometre (XRD) yöntemleri ile element içerikleri, dünyadaki bazı kömürlere göre element zenginleşmeleri ve kömürlerin mineralojisi incelenmiş olup, bu element zenginleşmelerinin kaynağı bulunmaya çalışılmıştır.

6.1 XRD İncelemeleri

X-Işınları Difraktometre (XRD) analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM (Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi) bünyesindeki “Rigaku D-max 2200” marka cihazla bakır katotlu tüp kullanılarak yapılmıştır.

İncelenen örneklerin büyük bir çoğunluğunu organik madde oluşturmasının yanında inorganik kısmını oluşturan mineraller de mevcuttur. Kömürlerdeki inorganik bileşenlerin cins ve miktarları kömürlerin jeolojik, kimyasal ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Hayrettin Formasyonu kömürlerinde kuvars, illit, montmorillonit, jips ve pirit minerallerine rastlanmıştır (Şekil 40).



Şekil 40. Hayrettin Formasyonu' na ait örneklerin tipik XRD tüm kayaç difraktogramları.

Diğer birçok jeolojik materyalle karşılaştırıldığında organik-inorganik etkileşimi en iyi kömürler açıklar. Bazı mineraller için organik matriks sadece bir fiziksel çerçevedir, fakat diğer inorganik bileşenler jeolojik süreç boyunca organik maddeyle etkileşimde olabilir. Organik maddeden açığa çıkan asitler turba bataklığındaki minerallerin parçalanmasına neden olur. Organik maddeden serbest kalan elementler, komşu kırıklı kayaların yanı sıra kömür içerisinde de birikir. Turba, linyit ve kömürlerdeki indirgen ortamlar sülfid ve diğer minerallerin geniş bir aralıkta oluşumları için uygun ortamlardır. Kömürlerdeki klit ve kırık sistemleri, organik ve inorganik madde arasındaki iletişimin devam etmesine olanak sağlayan, akışkanların taşınması için ideal bir iletişim ağı sağlar (FINKELMAN, 1993). Kömürlerdeki elementler farklı kimyasal biçimlerde veya oluşum şekillerinde meydana gelebilir. Kömürlerde elementlerin bulunış biçimlerini saptamak amacıyla FINKELMAN (1993) tarafından dikkate değer bir çalışma yapılmıştır (Tablo 18).

Tablo 18. Kömürlerdeki bazı elementlerin muhtemel bulunuş biçimleri.

Element	Muhtemel bulunuş biçimleri
Altın	Saf altın
Alüminyum	Killer, feldspat, biraz organik
Antimon	Aksesuar sülfid, biraz organik
Arsenik	Piritte katı çözelti
Bakır	Kalkopirit
Baryum	Barit, krandallit, düşük ranklı kömürlerde organik
Berilyum	Organik, kil
Bizmut	Aksesuar sülfid
Bor	Organik, illit
Brom	Organik
Civa	Piritte katı çözelti
Çinko	Sfalerit
Demir	Pirit, siderit, sülfatlar, oksitler, biraz organik
Flor	Belki apatit, killer, mika, amfibolit
Fosfor	Fosfatlar
Galyum	Killer, organikler, sülfidler
Germanyum	Organik
Gümüş	Muhtemelen gümüş sülfidler
Hafniyum	Zirkon
İndiyum	Muhtemelen sülfidler
İtriyum	Nadir toprak fosfatlar
İyot	Muhtemelen organik
Kadmiyum	Sfalerit
Kalsiyum	Kalsit, organik, sülfatlar, fosfatlar, silikatlar
Kalay	İnorganik: kalay oksitler veya sülfidler
Klor	Organik
Krom	Killer (?)
Kobalt	Aksesuar sülfidler, pirit
Kurşun	Galen, PbSe
Lityum	Killer
Magnezyum	Killer
Manganez	Siderit, kalsit
Molibden	Net olmamakla birlikte muhtemelen organiklerle veya sülfidlerle birlikte
Nadir topraklar	Fosfatlar, bazı organik birliktelik
Nikel	Net olmamakla birlikte muhtemelen sülfidler, organikler veya kil
Niyobyum	Oksitler
Platin	Doğal alaşımlar, muhtemelen bazı organik birliktelik
Rubidyum	Muhtemelen illit
Selenyum	Organik birliktelik, pirit, PbSe
Sezyum	Killer, feldspat, mika
Silisyum	Kuars, killer, silikatlar
Skandiyum	Net olmamakla birlikte killer, fosfatlar veya organikler
Sodyum	Organik birliktelik, killer, zeolitler, silikatlar
Stronsiyum	Karbonatlar, fosfatlar, organik birliktelik
Tantal	Oksitler
Tellür	Net değil
Toryum	Nadir toprak fosfatlar
Titanyum	Oksitler, killer, biraz organik birliktelik
Tungsten	Oksitler, organik birliktelik
Uranyum	Organik birliktelik, zirkon
Vanadyum	Killer, muhtemelen biraz organik birliktelik
Zirkonyum	Zirkon

6.2 XRF İncelemeleri

Acıgöl kuzeybatısındaki Oligosen yaşlı Hayrettin Formasyonu' na ait 56 adet örneğin element içeriklerini belirlemek amacıyla kimyasal analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM bünyesindeki "Spectro XLAB 2000 PEDXRF (Polarized Energy Dispersive XRF) cihazı kullanılarak yapılmıştır. Analizler USGS'in oluşturduğu standartlar kullanılarak kalibre edilmiştir.

Farklı lokasyonlardan alınan kayaç örnekleri halkalı değirmende 150-200 mesh boyutuna kadar öğütülmüştür. Daha sonra her bir kayaç tozundan 3.9 gr alınarak 0.9 gr bağlayıcı wax ile homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karışım halindeki örnek tozu 15-20 N/m basınç altında, 32 mm çapında bir tablet şeklinde sıkıştırılmış ve analize hazır hale getirilmiştir. X-ışınları floresans spektrometresi ile; Si, Al, Ti, Mn, Mg gibi ana element oksitleri % ağırlık cinsinden; Rb, Ba, Sr gibi eser elementleri, Cr, Ni, Co, Cu ve Zn gibi geçiş metalleri, La, Ce, Pr, Nd gibi nadir toprak elementleri ppm düzeyinde analiz edilir. XRF analizi atom numarası 9 ile 92 arasında olan elementlerin kantitatif analizini yapar. Atom numarası 9' un altındaki elementleri inceleyemez. XRF genelde 50 kV ve 50 mA' de çalışır.

Bu yöntemle analiz edilecek örnek kırma, öğütme işlemleriyle pudra haline getirilir. Eser element analizlerinde örnek çeşitli bağlayıcı malzemelerle birlikte (örneğin polivinil prolidin) hidrolik pres altında sıkıştırılarak pres-pastil halinde analize hazır hale getirilir. Ana element analizleri için ise örneğe bir miktar lityum tetra borat ilave edilir. Normal kül fırını veya 1000 °C' nin üzerindeki alevde platin krozelerde eritilerek inci denilen camsı bir preparat elde edilir ve özel kabına konularak analize hazır hale getirilir.

Tablo 19' da Hayrettin Formasyonu' na ait organik maddece zengin örneklerin ana ve iz element miktarları görülmektedir. Özellikle organik madde artışına bağlı olarak zenginleşen elementlerden V, Cr, Co, Ni, Cu ve Zn gibi elementlerin yanı sıra Ti, Mn, Fe, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, La, Ce ve Pb gibi elementlerin de Hayrettin kömürlerinde yüksek konsantrasyonlarda olduğu gözlenmiştir.

Tablo 19. Hayrettin Formasyonu kömürlerinin element konsantrasyonları.

Örnek no/Element	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	C (%)	Ti (%)	V (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ga (ppm)
BHY-2	0,07	1,0	5,32	16,61	0,03	4,92	0,00	1,35	0,46	4332,7	140,6	252,5	250,9	3,76	29,60	99,90	30,30	49,50	15,10
BHY-3	0,07	0,6	4,48	8,69	0,02	6,54	0,01	1,17	0,53	2735,0	205,0	174,5	134,9	3,91	52,70	235,00	35,40	77,70	13,30
BHY-4	0,07	1,1	5,60	14,14	0,01	4,54	0,01	1,56	0,41	4033,5	201,7	215,5	234,7	3,48	30,30	111,50	36,20	54,60	16,70
BHY-5	0,40	0,9	7,09	16,68	0,04	3,91	0,00	1,94	0,25	4245,7	186,5	283,3	206,0	4,21	23,00	122,10	31,10	54,90	20,30
BHY-6	0,16	0,7	6,80	17,14	0,00	4,69	0,00	2,00	0,38	4477,7	172,5	338,0	122,8	2,55	20,50	60,40	10,90	38,50	19,10
BHY-7	0,27	0,5	6,96	17,78	0,01	4,15	0,01	2,08	0,19	4737,3	186,0	299,0	116,4	2,54	23,30	60,10	34,50	25,00	18,90
BHY-8	0,35	0,6	6,65	19,89	0,03	3,50	0,01	1,91	0,17	4935,8	173,1	279,8	77,4	3,54	23,00	38,40	28,70	28,00	18,20
BHY-11	0,19	1,1	8,11	23,00	0,06	2,54	0,00	1,85	2,56	806,3	17,9	179,9	277,3	5,07	27,00	91,80	38,60	92,10	16,80
BHY-12	0,41	0,7	7,34	24,64	0,08	1,16	0,01	1,91	0,39	2137,9	79,0	728,7	308,2	6,02	53,40	51,60	34,50	56,40	19,70
BHY-13	0,34	0,6	8,73	23,53	0,02	0,68	0,01	2,89	1,12	5011,3	193,3	294,2	208,3	2,72	20,00	24,00	43,30	16,50	25,50
BHY-14	0,06	0,5	5,85	13,25	0,02	2,29	0,09	1,93	1,10	6234,9	196,6	289,4	75,8	5,88	29,00	29,00	97,40	9,00	19,70
CKD-1	0,56	1,2	7,67	22,97	0,04	1,24	0,10	2,36	0,17	6067,0	175,9	280,5	27,5	5,31	38,40	63,80	26,20	47,00	22,30
CKD-2	0,47	0,9	7,11	23,02	0,02	2,03	0,02	2,28	0,14	3851,9	154,6	348,3	19,2	3,68	22,00	39,20	21,70	25,40	20,40
CKD-3	0,36	1,3	8,46	23,02	0,02	0,97	0,05	2,64	0,18	5211,5	188,8	442,0	108,1	4,10	26,80	43,20	33,50	40,40	24,00
CKD-4	0,36	0,9	7,07	22,80	0,02	1,75	0,03	2,20	0,32	5083,8	147,3	394,8	60,7	3,78	23,50	43,10	26,10	35,50	20,60
CKD-5	0,34	1,1	8,56	23,74	0,02	0,92	0,09	2,67	0,14	4987,9	183,2	303,8	71,7	3,58	33,80	56,30	31,80	41,30	24,60
CKD-6	0,42	1,6	10,46	25,04	0,04	0,20	0,00	2,96	0,29	5044,9	181,5	393,4	57,3	5,65	34,40	202,20	41,00	102,00	26,90
CKD-7	0,53	1,0	10,24	22,57	0,02	1,57	0,00	2,90	1,94	5198,4	137,2	431,0	80,1	2,88	21,00	50,90	29,70	31,50	25,50
CKD-8	0,23	1,0	10,62	23,89	0,03	0,56	0,00	3,02	0,71	5297,9	193,3	331,2	212,2	4,12	32,60	107,70	46,90	47,10	28,00
CKD-9	0,06	1,6	7,50	18,37	0,04	0,68	0,01	1,85	10,51	5621,6	199,4	275,0	71,7	4,76	34,10	140,90	20,00	67,90	19,80
CKD-10	0,62	1,0	11,27	26,38	0,01	0,51	0,00	3,25	0,59	5815,2	220,7	301,0	77,7	1,68	18,70	142,80	40,20	31,90	31,30
CKD-11	0,06	1,5	7,63	18,70	0,04	0,21	0,00	1,87	9,54	4384,8	151,8	264,8	340,0	4,91	59,60	140,60	17,60	68,90	17,80
CKD-12	0,53	0,5	10,75	23,13	0,02	0,74	0,04	3,12	1,05	6762,5	165,3	340,7	62,7	2,56	18,60	33,90	28,10	20,40	28,40
CKD-13	0,16	0,5	8,45	17,05	0,03	1,29	0,01	2,30	2,64	4263,7	133,3	218,9	255,6	4,37	43,30	84,90	24,70	38,50	24,90
CKD-14	0,06	1,2	6,20	14,99	0,04	0,58	0,00	1,31	11,89	5694,7	192,1	249,0	42,3	4,48	27,00	121,10	24,90	58,40	14,10
HK-1	0,05	1,6	8,30	23,73	0,03	0,29	0,00	2,28	1,19	4392,0	182,1	171,7	137,2	4,97	36,30	120,00	45,40	55,90	23,70
HK-2	0,05	1,7	7,89	24,30	0,02	0,29	0,02	2,15	1,25	3862,6	119,9	201,8	346,2	4,66	27,00	124,40	47,20	54,00	22,00
HK-3	0,07	0,6	7,01	16,39	0,02	5,11	0,01	2,13	0,52	1244,0	31,4	121,1	208,3	4,27	34,00	95,40	21,50	40,50	20,20
HK-4	0,37	0,6	7,11	19,80	0,02	4,02	0,00	2,06	0,52	5709,7	233,6	342,1	151,8	2,70	27,10	53,10	17,30	35,40	19,80
HK-5	0,10	0,4	5,83	12,97	0,00	3,94	0,01	1,76	0,68	5774,5	195,5	317,5	134,8	2,78	19,00	26,40	11,10	18,70	17,30

Örnek no/Element	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	Si (%)	P (%)	S (%)	Cl (%)	K (%)	C (%)	Ti (%)	V (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ga (ppm)
DHY-1	0,06	1,5	7,81	21,01	0,07	0,36	0,00	1,85	6,76	4634,8	175,9	238,8	130,0	4,06	25,20	185,10	21,50	56,40	16,50
DHY-2	0,06	1,8	8,25	20,01	0,07	0,56	0,00	2,06	8,21	4927,4	162,4	281,9	100,1	5,12	37,90	209,60	29,20	73,30	19,00
DHY-3	0,07	1,9	8,28	19,31	0,05	1,49	0,00	2,08	8,47	3790,1	196,6	177,9	44,1	5,06	64,90	255,10	33,00	68,20	19,50
DHY-4	0,06	2,2	7,21	18,42	0,05	0,26	0,00	1,75	10,18	4222,9	123,2	424,2	347,0	4,44	57,80	184,50	31,00	67,50	16,70
DHY-5	0,27	1,4	9,84	24,87	0,04	0,36	0,00	2,62	0,95	4592,2	161,3	360,6	548,3	4,77	41,40	141,60	44,10	63,30	26,00
DHY-6	0,50	0,6	9,21	20,21	0,02	1,34	0,00	2,97	0,31	4766,1	147,3	292,2	520,4	4,49	25,00	38,30	43,10	30,70	27,40
HYR-1	0,30	0,80	8,19	22,39	0,03	0,89	0,00	2,27	1,26	4633,6	123,2	278,5	478,6	3,92	25,10	60,60	37,20	47,30	20,60
HYR-2	0,05	0,18	1,69	19,52	0,01	2,19	0,01	0,06	5,54	5567,6	155,2	377,7	322,9	1,18	22,70	191,20	65,80	26,90	3,10
HYR-3	0,29	0,65	7,45	21,33	0,03	1,78	0,00	2,22	0,47	4989,7	187,7	203,2	45,6	3,52	22,00	40,20	33,70	34,40	18,80
HYR-4	0,24	1,16	6,52	17,33	0,03	3,99	0,01	1,87	0,69	3978,3	144,5	251,1	348,5	4,18	32,40	90,10	27,20	68,20	18,30
HYR-5	0,07	1,53	4,52	13,36	0,05	2,77	0,02	1,18	16,15	5642,6	160,8	236,7	80,0	3,71	37,90	81,90	23,50	50,50	12,50
HYR-6	0,33	1,17	6,45	18,67	0,06	4,55	0,01	1,81	1,21	227,8	38,0	119,0	122,8	5,35	59,20	102,40	34,30	75,20	18,30
HYR-7	0,07	1,27	6,23	16,97	0,06	3,77	0,01	1,70	7,28	5503,5	173,1	214,8	61,3	4,97	33,80	82,30	28,20	66,90	15,10
HYR-8	0,07	1,81	6,00	16,13	0,05	3,07	0,01	1,45	11,63	4760,1	177,0	216,2	184,8	4,24	36,30	83,00	23,90	57,30	14,80
HYR-9	0,18	0,67	7,15	16,64	0,04	2,12	0,01	2,28	0,59	3249,3	74,5	194,3	266,4	4,64	31,10	49,70	52,00	32,40	23,40
HYR-10	0,26	0,78	7,70	18,82	0,04	1,44	0,01	2,37	0,89	4623,4	152,9	236,7	219,9	5,24	32,30	63,30	45,40	47,20	22,90
MY-1	0,47	1,02	9,65	23,36	0,01	1,21	0,02	3,04	1,23	4339,9	124,9	221,0	202,1	2,55	25,10	37,70	17,70	22,30	26,60
MY-2	0,38	0,64	9,52	21,94	0,00	1,44	0,13	3,17	0,23	3858,4	92,4	219,6	292,7	2,49	19,00	39,80	21,70	25,90	28,00
MY-3	0,62	0,49	7,95	17,05	0,01	2,84	0,14	2,51	0,34	4824,9	193,3	257,9	70,7	2,83	25,80	50,40	20,50	28,30	24,70
MY-4	0,41	0,50	6,18	13,40	0,00	4,49	0,18	2,07	1,38	5255,9	159,6	228,5	119,1	2,72	19,00	33,50	21,80	9,60	20,60
MY-5	0,39	1,37	8,66	18,81	0,01	1,89	0,05	2,59	1,21	5493,9	183,2	329,8	25,6	2,77	20,00	38,60	17,90	25,70	25,00

Tablo 19. Hayrettin Formasyonu kömürlerinin element konsantrasyonları (devamı)

Örnek no/Element	Ge (ppm)	As (ppm)	Se (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)	Cd (ppm)	In (ppm)	Sn (ppm)	Sb (ppm)	Te (ppm)	I (ppm)	Cs (ppm)
BHY-2	0,40	11,50	1,40	3,90	72,30	90,90	27,70	141,10	19,80	18,10	0,80	0,80	0,60	0,80	1,10	2,00	5,90
BHY-3	1,20	14,20	4,00	10,10	75,60	107,20	29,20	79,70	10,50	41,60	0,70	0,70	2,00	0,90	1,20	2,10	5,80
BHY-4	1,00	12,20	1,90	11,00	91,70	110,80	30,90	123,10	14,30	30,00	0,80	0,80	2,20	1,60	1,30	2,30	6,10
BHY-5	1,40	14,00	1,20	3,40	106,20	95,00	26,30	163,80	19,30	24,10	0,80	0,80	2,60	1,00	1,20	2,10	4,80
BHY-6	1,60	7,70	1,50	3,40	109,90	108,70	30,10	192,20	19,30	34,70	1,80	0,90	1,00	0,90	1,30	1,90	3,80
BHY-7	1,30	10,80	1,60	3,50	111,50	97,80	26,10	180,60	17,10	22,80	0,70	0,70	2,20	1,30	1,20	2,20	13,30
BHY-8	1,10	14,50	1,20	3,50	103,70	97,00	23,80	201,40	18,10	23,20	0,70	0,80	3,70	2,60	1,20	2,20	7,40
BHY-11	1,60	15,10	0,70	3,30	83,50	96,20	22,20	179,10	19,80	14,20	0,80	0,80	1,60	1,30	1,10	2,20	3,80
BHY-12	0,70	12,50	1,20	5,40	96,50	112,50	18,90	200,40	19,40	14,50	0,80	0,80	2,40	1,80	1,20	2,20	5,70
BHY-13	1,60	9,00	4,10	12,50	160,20	169,60	20,40	204,20	25,10	35,70	0,80	0,80	4,00	1,60	1,20	3,20	18,10
BHY-14	2,20	26,30	9,50	19,80	131,10	118,90	21,80	117,20	15,50	72,30	0,80	0,80	2,50	0,90	1,20	2,20	10,20
CKD-1	2,20	10,10	0,50	4,90	123,10	112,30	18,90	208,70	17,70	5,70	0,80	0,70	3,00	1,70	1,10	2,20	10,30
CKD-2	2,10	8,30	0,90	4,90	117,40	110,80	22,20	240,70	23,10	14,80	0,70	0,90	3,10	0,60	1,30	2,60	10,60
CKD-3	1,70	15,10	1,10	4,90	144,30	137,20	19,80	189,30	20,20	16,90	0,80	0,80	3,20	0,90	1,20	2,20	16,70
CKD-4	2,60	11,10	1,20	3,60	111,20	103,90	22,80	222,60	15,90	13,70	0,80	0,70	3,20	1,10	1,20	2,20	11,20
CKD-5	1,80	8,50	0,60	3,70	144,30	118,10	24,50	223,90	21,30	5,60	0,80	0,80	4,20	0,80	1,20	2,20	16,90
CKD-6	1,30	20,00	0,40	2,00	153,90	138,60	29,40	206,00	24,20	14,30	0,40	0,90	3,80	2,10	1,40	2,30	19,40
CKD-7	4,10	20,00	1,80	9,20	142,20	271,00	28,70	200,00	24,30	27,20	0,70	0,80	2,80	1,80	1,20	2,20	15,40
CKD-8	2,90	20,30	0,70	5,30	161,80	192,10	32,90	239,80	24,50	18,50	0,90	0,80	4,00	2,20	1,30	2,30	16,10
CKD-9	1,80	11,90	0,50	1,80	95,30	224,70	25,90	189,10	17,40	3,60	0,90	0,90	3,60	1,00	1,30	2,30	4,40
CKD-10	3,50	11,40	1,10	7,20	175,00	225,20	35,60	280,10	27,30	13,10	0,80	0,80	4,50	1,20	1,20	3,10	16,90
CKD-11	1,20	15,90	0,50	1,00	94,50	203,80	27,80	180,30	14,00	5,00	1,00	0,90	2,60	1,70	1,30	2,20	4,80
CKD-12	1,20	12,80	1,90	6,10	177,50	217,80	19,90	209,40	27,30	18,90	0,80	0,80	4,70	1,00	1,30	2,30	14,90
CKD-13	1,60	17,80	2,30	13,50	134,60	242,80	19,50	125,10	16,50	26,20	0,80	0,70	2,90	0,90	1,20	2,90	4,90
CKD-14	0,80	20,80	1,40	4,30	62,50	212,60	22,00	121,30	13,60	12,90	1,40	0,90	1,40	1,00	2,30	2,20	3,80
HK-1	1,40	19,20	2,40	2,20	145,90	75,30	24,10	174,70	18,30	29,20	0,80	0,80	2,70	1,60	1,20	2,20	15,20
HK-2	1,40	17,90	2,50	2,20	124,50	67,00	22,40	179,90	21,50	27,50	0,90	0,80	3,80	1,00	1,20	1,80	11,50
HK-3	1,40	12,70	1,10	5,70	126,50	105,20	21,00	151,70	15,60	12,80	0,80	0,70	3,10	1,30	1,20	2,30	11,10
HK-4	1,30	9,20	0,90	3,40	108,90	96,90	26,10	215,30	20,30	17,40	0,80	0,80	2,30	1,30	1,30	2,30	8,90
HK-5	1,20	12,90	5,10	4,80	106,80	81,50	16,50	102,00	10,90	52,30	0,70	0,70	1,90	2,00	1,20	2,10	10,80

Örnek no/Element	Ge (ppm)	As (ppm)	Se (ppm)	Br (ppm)	Rb (ppm)	Sr (ppm)	Y (ppm)	Zr (ppm)	Nb (ppm)	Mo (ppm)	Cd (ppm)	In (ppm)	Sn (ppm)	Sb (ppm)	Te (ppm)	I (ppm)	Cs (ppm)
DHY-1	1,80	8,30	0,50	1,50	70,70	164,40	23,20	210,50	14,10	3,40	0,90	0,80	2,40	1,80	1,30	2,30	4,90
DHY-2	2,00	14,50	0,50	2,30	98,30	201,80	30,10	194,10	16,70	2,60	0,90	0,90	4,00	1,00	1,20	2,30	5,70
DHY-3	1,60	12,10	0,50	1,60	102,40	195,50	28,10	188,90	16,40	3,80	1,00	0,90	2,50	1,00	1,10	2,30	5,50
DHY-4	1,30	12,80	0,50	2,10	87,50	178,30	28,40	165,60	15,20	4,30	1,00	0,90	3,00	1,10	0,90	2,30	7,70
DHY-5	1,50	19,50	0,60	3,50	132,20	158,20	33,20	249,20	20,80	10,90	0,90	0,90	3,00	1,70	1,30	2,30	11,10
DHY-6	2,50	22,50	1,10	4,70	162,30	128,20	18,50	171,50	19,60	9,50	0,80	0,80	3,70	0,90	1,20	2,30	11,20
HYR-1	2,30	15,70	1,30	3,40	130,70	122,00	26,20	221,50	24,60	20,00	0,80	0,80	4,00	1,20	1,20	2,20	14,70
HYR-2	20,60	1,60	0,80	6,80	3,20	107,10	90,90	8,30	2,10	3,00	0,60	0,60	0,60	0,80	1,00	1,80	3,20
HYR-3	1,70	16,20	1,60	5,00	135,20	101,40	22,60	209,60	22,40	18,30	0,70	0,80	3,20	0,90	1,30	2,20	11,30
HYR-4	1,00	9,00	1,20	4,00	121,80	102,20	27,40	170,80	17,90	10,20	0,80	0,80	3,20	0,90	1,10	2,10	7,70
HYR-5	0,80	9,70	0,50	1,30	60,60	176,40	27,70	119,20	12,40	4,00	0,90	0,90	2,00	2,30	1,30	2,20	3,40
HYR-6	0,80	16,30	1,10	3,00	100,10	108,90	31,80	197,70	18,10	17,70	1,30	0,80	2,40	1,00	1,20	2,20	3,90
HYR-7	0,70	13,50	0,80	2,80	85,20	132,50	28,40	165,10	16,20	10,00	0,80	0,90	2,30	1,00	1,20	2,20	4,70
HYR-8	0,80	11,50	0,50	1,80	73,30	133,80	26,00	141,00	16,50	8,00	0,80	0,90	2,60	1,40	1,20	2,10	3,70
HYR-9	1,50	14,60	1,70	7,10	137,50	132,50	21,40	178,00	22,00	29,80	0,80	0,80	3,10	1,70	1,20	2,30	10,30
HYR-10	1,30	16,50	1,70	6,40	128,00	134,50	22,20	166,00	18,10	19,90	0,80	0,80	4,50	2,40	1,20	2,10	9,10
MY-1	2,60	6,50	1,40	7,90	167,10	220,80	22,70	234,70	26,00	16,10	0,80	0,80	5,30	1,10	1,30	2,30	15,80
MY-2	2,10	29,60	1,70	8,10	178,40	160,30	18,40	206,70	25,00	29,70	0,80	0,80	3,20	1,50	1,30	3,10	18,30
MY-3	1,80	8,50	1,10	7,80	141,80	194,20	16,20	157,20	20,10	16,60	0,80	0,80	3,20	0,40	1,20	2,30	13,20
MY-4	1,10	7,30	2,00	16,80	125,90	256,90	14,50	128,00	18,90	27,50	0,80	0,70	2,90	0,90	1,30	2,30	9,20
MY-5	1,60	8,50	1,80	17,10	149,60	244,90	22,10	170,70	18,20	22,30	0,80	0,80	3,30	0,90	1,20	2,20	20,50

Tablo 19. Hayrettin Formasyonu kömürlerinin element konsantrasyonları (devamı)

Örnek no/Element	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Hf (ppm)	Ta (ppm)	W (ppm)	Hg (ppm)	Tl (ppm)	Pb (ppm)	Bi (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)
BHY-2	246,60	31,20	55,80	4,50	5,60	22,10	1,30	1,30	17,00	0,50	7,10	9,40
BHY-3	250,10	26,20	53,60	5,10	6,60	5,70	1,10	1,20	17,40	0,90	3,80	43,50
BHY-4	299,80	31,70	52,70	5,30	6,30	6,30	1,20	1,40	19,50	0,90	6,90	11,80
BHY-5	391,10	32,90	53,10	5,00	5,90	10,60	1,30	1,50	22,90	0,90	9,50	6,10
BHY-6	372,70	35,00	67,00	3,00	4,10	6,20	1,20	0,60	24,10	1,00	9,60	33,10
BHY-7	420,70	37,60	47,70	4,60	5,40	8,20	1,20	1,20	24,30	0,80	9,70	11,30
BHY-8	374,80	34,20	53,80	5,10	5,90	3,70	1,20	1,40	22,30	1,00	10,70	14,60
BHY-11	330,30	32,00	60,20	5,50	6,70	4,90	1,30	1,50	23,30	1,10	9,10	10,40
BHY-12	353,10	39,20	57,80	4,70	6,10	7,50	1,30	0,90	25,40	1,00	12,30	13,10
BHY-13	589,50	57,80	72,90	5,50	6,00	3,20	1,20	1,30	24,40	0,90	14,00	47,50
BHY-14	363,50	28,80	53,80	7,60	9,10	3,30	1,40	1,70	23,40	1,10	14,90	61,40
CKD-1	448,00	34,00	52,30	5,20	5,60	4,10	1,30	1,50	22,80	0,60	12,80	15,30
CKD-2	429,00	36,80	71,10	4,10	4,90	16,60	1,40	1,30	20,00	0,80	11,70	7,20
CKD-3	530,80	43,90	74,40	4,90	5,80	6,80	1,30	0,80	24,10	1,00	13,60	14,00
CKD-4	433,50	35,90	66,80	4,20	5,10	4,40	1,30	1,30	19,40	0,50	9,30	6,10
CKD-5	576,60	50,60	72,40	4,80	5,50	6,60	1,20	1,30	22,30	0,70	10,50	6,10
CKD-6	598,60	45,60	84,80	5,80	7,30	5,80	1,40	1,80	30,50	1,10	13,30	9,40
CKD-7	545,10	43,20	69,00	7,90	5,60	5,70	1,50	1,40	30,40	0,50	12,60	39,80
CKD-8	632,50	50,70	81,70	5,50	6,80	4,10	1,50	1,60	35,80	1,10	16,90	8,10
CKD-9	368,60	31,30	71,70	4,90	6,00	5,40	1,50	1,70	23,10	1,20	11,70	10,00
CKD-10	728,70	57,70	106,00	6,00	6,30	4,40	1,30	1,50	36,40	1,00	13,20	12,50
CKD-11	378,50	33,20	62,00	5,20	5,90	5,20	1,10	1,60	21,50	1,10	12,30	15,40
CKD-12	617,60	38,90	73,60	8,70	7,00	2,50	1,10	0,90	30,90	1,00	12,80	10,10
CKD-13	487,60	25,10	53,30	4,60	5,60	4,20	1,30	1,50	28,10	1,10	11,60	28,30
CKD-14	229,60	29,80	54,00	5,10	6,20	9,30	1,60	1,20	16,10	1,10	8,70	14,60
HK-1	378,70	36,90	56,60	6,10	7,30	4,80	1,30	1,80	24,40	1,10	11,60	21,30
HK-2	351,90	31,60	61,50	5,50	6,90	4,60	1,30	1,40	23,60	1,00	10,80	19,10
HK-3	413,10	35,10	51,40	4,60	5,40	4,80	1,30	1,50	24,30	1,10	8,50	8,90
HK-4	405,40	42,40	49,30	6,60	4,50	7,30	1,20	1,40	20,80	0,90	9,40	6,20
HK-5	327,70	26,50	33,80	4,50	3,80	2,30	1,10	0,70	21,00	0,80	5,00	30,60
DHY-1	318,30	29,30	72,00	4,80	6,30	49,70	1,80	1,60	14,30	1,00	8,80	8,50
DHY-2	393,00	29,40	64,80	5,40	7,00	20,10	1,60	1,60	21,80	0,90	9,70	9,00

Örnek no/Element	Ba (ppm)	La (ppm)	Ce (ppm)	Hf (ppm)	Ta (ppm)	W (ppm)	Hg (ppm)	Tl (ppm)	Pb (ppm)	Bi (ppm)	Th (ppm)	U (ppm)
DHY-3	408,00	32,50	69,80	5,80	7,30	5,60	1,50	1,60	22,80	0,80	9,80	13,90
DHY-4	336,90	38,90	60,50	5,60	7,00	6,20	1,40	1,60	21,10	1,00	9,90	9,60
DHY-5	533,40	46,10	86,30	6,00	7,10	11,10	1,30	1,60	29,10	0,40	15,70	12,00
DHY-6	603,60	27,30	49,80	5,30	6,30	3,40	1,20	1,60	30,40	1,00	13,20	10,00
HYR-1	411,70	44,00	64,30	5,70	6,00	7,00	1,30	0,80	22,00	0,90	12,10	7,70
HYR-2	20,50	31,40	94,70	5,30	6,80	21,70	2,30	0,80	7,60	0,70	1,00	45,30
HYR-3	396,60	42,00	64,30	6,20	5,40	9,10	1,20	1,10	22,90	0,90	11,40	7,00
HYR-4	330,90	38,90	64,70	4,70	5,40	5,90	1,20	1,40	25,90	1,00	6,60	6,80
HYR-5	217,40	30,50	43,30	5,10	5,90	4,80	1,60	1,60	16,00	1,00	10,30	11,30
HYR-6	355,50	37,10	69,40	5,30	6,40	11,10	1,30	1,30	24,80	1,00	11,80	7,60
HYR-7	295,50	27,30	64,20	5,00	6,10	8,70	1,30	1,70	21,50	1,00	10,10	9,80
HYR-8	270,60	36,00	60,30	4,90	6,00	8,20	0,90	1,50	19,00	1,00	10,00	7,00
HYR-9	506,30	35,50	56,30	5,70	6,80	3,60	1,30	0,80	28,80	1,00	11,00	19,80
HYR-10	486,50	31,60	53,80	5,70	6,70	4,10	1,20	0,80	27,50	1,00	12,50	11,40
MY-1	635,50	38,60	67,30	5,90	4,40	4,70	1,30	1,20	26,60	0,80	12,80	22,90
MY-2	689,30	38,30	58,40	5,80	4,70	3,50	1,20	0,80	31,10	1,00	11,90	6,10
MY-3	548,30	31,00	52,50	4,50	4,50	3,50	1,10	1,30	21,10	0,90	12,10	13,90
MY-4	544,30	24,70	47,40	3,90	4,80	2,80	1,10	1,30	16,50	0,80	9,40	13,50
MY-5	588,20	38,10	54,50	3,70	4,50	3,50	1,20	1,40	28,90	0,50	10,90	8,40

Periyodik tabloda bulunan hemen hemen bütün elementler kömürde de mevcuttur. Bu elementler içeriklerine göre üç gruba ayrılır. Bunlar; (1) miktarları 1000 ppm' den fazla olan ana elementler (C, H, O, N, S); (2) konsantrasyonları 100 ve 1000 ppm arasında ve kömür mineral maddesinde de olan ikincil elementler (Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti) ve halojenler (F, Cl, Br, I) (3) konsantrasyonları 100 ppm' den az olan iz elementler (XU et al., 2003). Bundan dolayı farklı kömürleşme prosesleri nedeniyle bir kömürden diğer bir kömüre iz element kombinasyonları ve içerikleri farklı olacaktır. Tablo 20' de Amerika, İngiliz, Avustralya ve Çin kömürlerinin iz element konsantrasyonlarıyla, Hayrettin Formasyonu kömürlerinin element konsantrasyonları ortalamaları verilmiştir. Ayrıca karşılaştırma yapmak ve örneklerdeki zenginleşmeleri görebilmek amacıyla SWAINE (1990)' a göre dünya kömürlerinin çoğunda gözlenen element içerikleri sınır değerleri de bu tabloda verilmiştir. Hayrettin Formasyonu kömürlerinde Br, I, Sb, Se ve Tl dışındaki tüm elementlerin konsantrasyonlarının aşağıdaki tabloda karşılaştırılması yapılan birçok kömür türüne göre belirgin biçimde fazla olduğu görülmektedir. Hayrettin Formasyonu kömürlerindeki element konsantrasyonlarının diğer bitümlü, yarı bitümlü ve zayıf kömürlere oranla fazla çıkmasının sebebi olarak, Hayrettin kömürlerinin kömürleşme derecelerinin düşük, kil mineral içeriği ve kül içeriklerinin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu kömürlerin yakılması sonucunda SO_x, NO_x, CO₂ ve uçucu organik bileşiklerin emisyonu ile ciddi çevresel etkiler ortaya çıkar. Bu kirleticilerle karşılaştırıldığında kömür yakımı esnasında açığa çıkan iz elementlerle ilgili endişeler (çevresel etkiler, toksikolojik etki, emisyon kontrolü gibi) nispeten daha yeni bir konudur. Bir başka yaygın bir terim de, ekosistem ve insan sağlığı üzerinde etkileri olan ağır metallerdir. Şimdiye kadar bazı hafif elementlerin de (B, Be, As gibi) çevre üzerine büyük etkisinin olduğu bulunmuştur (FINKELMAN, 1993; XU et al., 2003).

Tablo 20. Hayrettin Formasyonu kömürleri ile Amerika, İngiliz, Avustralya ve Çin kömürlerindeki iz element konsantrasyonlarının ppm cinsinden aritmetik ortalama değerleri.

Element	Kömürler												Bir çok kömürde*
	Hayrettin	Amerika		İngiliz			Avustralya	Çin					
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	
As	13,69	14	15	1,5	-	18	1,5	14,5	9,9	11	9,6	13,9	0,5-80
Ba	426,75	-	150	70-300	-	142	70-300	-	-	-	-	-	20-1000
Br	5,6	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	0,84	2,5	1,3	0,08	0,24	0,4	0,08	0,19	0,15	0,1	0,08	0,25	0,1-3
Ce	62,6	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cl	200	-	-	150	-	-	150	-	-	-	-	-	50-2000
Co	31,43	9,6	7	4	-	-	4	8,5	9,5	6,7	5,6	10,8	0,5-30
Cr	273	14	15	6	-	34	6	36,8	25,4	26	12	74	0,5-60
Cu	32,32	15	19	15	48	-	15	27,5	33,4	23,3	19,5	32,1	0,5-50
Cs	9,88	-	-	1,3	-	-	1,3	-	-	-	-	-	0,3-5
Ga	20,64	3,1	-	4	-	-	4	-	-	-	-	-	1-20
Ge	1,98	6,6	-	6	6,8	5,1	6	1,95	1,48	0,94	0,63	0,93	0,5-50
Hg	1,31	0,2	0,18	0,1	0,2	-	0,1	-	-	-	-	-	0,02-1
I	2,27	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	36,16	6,9	-	16	-	-	16	-	-	-	-	-	-
Mn	158	49	100	130	-	84	130	-	-	-	-	-	5-300
Mo	18,71	7,5	3	1,5	-	< 2	1,5	-	-	-	-	-	0,1-10
Nb	18,69	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1-20
Ni	91,62	21	15	15	-	28	15	13,9	18,6	12,4	9,3	24,9	0,5-50
P	300	71	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10-3000
Pb	23,51	35	16	10	48	38	10	20,9	18,1	22,8	22,7	24,4	2-80
Rb	117,34	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2-50
Sb	1,29	1,3	1,1	0,5	-	3,1	0,5	-	-	-	-	-	0,05-10
Se	1,53	2,1	4,1	0,8	-	2,8	0,8	-	-	-	-	-	0,2-4
Sr	146,98	37	100	100	-	-	100	-	-	-	-	-	15-500
Ta	5,97	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	10,68	2	-	2,7	3,9	-	2,7	-	-	-	-	-	0,5-10
Ti	4749	700	800	900	63	-	900	-	-	-	-	-	10-2000
Tl	1,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	< 0,2-1
U	15,82	1,6	1,8	2	-	1,3	2	-	-	-	-	-	0,5-10
V	165	33	20	20	-	76	20	76,5	100	48,5	38,3	109	2-100
Zn	45,89	272	39	25	-	-	25	-	-	-	-	-	5-300
Zr	178,37	72	30	100	-	-	100	-	-	-	-	-	5-200

(1) İllinois bitümlü kömürlerinden 101 örnek; (2) bitümlü ve yarı bitümlü kömürlerden 799 örnek, (3) bitümlü kömürlerden 23 örnek, (4) bitümlü kömürlerden 231 örnek; (5) Bitümlü kömürler, örnek sayısı verilmemiş; (6) New South Wales bitümlü kömürlerinden 452 örnek; (7) Qingshan bitümlü kömürleri; (8) Heshan bitümlü kömürleri; (9) Henan zayıf kömürleri; (10) Huangshi zayıf kömürleri, (11) Shaoguan zayıf kömürleri (XU et al., 2003' den alınmıştır).

* SWAINE (1990)' dan alınmıştır.

Kıyı yakını ortamlarda biyolojik veya diyajenetik proseslerden etkilenmeyen en önemli element olan Al, köken çalışmalarında kullanılır. Flüviyal veya eoliyan kaynaklar vasıtasıyla taşınır ve birçok mineralin yapısal elemanının bir parçasını oluşturur. Al' un bir diğer özelliği alüminosilikatlarda yüksek, deniz suyunda oldukça düşük konsantrasyonlarda bulunmasıdır.

Bütün bu özelliklere göre Al, kıyı yakını ortamlarda karasal-kırıntılı fraksiyonların miktarını belirlemek için kullanılır. Ortalama bileşimden herhangi bir sapma ve bu yüzden olan aşırılık ve azalmalar “element/Al” oranlarıyla kolayca anlaşılır. Her bir element için hesaplanan zenginleşme faktörü (EF)= (element/Al)_{örnek}/(element/Al)_{standart} formülü ile belirlenir. Göreceli olarak herhangi bir zenginleşmede EF > 1, tükenen elementlerde EF < 1’ dir (TUREKIAN and Wedepohl, 1961).

Tablo 21’ de Hayrettin Formasyonu kömürlerinin ortalama element içeriklerinin minimum ve maksimum değerleri, aritmetik ortalama ve geometrik ortalamaları ile standart sapmaları verilmiştir. Ayrıca Hayrettin Formasyonu kömürlerindeki göreceli element zenginleşmelerinin belirlenebilmesi amacıyla, İspanya (FONT et al., 2011); Çin (REN et al., 1999), Amerika (FINKELMAN, 1993) kömürlerinin yanı sıra dünya kömürlerinin (VALKOVIC, 1983) ortalama element miktarları da bu tabloda sunulmaktadır.

Tablo 21. Hayrettin Formasyonu kömürleri ile İspanya antrasitik kömürleri, Çin, Amerika ve dünya kömürlerinin ana ve iz element ortalama değerleri (% ile belirtilenler haricindekiler ppm değerindedir).

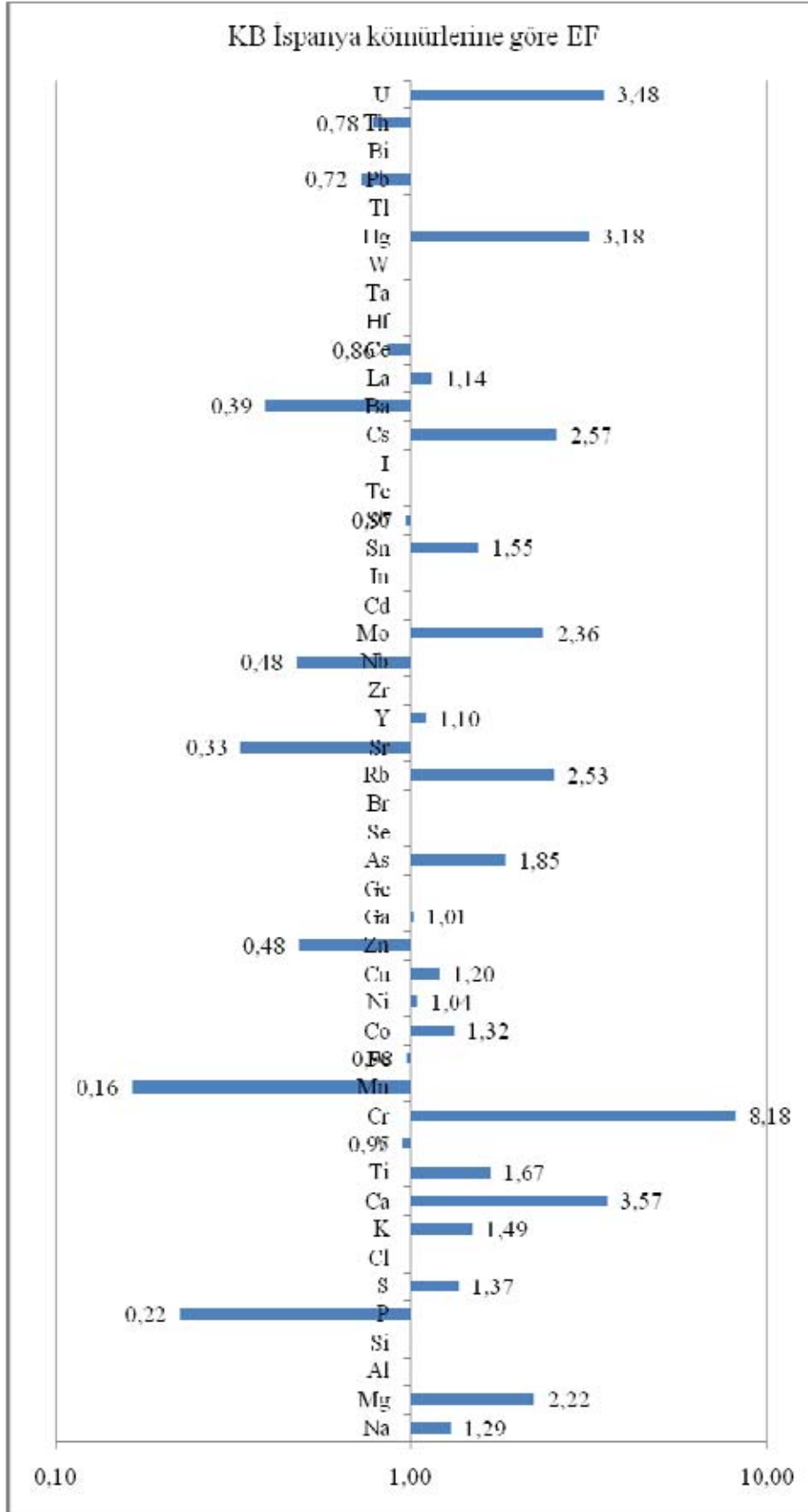
Element	Hayrettin kömürleri				İspanya kömürleri ^a	Çin kömürleri ^b	Amerika kömürleri ^c	Dünya kömürleri ^d
	Min-Max	A.O	G.O	Std. sapma				
Na (%)	0.05-0.62	0.25	0.18	0.18	0.04	0.08	0.08	0.02
Mg (%)	0.18-2.25	1.0	0.91	0.46	0.10	0.42	0.11	0.02
Al (%)	1.69-11.27	7.56	7.30	1.76	1.60	1.94	1.50	1.00
Si (%)	8.69-26.38	19.56	19.14	3.87	-	-	-	-
P (%)	0-0.08	0.03	0.02	0.02	0.03	-	-	-
S (%)	0.20-6.54	2.13	1.47	1.64	0.40	-	-	-
Cl (%)	0-0.18	0.02	0.01	0.04	-	0.04	0.06	0.10
K (%)	0.06-3.25	2.15	1.98	0.60	0.30	0.33	0.18	0.01
Ca (%)	0.14-16.15	2.68	1.04	3.96	0.20	1.30	0.46	1.00
Fe (%)	1.18-6.02	3.94	3.77	1.10	0.90	1.21	1.30	1.00
Ti	228-6762	4749	4498	1010	602.50	1685.72	800	500
V	38-234	165	159	36.19	37.70	94.11	22.00	25.00
Cr	119-442	273	262	75.26	7.30	34.87	15.00	10.00
Mn	17-548	158	114	129.53	224	271.22	43.00	50.00
Co	18.60-64.90	31.43	29.64	11.73	5.50	6.72	6.10	5.00
Ni	24.00-255.10	91.62	75.55	58.83	21.90	22.62	14.00	15.00
Cu	10.90-97.40	32.32	29.80	14.29	6.60	28.22	16.00	15.00
Zn	9-102	45.89	40.81	20.73	21.60	43.24	53.00	50.00
Ga	3.10-31.30	20.64	19.79	5.03	4.30	81.06	5.70	7
Ge	0.40-20.60	1.98	1.55	2.75	-	-	-	-
As	1.60-29.60	13.69	12.61	5.19	1.60	276.61	24.00	5.00
Se	0.50-9.50	1.53	1.18	1.48	0.01	6.22	2.80	3.00
Br	1.00-19.80	5.60	4.43	4.21	-	8.66	17	17
Rb	3.20-178.40	117.34	107.59	34.83	9.70	20.68	21.00	5.00
Sr	67.00-271.00	146.98	138.10	53.47	98.00	175.96	130.00	130.00
Y	14.50-90.90	25.83	24.70	10.43	6.30	-	-	-
Zr	8.30-280.10	178.37	166.51	47.01	-	246.75	27.00	30.00
Nb	2.10-27.30	18.69	17.81	4.67	8.30	-	-	-
Mo	2.60-72.30	18.71	14.49	13.18	1.80	18.15	3.30	5.00
Cd	0.40-1.80	0.84	0.82	0.20	-	0.46	0.47	0.30
In	0.60-0.90	0.81	0.80	0.07	-	-	-	-
Sn	0.60-5.30	2.94	2.73	0.99	0.40	-	-	-
Sb	0.40-2.60	1.29	1.20	0.49	0.30	2.56	1.20	3.00
Te	0.90-2.30	1.24	1.23	0.17	-	-	-	-
I	1.80-3.20	2.27	2.26	0.27	-	-	-	-
Cs	3.20-20.50	9.88	8.59	5.00	0.80	2.21	1.10	0.20
Ba	20.50-689.30	426.75	393.01	138.04	226.90	169.01	170.00	120.00
La	24.70-57.80	36.16	35.45	7.59	7.10	-	-	-
Ce	33.80-106.00	62.60	61.35	13.03	17.00	-	-	-
Hf	3.00-8.70	5.30	5.22	0.97	-	3.26	0.73	-
Ta	3.80-9.10	5.97	5.89	0.99	-	3.91	0.22	0.30
W	2.30-49.70	7.63	6.06	7.52	-	2.35	1.00	2.00
Hg	0.90-2.30	1.31	1.30	0.21	0.10	1.37	0.17	0.01
Tl	0.60-1.80	1.33	1.28	0.31	-	-	-	-
Pb	7.60-36.40	23.51	22.85	5.31	7.00	24.77	11.00	25.00
Bi	0.40-1.10	0.91	0.89	0.19	-	-	-	-
Th	1.00-16.90	10.68	10.07	2.83	2.90	6.90	3.20	6.30
U	6.10-61.40	15.82	12.85	12.38	1.20	7.52	2.10	1.00

A.O: Aritmetik ortalama, G.O:Geometrik ortalama, ^aFONT et al. (2011), ^bREN et al. (1999), ^cFINKELMAN (1993), ^dVALKOVIC (1983).

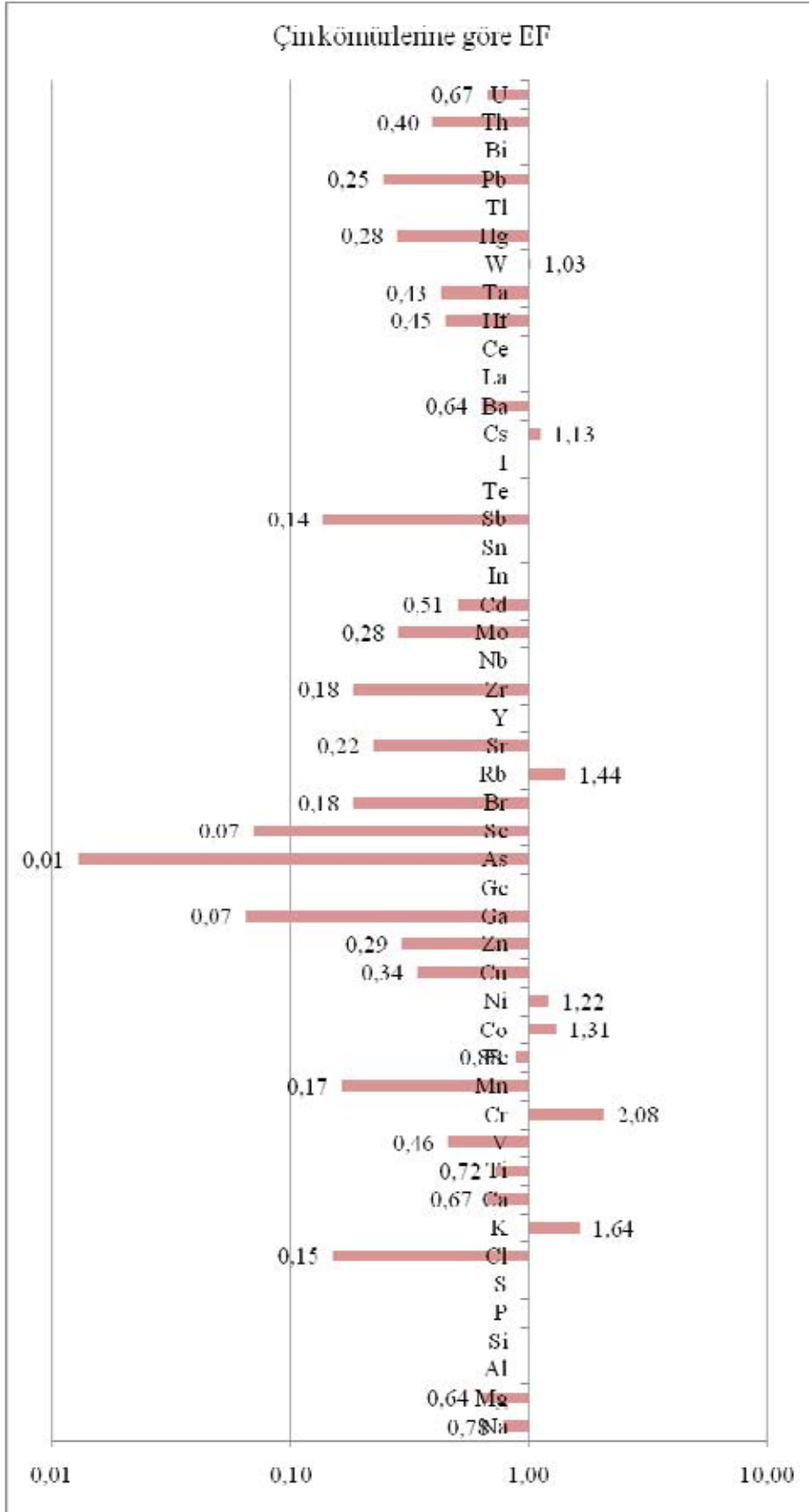
Hayrettin Formasyonu kömürlerindeki element zenginleşmeleri İspanya kömürleri, Çin kömürleri, Amerika kömürleri ve ortalama kömür bileşimine göre belirlenmiş olup zenginleşme faktörleri (EF) şöyledir: Na; İspanya (EF:1.29) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF:1.62) göre zenginleşmiştir. Mg; İspanya (EF:2.22), Amerika (EF:1.89) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF:6.94) göre zenginleşmiştir. K; İspanya (EF:1.49), Çin (EF:1.64), Amerika (EF:2.23) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF:27.95) göre zenginleşmiştir. Ca; İspanya (EF:3.57) ve Amerika (EF:1.46) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Ti; İspanya (EF:1.67), Amerika (EF:1.18) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF:1.26) göre zenginleşmiştir. V; Amerika (EF:1.53) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Cr; İspanya (EF:8.18), Çin (EF:2.08), Amerika (EF:3.73) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF:3.73) göre zenginleşmiştir. Co; İspanya (EF:1.32), Çin (EF:1.31), Amerika (EF:1.12) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Ni; İspanya (EF:1.04), Çin (EF:1.22) ve Amerika (EF:1.53) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Cu, İspanya (EF:1.20) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Ga; İspanya (EF:1.01) kömürlerine göre zenginleşmiştir. As; İspanya (EF:1.85) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Rb; İspanya (EF:2.53), Çin (EF:1.44), Amerika (EF:1.09) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF: 3.06) göre zenginleşmiştir. Y; İspanya (EF:1.10) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Zr; Amerika (EF: 1.30) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Mo; İspanya (EF:2.36) ve Amerika (EF:1.21) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Sn; İspanya (EF:1.55) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Cs; İspanya (EF:2.57), Çin (EF:1.13), Amerika (EF:1.75) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF:6.43) göre zenginleşmiştir. La; İspanya (EF:1.14) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Hf; Amerika kömürlerine (EF:1.56) göre, Ta; Amerika (EF:5.94) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF:2.90) göre zenginleşmiştir. W; Çin (EF:1.03) ve Amerika (EF:1.87) kömürlerine göre zenginleşmiştir. Hg; İspanya (EF:3.18), Amerika (EF:1.75) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine (EF:16.55) göre zenginleşmiştir ve en son U; İspanya (EF:3.48), Amerika (EF:1.87) kömürleri ve ortalama kömür bileşimine göre (EF:2.61) göre zenginleşen elementlerdir (Tablo 22). İspanya, Çin, Amerika kömürleri ve ortalama kömür bileşimi baz alındığında Hayrettin Formasyonu kömürlerinde zenginleşen ve tükenen elementlerin grafiksel olarak gösterimi Şekil 41a,b,c,d' de görülmektedir.

Tablo 22. Hayrettin Formasyonu kömürlerinin içerdiği elementlerin İspanya, Çin, Amerika kömürleri ve ortalama kömür bileşimine göre zenginleşme faktörleri.

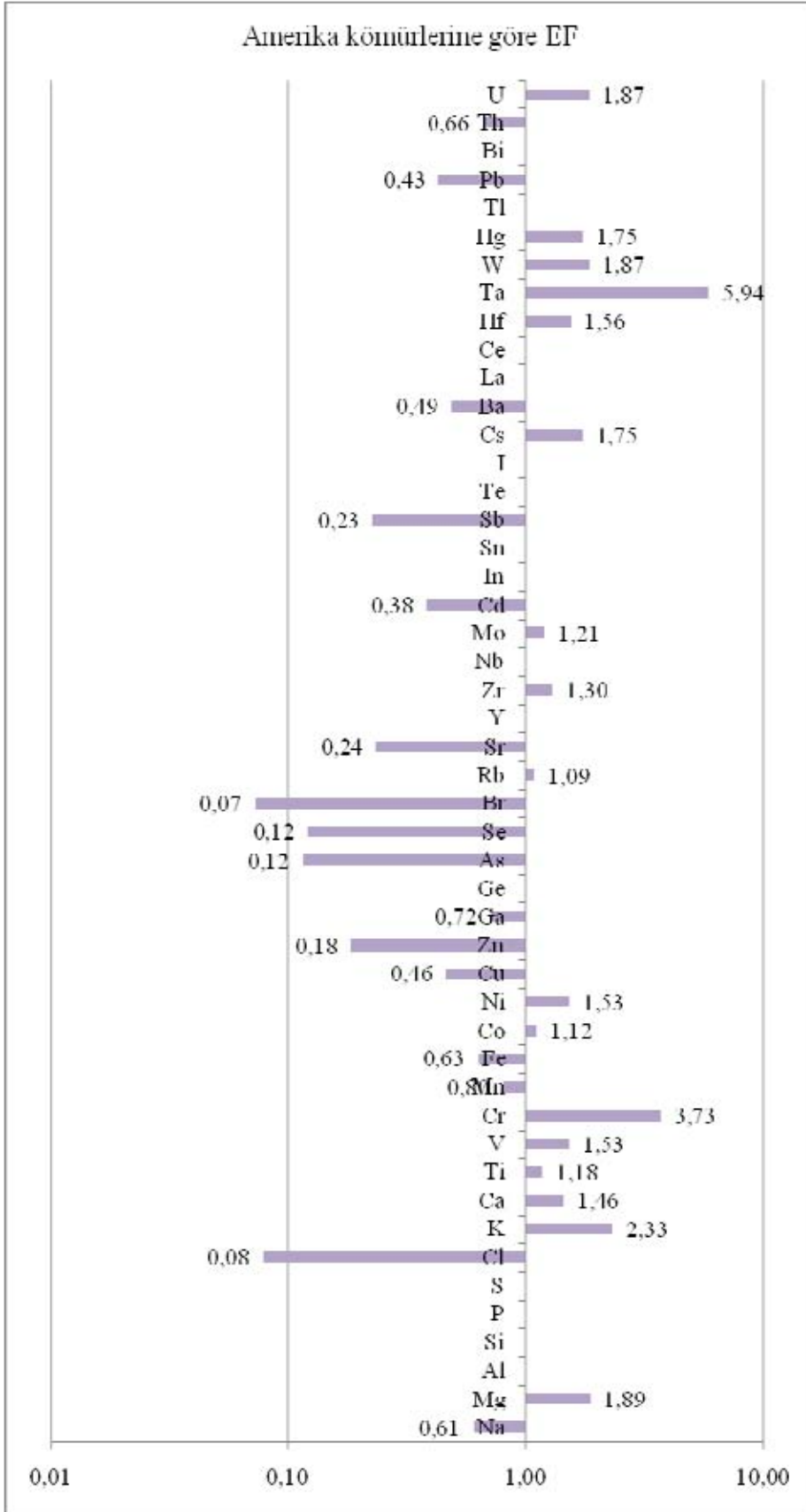
Element	İspanya kömürlerine göre EF	Çin kömürlerine göre EF	Amerika kömürlerine göre EF	Ortalama kömür bileşimine göre EF
Na (%)	1.29	0.78	0.61	1.62
Mg (%)	2.22	0.64	1.89	6.94
Al (%)	-	-	-	-
Si (%)	-	-	-	-
P (%)	0.22	-	-	-
S (%)	1.37	-	-	-
Cl (%)	-	0.15	0.08	0.03
K (%)	1.49	1.64	2.33	27.95
Ca (%)	3.57	0.67	1.46	0.45
Fe (%)	0.98	0.88	0.63	0.55
Ti	1.67	0.72	1.18	1.26
V	0.95	0.46	1.53	0.90
Cr	8.18	2.08	3.73	3.73
Mn	0.16	0.17	0.80	0.46
Co	1.32	1.31	1.12	0.91
Ni	1.04	1.22	1.53	0.95
Cu	1.20	0.34	0.46	0.33
Zn	0.48	0.29	0.18	0.13
Ga	1.01	0.07	0.72	0.39
Ge	-	-	-	-
As	1.85	0.01	0.12	0.37
Se	-	0.07	0.12	0.08
Br	-	0.18	0.07	0.05
Rb	2.53	1.44	1.09	3.06
Sr	0.33	0.22	0.24	0.16
Y	1.10	-	-	-
Zr	-	0.18	1.30	0.78
Nb	0.48	-	-	-
Mo	2.36	0.28	1.21	0.53
Cd	-	0.51	0.38	0.40
In	-	-	-	-
Sn	1.55	-	-	-
Sb	0.97	0.14	0.23	0.06
Te	-	-	-	-
I	-	-	-	-
Cs	2.57	1.13	1.75	6.43
Ba	0.39	0.64	0.49	0.46
La	1.14	-	-	-
Ce	0.86	-	-	-
Hf	-	0.45	1.56	-
Ta	-	0.43	5.94	2.90
W	-	1.03	1.87	0.62
Hg	3.18	0.28	1.75	16.55
Tl	-	-	-	-
Pb	0.72	0.25	0.43	0.13
Bi	-	-	-	-
Th	0.78	0.40	0.66	0.22
U	3.48	0.67	1.87	2.61



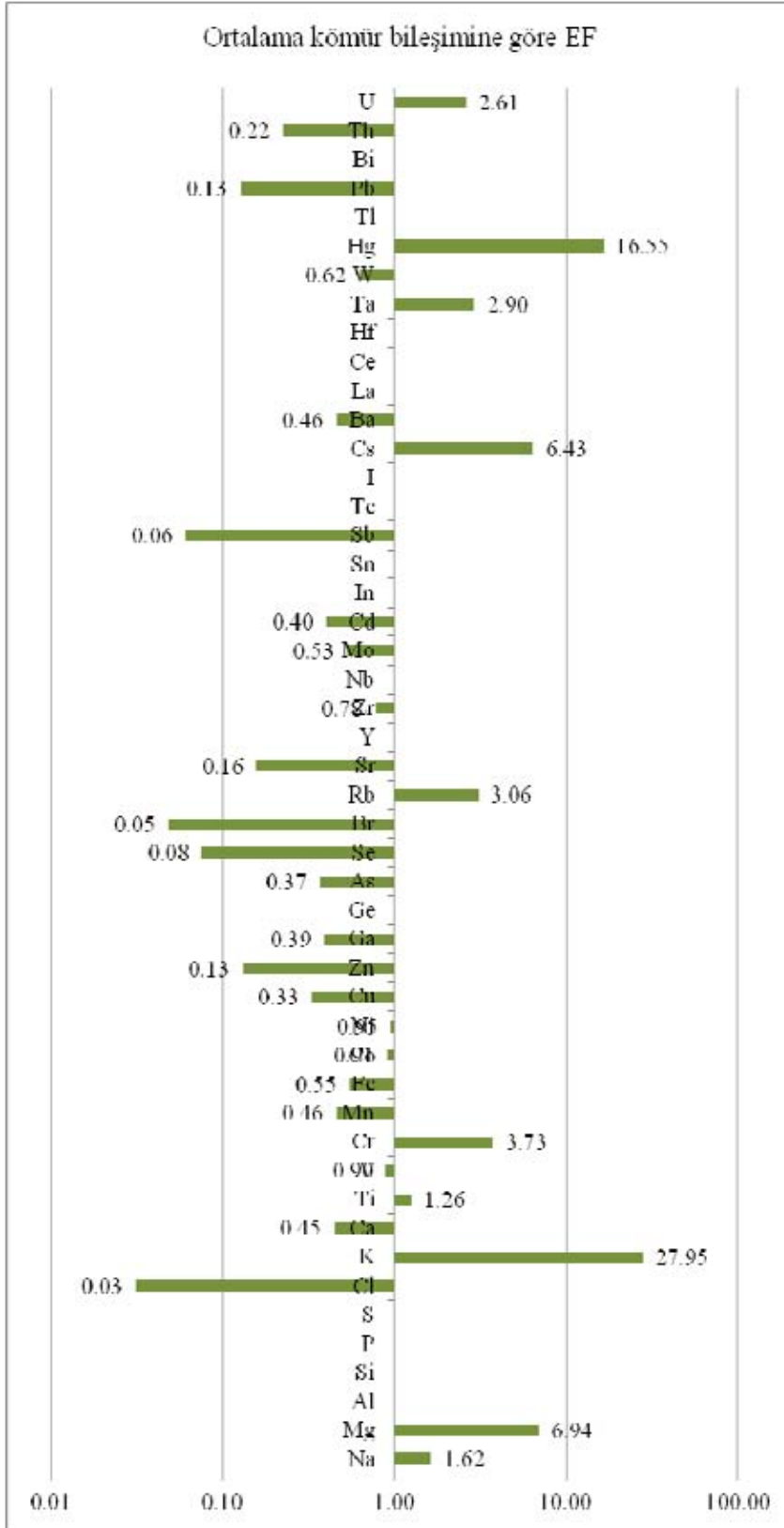
Şekil 41. a) Hayrettin Formasyonu kömürlerinde kuzeybatı İspanya kömürlerine göre zenginleşen elementlerin grafiksel olarak gösterimi.



Şekil 41. b) Hayrettin Formasyonu kömürlerinde Çin kömürlerine göre zenginleşen elementlerin grafiksel olarak gösterimi.



Şekil 41. c) Hayrettin Formasyonu kömürlerinde Amerika kömürlerine göre zenginleşen elementlerin grafiksel olarak gösterimi.



Şekil 41. d) Hayrettin Formasyonu kömürlerinde ortalama kömür bileşimine göre zenginleşen elementlerin grafiksel olarak gösterimi.

6.3. Kömürdeki İnorganik Bileşenlerin Kaynağı

Kömür kullanımında inorganik bileşenlerin etkisi nedeniyle bu bileşenler bazı araştırmacılar tarafından (GLUSKOTER et al., 1977; VALKOVIC, 1983; GLICK and Davis, 1987; SWAINE, 1990) önemli ölçüde dikkat çekmiştir, ancak dağılımlarını tahmin etmeye yönelik uygun bir model henüz geliştirilememiştir. İnorganik bileşenlerin dağılımlarını güçlü bir şekilde etkileyen biyolojik, jeolojik, hidrolojik ve jeokimyasal faktörlerin hepsi birden göz önünde bulundurulduğu zaman uygun bir modelin geliştirilmesi zorlaşmaktadır. Mevcut jeokimyasal çalışmalar, kömür kalitesi üzerine bu faktörlerin nisbi etkilerini çözümlenmeye yöneliktir (FINKELMAN, 1993).

Orta-yüksek küllü kömürlerdeki minerallerin dokusal ilişkileri ve mineralojik bileşimleri ile gösterildiği gibi kırıntılı materyaller birçok kömürde inorganik bileşenlerin ana kaynağıdır (LINDAHL and Finkelman, 1986). Orta-yüksek küllü kömürlerdeki minerallerin çoğu organik maddenin parçalarıyla karışmış bantlar şeklindedir. Biyolojik girdinin olduğu kömürlerde inorganik bileşenlerin çoğu organik fraksiyonla beraberdir ve başlıca karboksilik fonksiyonel gruplarına eklenmiştir (BENSON et al., 1992). Düşük ranklı kömürlerde (linyit ve alt bitümlü) sodyum, magnezyum, kalsiyum, stronsiyum, baryumun çoğu ve daha az miktardaki diğer birçok element genellikle organik madde ile ilişkilidir (FINKELMAN, 1993). Düşük ranklı kömürlerdeki organiklerle kompleks bileşikler oluşturan elementlerin birçoğu bitkinin beslenmesi için gereklidir. Bitki metabolizması için gerekli ana elementler fosfor, potasyum, sülfür, kalsiyum ve magnezyum, ikincil elementler bor, klor, bakır, demir, mangan, molibden ve çinkodur (SEVERSON and Shacklette, 1988). Turba bataklıkta biriken bitkiler kömürdeki bu elementlerin zenginleşmesine önemli katkı sağlayabilir. İklim turba gelişimi etkisinden dolayı kömür jeokimyasını etkileyebilir. İklim sadece bitki materyalleri ve kırıntılı girdinin tipi ve miktarını belirlemekle kalmaz aynı zamanda yüzey ve yeraltı sularının kimyasını da önemli ölçüde etkileyebilir (FINKELMAN, 1993). İnorganik bileşenlerin diğer bir kaynağı olarak yeraltı suyu düşünülebilir. Karbonun çeşitli formları içme suyu, laboratuvar suyu ve akarsulardaki istenmeyen kimyasalları uzaklaştırmak için filtre olarak kullanılır. Kömürler yeraltı suyu sızıntılarından etkin biçimde iyonlar adsorbe ederek doğal fitreler gibi davranabilirler. Kömür yataklarının kenarlarında germanyum, berilyum, vanadyum, nikel, antimon, molibden ve uranyum gibi elementlerin zenginleşmesi olasılıkla bu prosesin sonucudur (KUELLMER et al., 1987). Kömürdeki inorganik bileşenlere diyajenezin etkisi ile

bataklık ortamlarında birçok inorganik bileşeni içine alan önemli değişiklikler meydana gelir. Çürüyen bitki kömürleşir ve giderek rankı artar (turbadan bitümlü kömüre ve eninde sonunda antrasite kadar değişir), organik fonksiyonel gruplar yıkılır ve böylece kimyasal olarak karmaşık iz metaller serbest kalır. Bu metallerin bazıları sülfidler olarak yoğunlaşır, bazıları kömürdeki killer üzerine adsorbe olabilir ve bazıları da sistemden temizlenir (FINKELMAN, 1993). Epijenetik mineralizasyon ile kömürler içerisindeki en büyük ve en bariz mineraller kömürün çatlaklarında çökelirler. Bu epijenetik mineraller sülfidler (pirit, sfalerit, galen), karbonatlar (kalsit, siderit) ve kaoliniti kapsar. Bunlar yaygın, ancak hacimsel olarak küçük bileşenlerdir. Epijenetik mineralizasyon çinko, kurşun ve kadmiyum gibi elementlerin zenginleşme gösterdiği kıta içi bölgelerdeki kömürlerde özellikle dikkat çekicidir (GLUSKOTER and Lindahl, 1973; COBB et al., 1980).

7. SONUÇLAR

TÜBİTAK tarafından desteklenen 110Y356 nolu ve “Acıgöl (Denizli/TÜRKİYE) Kuzeybatısındaki Oligosen yaşlı sedimanter birimlerin organik ve inorganik jeokimyasal özelliklerinin araştırılması” başlıklı bu projede, Acıgöl (Çardak-Denizli) kuzeybatısında yayılım gösteren organik maddece zengin kayaçların organik jeokimyasal özellikleri ve hidrokarbon türüm potansiyeli değerlendirilmiş olup, incelenen örneklerin element içeriklerine bakılarak yeryüzündeki diğer benzerlerine oranla bir zenginleşme olup olmadığı belirlenmiştir. Hayrettin köyü ve civarında toplam kalınlığı yaklaşık 10 m olan ve yanal devamlılık göstermeyen kömür damarı açık işletme yöntemiyle işletilmiş olup, son birkaç yıldır ekonomik potansiyelinin olmaması nedeniyle işletilmemektedir.

Hayrettin Formasyonu Oligosen yaşlı kömürlerinin zengin derecede kaynak kaya kalitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Hayrettin Formasyonu’ na ait örneklerin organik madde tipinin, tip III kerojenden oluşan odunsu (vitrinit) organik maddece zengin olduğu, HI (hidrojen indeksi) değerlerinin ise büyük çoğunluğunun gaz türetebilen tip III kerojene işaret ettiği belirlenmiştir. İncelenen örneklerin hidrokarbon türetme kapasitesini belirlemek amacıyla piroliz verilerinden hesaplanan potansiyel verim (S_1+S_2) değerleri iyi derecede kaynak kaya potansiyeline işaret etmektedir. Ancak Tmax ($^{\circ}$ C), vitrinit yansıması (Ro, %) ve üretim indeksi (S_1/S_1+S_2) değerlerine göre organik maddenin olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış aşamada olduğunu görmekteyiz.

İncelenen örneklerin moleküler bileşimlerine bakıldığında, karasal bitki materyallerinin hakim olduğu, muhtemelen sub-oksik çökeltme koşullarına işaret eden, turba-bataklık ortamında sediman çökeliminin gerçekleştiği belirlenmiştir. Hayrettin Formasyonu örneklerinin CPI değerleri (2.72-5.55) yaprak mumları ve yüksek karasal bitkiler ile karasal, gösel organik madde karışımı ve erken olgun sürece işaret eder.

Hayrettin Formasyonu kömürlerinde Br, I, Sb, Se ve Tl dışındaki tüm elementlerin konsantrasyonlarının karşılaştırması yapılan birçok kömür türüne göre belirgin biçimde fazla olduğu görülmektedir. Hayrettin Formasyonu kömürlerindeki element konsantrasyonlarının diğer bitümlü, yarı bitümlü ve zayıf kömürlere oranla fazla çıkmasının sebebi olarak,

Hayrettin kömürlerinin kömürleşme derecelerinin düşük, kil mineral içeriğinin fazla ve buna bağlı olarak kül içeriklerinin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hayrettin Formasyonu kömürlerinde rastlanan tipik mineraller; kuvars, illit, montmorillonit, jips ve az miktarda pirittir. Hemen hemen her kimyasal element kömürde mevcut olabilmektedir. Bu elementler, çoğu mineralleri meydana getirerek farklı şekillerde ortaya çıkar. Elementlerin konsantrasyonları ve bulunuş biçimleri, kırıntılı girdinin kaynağı ve miktarı, suyun kimyası, diyajenetik prosesler ve epijenetik mineralizasyon gibi farklı faktörlerden etkilenmektedir. İz ve minör elementler ile onlarla birlikte bulunan mineraller kömür kullanımında önemli rol oynamaktadır. Bu elementler jeolojik önemlerinin haricinde madencilik ekipmanlarının aşınması, korozyonu, kirlenmesi gibi teknolojik problemlere sebep olmanın yanında, çevre kirliliği ve sağlık problemleri yaratabilmektedir. İnorganik bileşenler kömürden yan ürün olarak geri kazanılabilir ve jeokimyasal arama aracı olarak kullanılır. Bununla birlikte, kömür yataklarının korelasyonunda, depolanma ortamı analizinde ve diyajenetik geçmişin yorumlanmasında kullanılır.

8. KAYNAKLAR

ALTUNSOY, M. ve Özçelik, O., Organik fasiyesler. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 43, 34-39 (1993).

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

BENSON, S.A., Zygarlicke, C.J., Steadman, E.N., and Karner, F.R., Geochemistry of Fort Union lignite. In: Geology and Utilization of Fort Union Lignites. R.B. Finkelman, S.J. Tewalt, and D.J. Daly (eds), Environmental and Coal Associates, Reston, Virginia, (1992), pp. 111-120.

BORDENAVE, M. L., Applied petroleum geochemistry. Éditions Technip, Paris, (1993), 524 p.

BOSTOCK, N. H., Microscopic measurement of the level catagenesis of solid organic matter in sedimentary rock to aid exploration for petroleum and to determine former burial temperatures. SEMP, sp. Publ., 26, 17-43, (1979).

BRAY, E.E., and Evans, E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 2-15.

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

CHANDLER, W.U., Makarov, A.A., and Dadi, Z., Energy for the Soviet Union, Eastern Europe and China, Sci. Am., 263(3), 121-127, (1990).

CLAYTON, J.L., Composition of crude oils generated from coals and coaly organic matter in shales, In: Hydrocarbons from coal. B.E. Law, and D.D. Rice (Eds)., Vol. 38, American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology, USA., (1993), pp. 185-201.

COBB, J.C., Steele, J.D., and Treworgy, C.G., The abundance of zink and cadmium in sphalerite-bearing coals in Illinois, III. State Geol. Surv. III. Miner. Note, 74, (1980).

CRANWELL, P.A., Organic geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. *Chemical Geology*, 20, 205-221, (1977).

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. *Int. J. Coal Geol.*, 70:35-52, (2007).

DIDYK, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassel, S. C., and Eglinton, G., Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222, (1978).

EDIGER, V. Ş. ve Soylu, C., Petrol jeologları için organik jeokimya. Eğitim Yayınları No: 23, Ankara, (1993), 169 s.

EGLINTON, G., and Hamilton, R.J., Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335, (1967).

ESPITALIE, J., Institute Francais du Pétrole. *Syntheses Geologiques et Geochimie*. 7020 dated April 8, (1982).

ESPITALIE, J., Deroo, G., and Marquis, F., La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 40, (1985), p. 563-784.

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. *Rev. l'Inst. Français pétrole*, 32 (1), 23-42, (1977).

FINKELMAN, R.B., Trace and minor elements in coal, In: *Organic Geochemistry*. M.H. Engel, and S.A. Macko (eds), Plenum Press, New York, (1993), pp. 593-607.

FINKELMAN, R.B., and Brown, R.D., Jr., Mineral resources and geochemical exploration potential of coal that has anomalous metal concentrations, In: USGS Research on Energy Resources-1989 Program and abstracts. K.S. Schindler (ed), U.S. Geological Survey Circular 1035, (1989), pp. 18-19.

FINKELMAN, R.B., and Dulong, F.T., Development and evaluation of deterministic models for predicting the weights of fouling deposits from coal combustion. U.S. Geological Survey Open-File Report, (1989) pp. 89-208.

FONT, O., Córdoba, P., Leiva, C., Romeo, L.M., Bolea, I., Guedea, I., Moreno, N., Querol, X., Fernandez, C., and Diez, L.I., Fate of mercury and other trace elements in an oxy coal combustion pilot plant. May 9-12, World of Coal Ash (WOCA) Conference, CO, USA, (2011).

FREEMAN, K.H., and Colarusso, L.Y., Molecular and isotopic records of C₄ grassland expansion in the late Miocene. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 1439-54, (2001).

GLICK, D.C., and Davis, A., Variability in the inorganic element content of U.S. coals including results of cluster analyses. *Org. Geochem*, 11, 331-342, (1987).

GLUSKOTER, H.J., and Lindahl, P.C., Cadmium: Mode of occurrence in Illinois coals, *Science*, 181, 264-266, (1973).

GLUSKOTER, H.J., Ruch, R.R., Miller, W.G., Cahill, R.A., Dreher, G.B., and Kuhn, J.K., Trace elements in coal: Occurrence and distribution, Illinois State Geological Survey Circular, (1977), p.499.

GÖKTAŞ, F., Çakmakoğlu, A., Tarı, E., Sütçü, Y. F. ve Sarıkaya, H., Çivril-Çardak arasındaki jeolojisi: MTA. Rap. 8701, Ankara, (1989), 109 s.

HATCH, J.R., Gluskoter, H.J., and Lindahl, P.C., Sphalerite in coals from the Illinois basin, *Econ. Geol.* 71, 613-624, (1976).

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).

HUGHES, W.B., Holba, A.G., and Dzou, L.I.P., The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks, In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59,3581-3598, (1995).

HUNT, J.M., Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. *Org. Geochem.*, 17:673-680, (1991).

HUNT, J.M., Petroleum geochemistry and geology. W. H. Freeman and Company, New York, (1995), 743 p.

JACKSON, K. S., Hawkins, P. J., and Bennet, A. J. R., Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough. *APEA Jour.*, 20, 143-158, (1985).

JARVIE, D. M., Total organic carbon (TOC) analysis, In: Source migration processes and evaluation techniques. R. K. Merrill (ed), AAPG, Treatise of petroleum geology handbook of petroleum geology, New York, (1991), pp. 113-118.

JENNY, W.P., The chemistry of ore-deposition. *Am. Inst. Min. Eng. Trans.* 33, (1903), pp.445-498.

JONES, R. W., Organic facies, In: Advances in petroleum geochemistry. J. Brooks, and D. Welte (eds), Academic Press, 2, London, (1987), pp. 1-91.

KUELLMER, F.J., Kendrick, D.T., and Baker, L., Trace element distributions in some New Mexico coals, New Mexico Research and Development Institute Report, 2, (1987), pp. 74-4321.

LINDAHL, P.C., and Finkelman, R.B., Factors influencing major, minor and trace element variations in U.S. coals, In: Mineral matter and ash in coal. K.S. Vorres (ed.), ACS

Symposium Series No.301, American Chemical Society, Washington, D.C., (1986), pp. 61-69.

LOPEZ, L., Lo Mónaco, S., and Richardson, M., Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. *Org. Geochem.*, 29, (1-3), (1998), pp. 613-629.

MCKIRDY, D.M., Aldrige, A.K., and Ypma, P.J.M., A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks, In: *Advances in Organic Geochemistry 1981*. M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al. (eds), John Wiley&Sons, New York, (1983), pp. 99-107.

MOLDOWAN, J.M., Seifert, W.K., and Gallegos, E.J., Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, (1985), pp. 1255-1268.

MPANJU, F., Ntomola, S.J., and Kagya, M., The source rock potential of the Karoo coals of the South western rift basin of Tanzania. *J. Southeast Asian Earth Sci.*, 5:291-303, (1991).

MURCHISON, D.G., Recent advances in organic petrology and organic geochemistry: an overview with some reference to oil from coal. *Geol. Soc. Spec. Publ.*, 32:257-302, (1987).

OGALA, J.E., Source rock potential and thermal maturity of the Tertiary lignite series in the Ogwashi-Asaba Formation, Southern Nigeria. *Asian Journal of Earth Sciences* 4 (3):157-170, (2011).

PALACAS, J.G., Anders, D.E., and King, J.D., South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks of petroleum, In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. J.G. Palacas (eds), AAPG Studies of Geology, 18. Tulsa, (1984), pp. 71-96.

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

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

PETERS, K.E., Walters, C.C., and Moldowan, J.M., The biomarker guide. Volume 1. Cambridge University Press, UK, (2005), 471 p.

PETERSEN, H.I., The petroleum generation potential and effective oil window of humic coals related to coal composition and age. *Int. J. Coal Geol.*, 67:221-248, (2006).

PETERSEN, H.I., and Nytoft, H.P., Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure. *Organic Geochem.*, 37:558-583, (2006).

POWELL, T.G., and McKirdy, D.M., Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature*, 243, 37-9, (1973).

PRATT, L.M., Comer, J.B., and Brassell, S.C., Geochemistry of organic matter in sediments and sedimentary rocks. SEPM (Society for Sedimentary Geology), USA, (1992), 100 p.

REN, D., Zhao, F., Wang, Y., and Yang, S., Distributions of minor and trace elements in Chinese coals. *International Journal of Coal Geology*, 40, 109-118, (1999).

RIGBY, D., and Batts, B.D., The isotopic composition of nitrogen in Australian coals and oil shales. *Chemical Geology*, 58, 273-282, (1986).

SCHNABLE, R.W., Uranium, In: Mineral and Water Resources of South Dakota, Report prepared by the U.S. Geological Survey for the Committee on Interior and Insular Affairs, United States Senate, (1975), pp. 172-176.

SEVERSON, R.C., and Shacklette, H.T., Essential elements and soil amendments for plants: Sources and use for agriculture, U.S. Geol. Surv. Circ. 1017, (1988).

SILVA, M., and Kalkreuth, W., Petrological and geochemical characterization of Candiota coal seams, Brazil-İmplication for coal facies interpretations. 3^o Congresso Brasileiro de P&D em Petr leo e G s, (2004).

SWAINE, D.J., Trace elements in coals. Butterworths, Sydney, Australia, (1990), 278 pp.

SWEENEY, R.E., Liu, K.K., and Kaplan, I.R., Oceanic nitrogen isotopes and their uses in determining the source of sedimentary nitrogen, In: Stable isotopes in Earth Sciences. B.W. Robinson (ed), D.S.I.R. (N.Z. Dep. Sci. Ind. Res.) Bull., 220, (1978), pp.9-26.

SYKES, R., and Snowdon, L.R., Guidelines for assessing the petroleum potential of coaly source rocks using Rock-Eval pyrolysis. Org. Geochem., 33:1441-1455, (2002).

ŞENEL, M., Denizli-J9, 1/100 000  lekli jeoloji haritası ve açıklamalı kitapçığı, MTA Yayınları, Ankara, (1997), 18 s.

TEZCAN, L., Hidrolojik çalışmalarda kullanılan yeni izotoplar ve kullanım alanları. Hidrolojide İzotop Tekniklerinin Kullanılması Sempozyumu, s. 15-24, 21-25 Ekim, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Devlet Su İşleri Genel M d rl ė , Adana, (2002).

TISSOT, B., and Espitali , J., L' volution thermique de la mati re organiques des s diments. Application d'une simulation math matique. Rev. l'Inst. Français p trole, 30, (1975), pp. 743-777.

TISSOT, B. P., and Welte, D. H., Petroleum formation and occurrence. 2nd ed., Heidelberg: Springer Verlag, New York, (1984), 538 p.

TOKER, E., Acıg l-ardak (Denizli) grabeninin kuzeyindeki Tersiyer okellerinin tektono-sedimanter geliřiminin incelenmesi. Doktora Tezi, Isparta, (2008), 242 s.

TUREKIAN, K.K., and Wedepohl, K.H., Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. Geol. Soc. America Bull., 72, 2, 175-191, (1961).

VALKOVIC, V., Trace elements in coal, vol. 1, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1983).

VINE, J.D., and Tourtelot, E.B., Geochemistry of black shale deposits-A summary report. *Economic Geology*, 65, (1970), 253-272.

WEHNER, H., Organic-geochemical studies in the Visayan basin, Philippines. *Gol. Jb.*, 70, (1989), pp. 317-348.

WOOD, G.H., Kehn, T.M., Carter, M.D., and Culbertson, W.C., Coal resource classification system of the U.S. Geological Survey, U.S. Geol. Surv. Circ. 891, (1983).

XU, M., Yan, R., Zheng, C., Qiao, Y., Han, J., and Sheng, C., Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology*, 85, 215-237, (2003).

ZUMBERGE, J.E., Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: A multivariate statistical approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 1625-1637, (1987).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 110Y356
Proje Başlığı: ACIGÖL (DENİZLİ/TÜRKİYE) KUZEYBATISINDAKİ OLİGOSEN YAŞLI SEDİMANTER BİRİMLERİN ORGANİK VE İNORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Yrd. Doç. Dr. Demet Banu KORALAY
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü 20070 Kınıklı DENİZLİ
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK Atatürk Bulvarı No: 221 06100 Kavaklıdere ANKARA
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/06/2011-01/08/2012
<p>Öz Ege bölgesinin en yaygın kaya topluluğu Neojen havza çökelleridir. Trakya ve bazı Ege adaları dışında tüm Batı Anadolu'da çökme Erken Miyosen'de karasal bir ortamda başlamıştır. Çökme çoğunlukla birbirleriyle bağlantılı ve düşük enerjili görsel ortamlarda gelişmiştir. Bu tür ortamların en yaygın çökelleri olan kömür ve bitümlü şeyler Batı Anadolu'daki bütün havzalarda görülmektedir. Erken Miyosen karasal çökme kayalarının gelişimi, birçok yörede K-G gidişli fay sistemleri tarafından kontrol edilmektedir.</p> <p>Bu çalışmada, Acıgöl (Çardak-Denizli) kuzeybatısında yayılım gösteren organik madde içerikli kaya topluluklarının (bitümlü şeyl ve kömür) stratigrafik, yapısal konumları belirlenecek ve 1/10 000 ölçekli detay jeoloji haritaları hazırlanacaktır. Ayrıca, organik madde içerikli birimlerin; toplam organik madde (OM) miktarı, tipi, olgunluğu, hidrokarbon üretme potansiyeli, organik fasiyes incelemeleri gibi organik jeokimyasal çalışmalar ile içerdikleri P, S, Mo, V, Cu, Zn, Ni, Cr, U, Co, Mn, Fe, Sr, Mg, Ba, Na, K, Pb, Au, Ag, As, Re, La, Ce, Pr, Nd, Sm ve Y gibi iz elementleri bünyelerinde biriktirebilme özellikleri araştırılacaktır. Bu proje sonucunda, organik maddece zengin kayaçlar içerisindeki element zenginleşmelerinin sebepleri ve bu kayaçlar içerisindeki elementlerin OM ile ilişkileri belirlenerek, çökme ortamının jeokimyasal koşulları ortaya çıkarılacaktır.</p>
Anahtar Kelimeler: Organik madde, bitümlü şeyl, kömür, Acıgöl, organik jeokimya, iz element
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar:

Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarımızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşındığını Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.

ARDEB BAŞARI ÖYKÜSÜ

Proje Adı	Proje Yürütücüsü
<p style="text-align: center;">(PROJE ŞEKİL/GRAFİK/ FOTOĞRAF) (En fazla 4 tane – jpg formatında, 35 x 35 cm (300 dpi)): İsimleriyle ve şekil altı açıklamalarıyla birlikte sıralanmış olarak formda belirtilmesi ve 300 dpi çözünürlükte ayrı jpeg dosyaları halinde formun ekleri olarak gönderilmesi gerekmektedir.</p>	Proje No
	Destek Miktarı (TL)
	Proje Başlama-Bitiş Tarihi
	Yürütücü Kuruluş
	<p style="text-align: center;">(PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ FOTOĞRAF) 300 dpi çözünürlükte ayrı jpeg dosyası olarak forma eklenmelidir.</p>
Projenin Amacı ve Önemi (En fazla 150 kelime) (Maddeler halinde sıralayınız)	
Proje ile Elde Edilen veya Beklenen Bilimsel, Teknolojik, Ekonomik ve Sosyal Kazanımlar (En fazla 200 kelime) <ul style="list-style-type: none">• Projeden uluslararası, etki faktörü yüksek dergilerde yapılan yayın(lar)-(etki faktörünü de veriniz)• Proje kapsamında elde edilen ürün, buluş, çıktı vb. için alınacak/alınmış patentler ve/veya gerçekleştirilmiş/gerçekleştirilecek teknolojik/ticari uygulama(lar)• Proje kapsamında alınan ödüller/ödül adaylıkları• Projenin ülkenin bilimsel ve teknolojik araştırma gücüne, bilim insanı yetiştirilmesi ve yeni yetenekler kazanılmasına sağladığı katkılar	
Proje için TÜBİTAK Desteğinin Önemi (En fazla 150 kelime)	

1. Proje yürütücüsü iletişim bilgileri:

Adı – Soyadı :
Unvanı :
Telefon :
E-posta adresi :