

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**





KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

ORCID : - - -

Trabzon

ÖNSÖZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yaptığım yüksek lisans tezi çalışmam sırasında bana yol gösteren ve bilgi ve birikimleri ile çalışmamı bitirmemde büyük katkısı olan değerli hocam sayın Prof. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY'a teşekkürü borç bilirim.

Tez yazım sürecinde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Fatma HOŞ ÇEBİ'ye teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca beni maddi manevi her türlü destekleyen aileme teşekkür ederim.

Hamdi SARAL
Trabzon, 2020

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Miyosen Yaşlı Himmetoğlu Kömürlerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/ örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/ arazileri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/ yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 16/07/2020

Hamdi SARAL

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa no</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ	X
KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ.....	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Çalışmanın Amacı	1
1.3. Coğrafik Konum.....	1
1.4. Önceki Çalışmalar	3
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	4
2.1. Materyal Ve Metod	4
2.1.1. Arazi Çalışmaları.....	4
2.1.2. Laboratuvar Çalışmaları.....	4
2.1.2.1. Piroliz (Rock-Eval) ve Toplam Organik Karbon (TOK) Analizleri	4
2.1.2.2. Özütleme Analizi.....	6
2.1.2.3. Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	7
3. BULGULAR	8
3.1. Genel Jeoloji.....	8
3.1.1. Giriş.....	8
3.1.2. Himmetoğlu Kömürleri.....	11
3.2. Organik Jeokimya	14
3.2.1. Kömür.....	14
3.2.1.1. Turba	15
3.2.1.2. Linyit	15
3.2.1.3. Alt Bitümlü Kömür	16
3.2.1.4. Taşkömürü.....	16

3.2.1.5.	Antrasit	16
3.2.2.	Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi.....	17
3.2.3.	Piroliz (Rock-Eval) Analizi.....	17
3.2.3.1.	TOK ve Piroliz Verileri Kullanılarak Hesaplanan Oranlar ve Sınır Değerleri	17
3.2.4.	Organik Madde Miktarı.....	22
3.2.5.	Organik Madde Tipi	23
3.2.6.	Organik Madde Olgunluğu.....	24
3.2.7.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	24
3.2.2.	Özüt Analizleri	25
3.2.3.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	25
3.2.3.1.	<i>n</i> -Alkan Dağılımları	25
3.2.3.2.	Pristan (Pr) / Fitan (Ph) Oranı	26
3.2.3.3.	CPI İndeksi	26
3.2.3.4.	TAR _{HC} , ACL, P _{aq} , P _{wax} , C ₂₃ /C ₂₅ , C ₂₃ /C ₂₉ <i>n</i> -alkan Oranları	26
3.2.5.	Himmetoğlu Sahasındaki Linyitlerin Organik Jeokimyasal Özellikleri	28
3.2.5.1.	Piroliz (Rock-Eval)/Tok Analizleri.....	28
3.2.5.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	30
3.2.5.1.2.	Organik Madde Tipi	30
3.2.5.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	33
3.2.5.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	33
3.2.5.2.	Gaz Kromatografi (GC) Analizleri	35
4.	TARTIŞMA	49
5.	SONUÇLAR	51
6.	KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

MİYOSEN YAŞLI HİMMETOĞLU KÖMÜRLERİNİN ORGANİK JEOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ

Hamdi SARAL

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY
2020, 56 Sayfa

Bu çalışmada Bolu İli'nin güneybatısındaki Göynük ilçesine bağlı Himmetoğlu yöresindeki kömürlerinin organik jeokimyasal özellikleri incelenmiştir. Himmetoğlu kömür ve killi kömürlerinin içerdikleri toplam organik karbon miktarı (TOK) %17.42-55.59 aralığında değişmektedir. Genel olarak düşük Hidrojen indeksi (ortalama 134 mgHC/gTOK) ve yüksek Oksijen İndeksi (ortalama 78 mgCO₂/gTOK) değerine sahip kömürlerin organik maddenin tipi, olgunluğu, hidrokarbon potansiyeli ve çökelme ortamının koşulları irdelenmiştir. Kerojen tipinin baskın olarak karasal bitki kökenli Tip III ve daha az oranda Tip II olduğu belirlenmiştir. Piroliz ve GC analizlerinden elde edilen 424-440°C aralığındaki T_{max}, 0.01-0.03 arasındaki üretim indeksi değeri, 1'den çok yüksek CPI değerleri ve biyomarker bölgesindeki yüksek pik konsantrasyonları kömürlere ait organik maddelerin olgunlaşmadığını göstermektedir. TAR, ACL, P_{aq}, P_{wax}, C₂₃/C₂₅, C₂₃/C₂₉ değerlerine göre, istifin ilk 8.5 metrelik kesiminde HK-4, HK-11, HK-16 örneklerinin kuru ve soğuk iklim koşullarının hakim olduğu bataklık ortamında çökeldiği, 8.5 metreden sonra su seviyesinin zaman içerisinde değişkenlik gösterdiği, yükselip tekrar düştüğü belirlenmiştir. Sapropelik karaktere sahip GH-12 örneğinin alındığı seviyenin çökeldiği dönemde ise iklimin yağışlı olduğu ve buna bağlı olarak ortamın su altında kaldığı yorumlanmıştır. Pr/Ph oranları HK-4, HK-11, GH-12 örnekleri için sırasıyla 0.90, 0.00, 0.58 olup, anoksik ortamı işaret etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Himmetoğlu, Bolu, Kömür, Piroliz, Gaz kromatografi

Master Thesis

SUMMARY

ORGANIC GEOCHEMICAL PROPERTIES OF MIOCENE AGED HIMMETOĞLU
COALS

Hamdi SARAL

Karadeniz Technical Univesity
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Geological Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY
2020, 56 Page

In this study, the organic geochemical properties of the coals in Himmetoğlu region of Göynük in the southwest of Bolu Province were examined. The total amount of organic carbon (TOC) contained in Himmetoğlu coal and clayed coals varies between 17.42-55.59%. The type of organic matter, maturity, hydrocarbon potential and conditions of the depositional environment of the coals which have generally low HI (average 134 mgHC/gTOK) and high OI (average 78 mgCO₂/gTOK) were examined. It has been determined that the kerogen type is predominantly Type III and lesser Type II. T_{max} in the range of 424-440°C and production index value between 0.01-0.03 obtained from pyrolysis and very high CPI values over 1 and high peak concentrations in the biomarker region obtained from GC analyzes indicate that the organic matter of the coals do not mature. According to TAR, ACL, P_{aq}, P_{wax}, C₂₃/C₂₅, C₂₃/C₂₉ values, in the first 8.5 meter part of the section, HK-4, HK-11, HK-16 samples were deposited in a swamp environment where dry and cold climatic conditions prevail. In the part of the section after 8.5 meters, it was determined that the water level changed over time, rising and falling again. It was interpreted that the climate was rainy in the period when the GH-12 sample which has sapropelic character was taken and therefore the environment was submerged. Pr/Ph ratios for HK-4, HK-11, GH-12 samples are 0.90, 0.00, and 0.58 respectively, indicating that the depositional environment is anoxic.

Key Words: Himmetoğlu, Bolu, Coal, Pyrolysis, Gas chromatography

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa no</u>
Şekil 1. Çalışma alanının yer bulduru haritası	2
Şekil 2. Rock Eval cihazı ile analiz edilen organik fraksiyonlar (Bordenave vd, 1993)	5
Şekil 3. Piroliz işlemi sürecinde kayaç içerisindeki organik maddenin gelişimi (Peters, 1986'dan değiştirilerek alınmıştır)	6
Şekil 4. Çalışma alanının genel jeoloji haritası (Taka ve Şener'in (1988) çalışmasından değiştirilerek kullanılmıştır).....	9
Şekil 5. Himmetoğlu sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit (Taka ve Şener'in (1988) çalışmasından değiştirilerek alınmıştır).....	10
Şekil 6: Himmetoğlu açık kömür işletmesinin görüntüsü.....	11
Şekil 7. Himmetoğlu açık kömür ocağından ölçülen stratigrafik kesit	12
Şekil 8. İnceleme alanından alınan makro örnekler	13
Şekil 9. İnceleme alanındaki linyitlerin görünümü	14
Şekil 10. Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından oluşturulmuş diyagram üzerindeki çalışma alanına ait örneklerin görünümü	31
Şekil 11. Espitalie vd. (1977) tarafından oluşturulan Hİ - Oİ diyagramında Himmetoğlu kömür örneklerinin yeri (değiştirilerek kullanılmıştır)	32
Şekil 12. Himmetoğlu linyit örneklerinin Mukhopadhyay (1995) tarafından geliştirilen Hİ – Tmax diyagramı üzerindeki yeri	32
Şekil 13. Örneklerin Jakson vd. (1985) tarafından geliştirilen Hİ - TOK diyagram üzerindeki dağılımı	34
Şekil 14. Örneklerin Dembicki (2009) tarafından geliştirilen S ₂ - TOK diyagramındaki dağılımı	35
Şekil 15. GH-12 örneğine ait gaz kromatogramı	38
Şekil 16. GH-12 örneğinin GC analizi ile elde edilen verilerle hazırlanmış <i>n</i> -alkan frekans diyagramı.....	39
Şekil 17. HK-4 örneğine ait gaz kromatogramı	41
Şekil 18. HK-4 örneğinin GC analizi sonuçlarına dayanılarak hazırlanan <i>n</i> -Alkan frekans grafiği	42
Şekil 19. HK-11 örneğine ait gaz kromatogramı	44
Şekil 20. HK-11 örneğinin GC analizi sonuçlarıyla hazırlanmış <i>n</i> -Alkan frekans grafiği	45
Şekil 21. HK-16 örneğine ait gaz kromatogramı	47
Şekil 22. HK-16 örneğinin GC analiz verileriyle hazırlanmış <i>n</i> -Alkan frekans grafiği	48

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa no</u>
Tablo 1. Tissot ve Welte (1984) tarafında belirlenen sınır değerler ve kaynak kaya sınıflaması	17
Tablo 2. Peters (1986) tarafından belirlenen sınır değerler ve kaynak kaya sınıflaması	17
Tablo 3. Jarvie (1991) tarafından belirlenen sınır değerler ve kaynak kaya sınıflaması.....	18
Tablo 4. Peters ve Cassa (1994) tarafından belirlenen sınır değerler ve kaynak kaya sınıflaması	18
Tablo 5. Jones (1984) tarafından geliştirilen Hİ değerlerine karşılık kerojen tipi ve hidrokarbon türünün tipi	18
Tablo 6. Peters (1986) tarafından geliştirilen Hİ değerlerine karşılık kerojen tipi ve hidrokarbon türünün tipi	18
Tablo 7. Merrill (1991) tarafından geliştirilen Hİ değerlerine karşılık kerojen tipi ve hidrokarbon türünün tipi	19
Tablo 8. Peters ve Cassa (1994) tarafından geliştirilen HI değerlerine karşılık kerojen tipi ve hidrokarbon türünün tipi	19
Tablo 9. Merrill (1991) tarafından geliştirilen Hİ değerleri göz önünde bulundurularak Oİ değerlerinin organik maddenin türünü ve olgunluğunu belirleyen sınıflama	20
Tablo 10. Merrill (1991) tarafından geliştirilen üretim indeksine bağlı kaynak kaya olgunluk sınıflaması	20
Tablo 11. Jarvie ve Barker (1984) tarafından belirlenen (S ₁ /TOK)*100 oranına ait sınıflama	21
Tablo 12. Clementz vd. (1979) tarafından geliştirilen S ₂ /S ₃ oranına dayalı kerojen tipi ve hidrokarbon sınıflaması.....	21
Tablo 13. Peters vd. (1986) tarafından geliştirilen S ₂ /S ₃ oranına dayalı hidrokarbon türü tayini	21
Tablo 14. Espitalie vd. (1977) tarafından geliştirilen PÜ değerine dayalı kaynak kaya potansiyeli sınıflaması.....	21
Tablo 15. Espitalie vd. (1984) tarafından geliştirilen T _{max} 'a dayalı olgunluk sınıflaması.....	22
Tablo 16. Peters ve Cassa (1994) tarafından geliştirilen T _{max} 'a dayalı olgunluk sınıflaması...	22
Tablo 17. Espitalie vd. (1985) tarafından geliştirilen T _{max} 'a dayalı olgunluk sınıflaması.....	22
Tablo 18. Himmetoğlu linyitlerine ait piroliz/TOK analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler.....	30
Tablo 19. Örneklere ait verilerle hesaplanan paleoiklim yorumlamasında yararlanılan parametreler.....	36

Tablo 20. GH-12 örneğinin gaz kromatogramından elde edilen <i>n</i> -alkan ve izoprenoid değerleri.....	37
Tablo 21. HK-4 örneğine ait gaz kromatogramından ölçülen <i>n</i> -alkan ve izoprenoid değerleri	40
Tablo 22. HK-11 örneğine ait <i>n</i> -alkan değerleri	43
Tablo 23. HK-16 örneğine ait <i>n</i> -alkan değerleri	46



KISALTMALAR VE SEMBOLLER DİZİNİ

ACL	:Orta zincir uzunluklu <i>n</i> -alkanlar
GC	: Gaz Kromatografisi
HC	: Hidrokarbon
Hİ	: Hidrojen İndeksi
MTA	: Maden Teknik Arama genel müdürlüğü
Oİ	: Oksijen İndeksi
PÜ	: Potansiyel Ürün
Pr	: Pristan
Ph	: Fitan
S ₁	: Serbest Hidrokarbonlar
S ₂	: Piroliz işlemi ile açığa çıkarılan hidrokarbonlar
S ₃	: Piroliz işleminde açığa çıkan karbondioksit
S ₄	: Oksidasyon işleminde oluşan karbondioksit miktarı
T _{max}	: S ₂ pikinin maksimum olduğu noktadaki sıcaklık
TAR _{HC}	: Karasal sucul oranı
TOK	: Toplam Organik Karbon
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
Üİ	: Üretim İndeksi

1.GENEL BİLGİLER

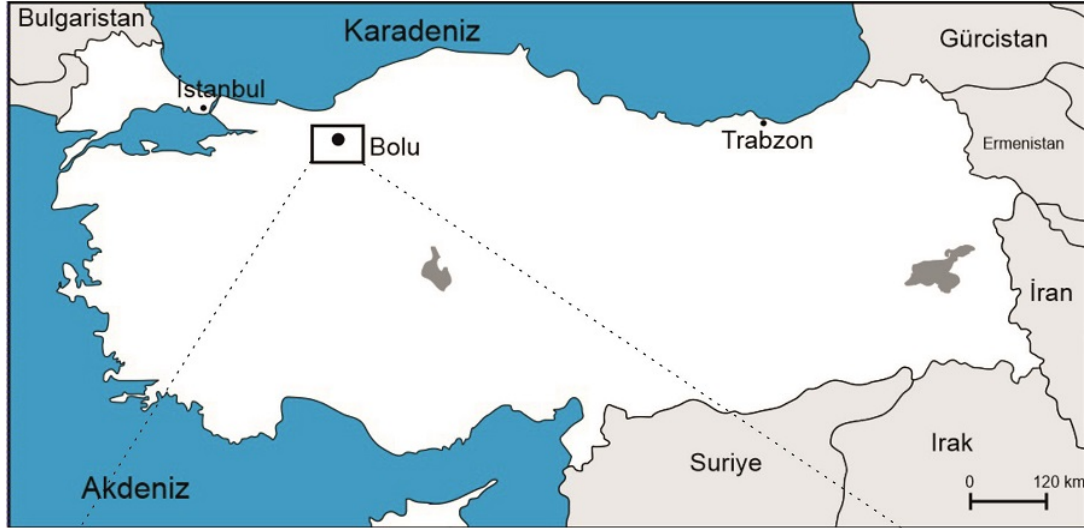
1.1. Giriş

1.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışma, Himmetoğlu sahasında bulunan kömürlerin jeolojik ve jeokimyasal özellikleri belirlenerek organik maddenin miktarı, organik maddenin tipi, organik maddenin olgunluğu, hidrokarbon potansiyeli ve çökelme ortamı koşullarının ortaya konulması amacıyla yapılmıştır.

1.3. Coğrafik Konum

İnceleme alanı Bolu İli'nin güneybatısında Göynük ilçesi Himmetoğlu havzasında yer almaktadır. Kömürlerin örneklendiği kesit lokasyonuna ait koordinatlar 312499,00 d D, 4457632,00 m K'dir (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma alanının yer bulduru haritası

1.4. Önceki Çalışmalar

Beseme (1967), Kabalar senkinali jeolojik etüdünü yapan araştırmacı bu çalışmasında şunları belirtmiştir. Filişin Senomaniyede çökeldiğini, bölgedeki karasal karakterin Eosen'de meydana gelen regresyona bağlı geliştiğini söylemiştir. Bitümlü kayalar da yaptığı çalışmalar neticesinde bunları kerobitümlü kayalar diye isimlendirmiştir.

Saner (1977), Mudurnu-Göynük bölgesindeki Mesozoyik-Tersiyer yaşlı istifini inceleyerek bu bölgenin Üst Eosen-Oligosen'deki regresyon etkisi ile karasal karakter kazandığını söylemiştir.

Turgut ve Dümenci (1980), yaptıkları çalışmada Himmetoğlu Formasyonu'nu tanımlamışlar ve polimorflar yardımıyla linyitlerin yaşlarını Orta Miyosen olarak belirlemişlerdir.

Meriç ve Şengüler (1986), çalışmalarında Kuzey Anadolu Dağ kuşağının batısındaki bölgelerde Üst Kretase yaşlı tortuların genel olarak derin deniz ortamlarında geliştiğini, Paleosen yaşlı çökellerin ise özellikle Zonguldak çevrelerinde açık deniz ortamlarına uygun çökelim özellikleri gösterdiğini, doğuya doğru sığ denizel ortamlarda çökelmiş olduklarını belirtmiştir.

Sonel vd. (1987), yaptıkları çalışmalarda başlangıcı Geç Kretase olan ve Paleosen'de devam eden regresyonun etkileriyle, karasal kıyıları ihtiva eden Kızılcay Formasyonunun oluşmaya başladığını belirtmişler.

Besbelli (1991), Adapazarı H25, b1, b, c1 paftalarının jeolojisini inceleyerek sahanın paleocoğrafik evrimini araştırmış ve petrol olanaklarının belirlemek için çalışmalar yapmıştır.

Şener (1993), çalışmasında Himmetoğlu birimine ait sondaj karot örneklerinden, birimin yeşil kil ve konglomeralar, linyitler, bitüm bantlı marn ve bitüm laminalı marn olmak üzere 4 farklı zona sahip olduğunu saptamıştır. Himmetoğlu biriminin farklı zamanlarda alana taşınan piroklastik sedimanlar ve organik maddelerin beraber çökelişi ile oluştuğunu söylemiştir.

Yeşiladalı vd. (2005), çalışmalarında Himmetoğlu havzasında kömür-bitümlü şeyl birlikteliklerini incelemişlerdir. Ayrıca paleo-ortam koşullarını değerlendirerek ortamın gölsel karakterde olduğunu ve su seviyesinin zamanla değişkenlik gösterdiğini söylemişlerdir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal Ve Metod

Bu çalışmada Bolu İli'nin güney batısında bulunan Himmetoğlu yöresindeki linyitlerin organik madde miktarı, organik madde tipi, organik madde olgunluğu, hidrokarbon potansiyeli ve çökelme ortamının redox koşullarının ortaya konulması amacıyla arazi ve laboratuvar çalışmaları yapılmıştır.

2.1.1. Arazi Çalışmaları

Arazi çalışmalarında Himmetoğlu yöresindeki açık işletmeden kömürlü istifin ölçülü stratigrafik kesiti çıkarılmış ve kömürlü seviyelerin sistematik örneklendirilmesi yapılmıştır.

2.1.2. Laboratuvar Çalışmaları

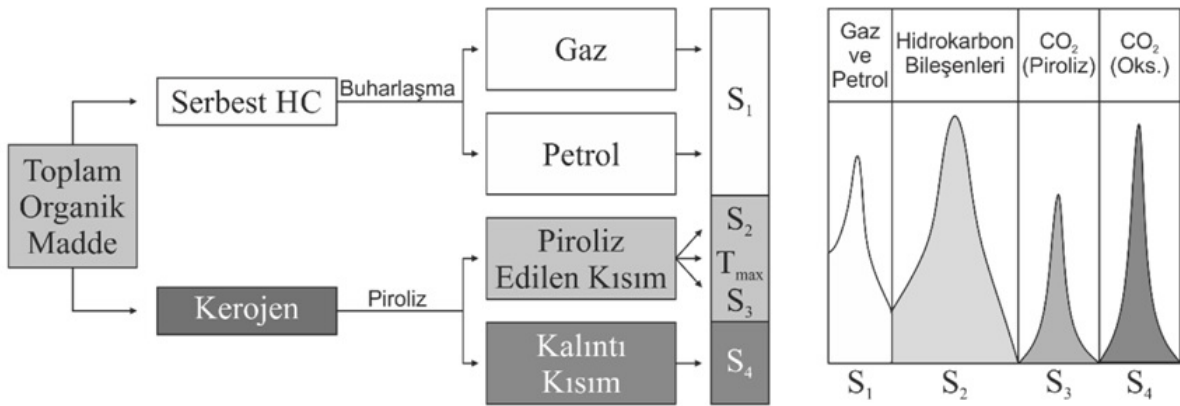
Arazi çalışmalarından toplanan örnekler Karadeniz Teknik Üniversitesi, Jeoloji mühendisliği örnek hazırlama laboratuvarında halkalı öğütücü kullanılarak toz haline getirilmiş, jeokimyasal analizleri ise TPAO AR-GE Merkezi Jeokimya Müdürlüğü laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu çalışmada örnekler üzerinde piroliz / TOC (Rock-Eval) ve gaz kromatografi (GC) analizleri yapılmıştır.

2.1.2.1 Piroliz (Rock-Eval) ve Toplam Organik Karbon (TOK) Analizleri

Kayaç içerisindeki organik madde miktarını belirlemek için yapılan TOK analizi ile kayaç içerisinde bulunan organik maddenin kayacın toplam kütesine oranı yüzde olarak hesaplanmaktadır. Piroliz analiziyle de kaynak kayanın potansiyelini, olgunluğunu ve içerdiği organik madde türünü hesaplamada kullanılan parametreleri elde edilmektedir. Bu çalışmada her iki analiz bir TOK modülü içeren Rock-Eval VI cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Rock-Eval VI cihazı piroliz ve oksidasyon olmak üzere iki farklı ölçüm istasyonu bulundurmaktadır.

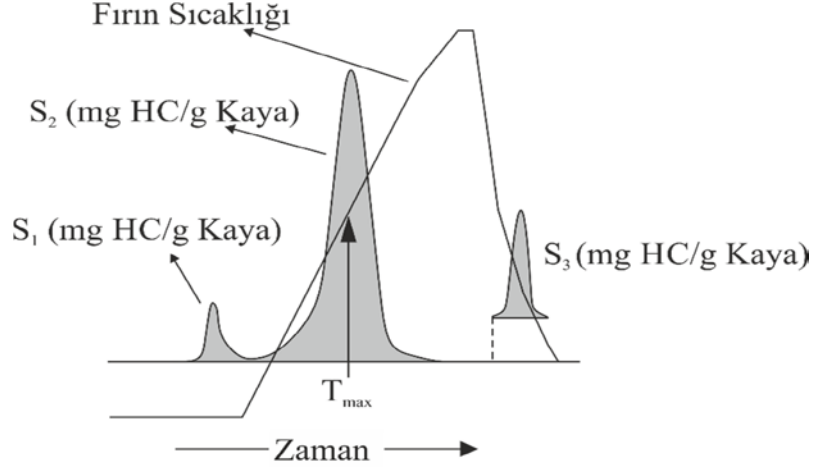
Toz haline getirilmiş 60 mg (± 3) örnek aşamalı olarak ısıtılarak serbest hidrokarbonlar (S_1), kerojenin parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbonlar (S_2) FID (Alev iyonlaşma

detektörü) ile ölçülür. Bu işlem sırasında açığa çıkan CO₂ (S₃) IRCell (kızılötesi) detektör ile ölçülür. Otomatik olarak oksidasyon istasyonuna taşınan örnek oksidasyon sürecinin gelişebileceği oksijen atmosferinde ısıtılır ve açığa çıkan CO₂ (S₄) değerleri IRCell (kızılötesi) detektörü ile ölçülür. İşlemler esnasında taşıyıcı gaz olarak, yüksek saflıkta azot gazı kullanılır. Piroliz analizinde örnek 300°C ye kadar ısıtılır ve S₁ piki okunur. 300°C'de 3 dakika bekletilen örnek, sıcaklığı dakikada 25°C arttırılarak 650°C'ye çıkarılarak S₂, S₃ ve T_{max} değerleri ölçülür. Oksidasyon sürecinde 400°C'de 3 dakika bekletilir yine dakikada 25°C arttırılarak 850°C'ye kadar ısıtılır ve 5 dakika boyunca 850°C tutularak S₄ piki okunup işleme son verilir (Şekil 2).



Şekil 2. Rock Eval cihazı ile analiz edilen organik fraksiyonlar (Bordenave vd, 1993)

Rock-Eval VI cihazı, önceki versiyonlarından farklı olarak sıcaklık alt ve üst sınır değerlerini 180-600°C den 100-850°C ye değiştirilerek daha doğru ölçümler yapılabilmesini olanak sağlamaktadır. Alt sınırın düşürülmesi serbest hidrokarbonların (S₁) ölçümünü, üst sınırın yükseltilmesi ise özellikle Tip III kerojenin parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbonların (S₂) ölçülmesinde daha doğru sonuçlar vermektedir. Ancak yine de aşırı olgun kömürlerde (parçalanma için gerekli sıcaklığın > 850°C) yeterli olamamaktadır. TOK ölçümünde diğer analiz yöntemlerinden farklı olarak örnek hazırlanırken karbonatların yüksek sıcaklıklardaki bozunmalarını önlemek için HCL ile yıkanmıyor olması serbest hidrokarbonların (S₁) asitle çözülmemesine ve değerlerin doğru okunmasına olanak sağlamaktadır (Şekil 3).



Şekil 3. Piroliz işlemi sürecinde kayaç içerisindeki organik maddenin gelişimi (Peters, 1986'dan değiştirilerek alınmıştır)

S_1 ; toz haline getirilmiş örneğin 300°C ye kadar ısıtılması ile ölçülen ve kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonları ifade eder.

S_2 ; 300° S_1 okunduktan sonra örnek $25^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ arttırılarak sıcaklığın 650°C çıkartılması sırasında kerojenin parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbonların ve ağır hidrokarbonların ısıyla parçalanması ile oluşan S_2 değeri okunur. S_2 pikinin şekli de bize organik maddenin tipini belirlemede bir kriter daha sunmaktadır. S_2 nin şeklinin dar olması Tip I kerojeni işaret ederken bu şeklin geniş olması Tip III kerojeni ifade eder. Tip II kerojen ise Tip I ve Tip III arasında bir şekil gösterir.

S_3 ; Kerojenin 300°C ile 390°C arasında ısıl parçalanması ile açığa çıkan CO_2 'yi ifade eder.

S_4 ; S_2 'nin ölçülmesinden sonra örnek 850°C 'de oksidasyona maruz bırakılır bu işlem sırasında açığa çıkan CO_2 S_4 olarak okunur.

T_{\max} ; S_2 değerinin en yüksek olduğu noktadaki sıcaklık değeridir ve organik maddenin olgunluğunu yorumlamada kullanılır (Philp ve Galvez-Sinibaldi, 1991; Bordenave vd., 1993). Ancak T_{\max} değerinin farklı koşullar altında gösterdiği yanlış değerlerden ötürü yorumlamada tek başına kullanılmamaktadır.

2.1.2.2. Özütleme Analizi

Özütleme analizi, kayaç içerisindeki serbest haldeki hidrokarbonların kayadan çıkarılması için yapılır.

Bu çalışmada örnekler ASE 300 sisteminde özütlenmiştir. Örnekler içersindeki serbest hidrokarbonlar yüksek sıcaklık ve basınç etkileri altında çözücü bileşiklerin bünyelerine katılır ve başka bir haznede yoğunlaştırılarak özütler elde edilir. Bu işlem her bir örnek için yaklaşık 20 dakika sürmektedir. Bu analiz için karbon disülfür (CS₂) çözücüsü kullanılmıştır.

2.1.2.3. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Bu analizde kömürlerden elde edilen özütler kullanılarak gaz kromatogramları oluşturulur. Gaz kromatogramlarında kaydedilen özellikle *n*-alkan ve izoprenoid dağılımları kullanılarak organik maddenin kökeni, olgunlaşma derecesi, kaynağı ve çökelme ortamının koşulları üzerinde yorumlama yapılır.

Özütleme analizi ile elde edilen örnekler Agilent 6850 GC cihazında analiz edilmiştir. Cihaz enjektör, kolon ve dedektör olmak üzere üç farklı bölümden meydana gelir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılır. Taşıyıcı gazın helyum olması örneğin kirlenmesini ve okside olmasını engeller ve doğruluğu yüksek sonuçların elde edilmesini sağlar. FID detektörü için de hidrojen ve kuru hava kullanılmaktadır. Özüt örnekleri fırın içersindeki kolona enjekte edilerek 40°C'de 8 dakika boyunca bekletilir. Daha sonra sıcaklık dakikada 4°C arttırılarak 270°C'ye çıkarılıp 60 dakika bekletilir. Isıtma işlemi süresince kaynama noktaları farklı olan moleküller buharlaştıklarında dedektörler vasıtası ile ölçümler yapılır. Ölçümlerde yatay ekseninde zaman, düşey ekseninde bolluklar olan grafikler elde edilir. Piklerin dağılımlarına ve boylarına bakılarak yorumlamalar yapılır.

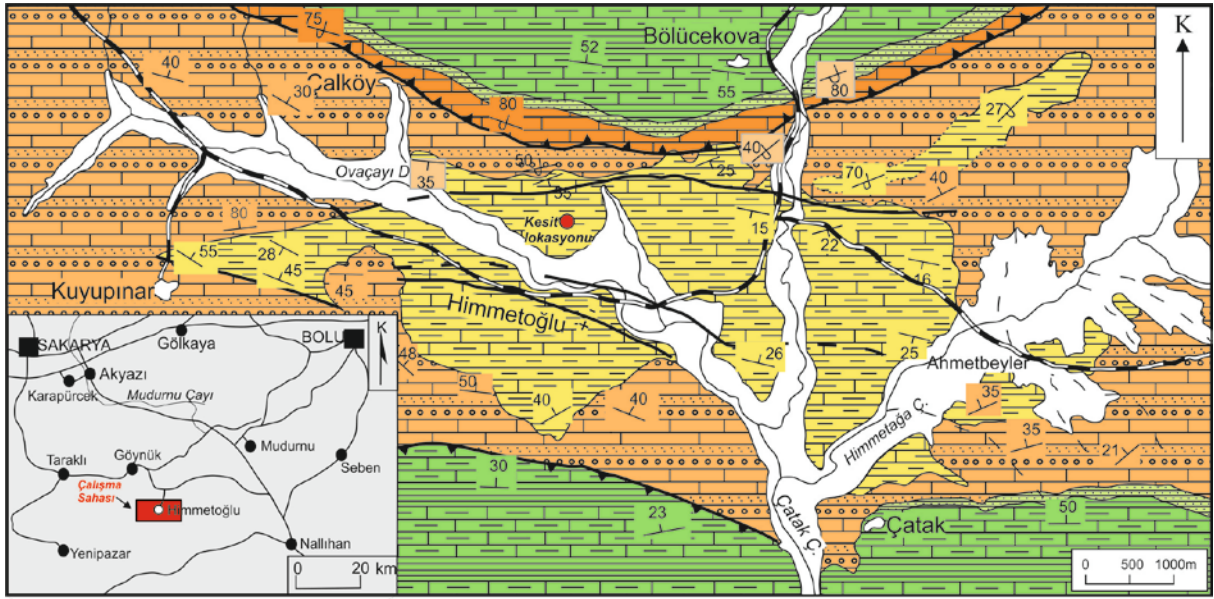
3. BULGULAR

3.1. Genel Jeoloji

3.1.1. Giriş

Bu çalışmada, çalışma alanının genel jeolojik yapısı Taka ve Şener (1988)'in çalışmalarına dayanarak hazırlanmıştır (Şekil 4, 5).

İnceleme alanının en yaşlı birimi Kretase yaşlı gri ve açık yeşil renklerde marn ve şeylerden oluşan flişler ile başlayıp yukarıya doğru kalınlıkları artan sarımsı-gri renkli bol fosilli kumtaşları içeren istif oluşturmaktadır. Bu birimin üzerine uyumlu olarak gelen Paleosen yaşlı tabanda beyaz ve bej renkli resifal kireçtaşları yukarıya doğru kumtaşı marn ardalanmalarından oluşan birim gelmektedir. Bunların üzerine alttan üste doğru çakıltaşları, çapraz tabakalı kumtaşları, silttaşı ve marn ardalanmaları ve en üstte çamurtaşları olmak üzere kırmızı renkli birimler gelmektedir. Paleosen birimlerinin üstünde, Paleosen birimlerini uyumsuz olarak üzerleyen Miyosen yaşlı istif bulunmaktadır. Miyosen yaşlı istif en altta konglomeralarla başlayıp üste doğru kumtaşı, kil, linyit, bitümlü şeyl birimleri ile devam etmektedir. Birimin üst seviyelerinde kumtaşı, silttaşı, kiltası, killi kireçtaşı ve marn ardalanmaları bulunmaktadır. Miyosen yaşlı birimlerin üzerinde ise sahadaki en genç birimler olan Kuvarterner yaşlı alüvyonlar bulunmaktadır.



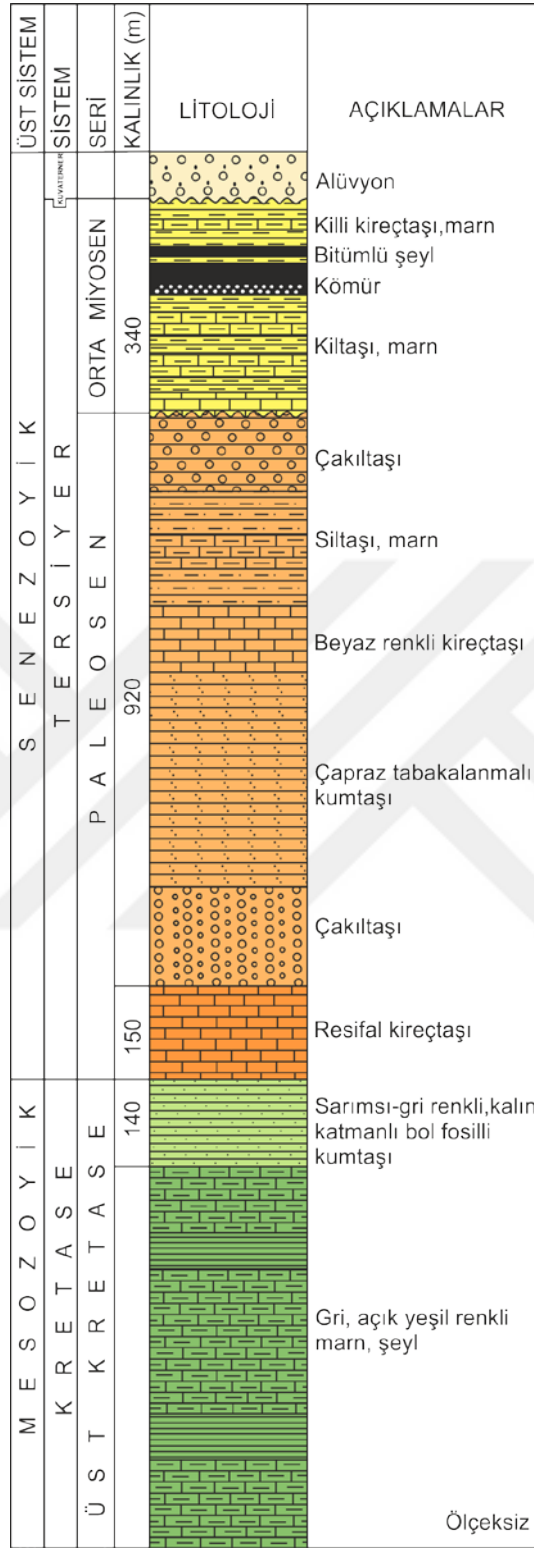
AÇIKLAMALAR

KUVATERNER		Alüvyon
ORTA MIYOSEN		Kilitaşı, mam, silttaşı, kireçtaşı, bitümlü şeyl, kömür
PALEOSEN		Çakiltaş, kumtaşı, kireçtaşı, silttaşı, marn
PALEOSEN		Resifal kireçtaşı
KRETASE		Sarımsı-gri renkli, kalın katmanlı bol fosilli kumtaşı
KRETASE		Gri, açık yeşil renkli marn ve şeyl

SİMGELER

	Fay
	Ters Fay
	Doğru atımlı fay
	Formasyon sınırı
	Olası formasyon sınırı
	Tabaka doğrultu ve eğimi
	Dere
	Karayolu

Şekil 4. Çalışma alanının genel jeoloji haritası (Taka ve Şener'in (1988) çalışmasından değiştirilerek kullanılmıştır)



Şekil 5. Himmetoğlu sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit (Taka ve Şener'in (1988) çalışmasından değiştirilerek alınmıştır)

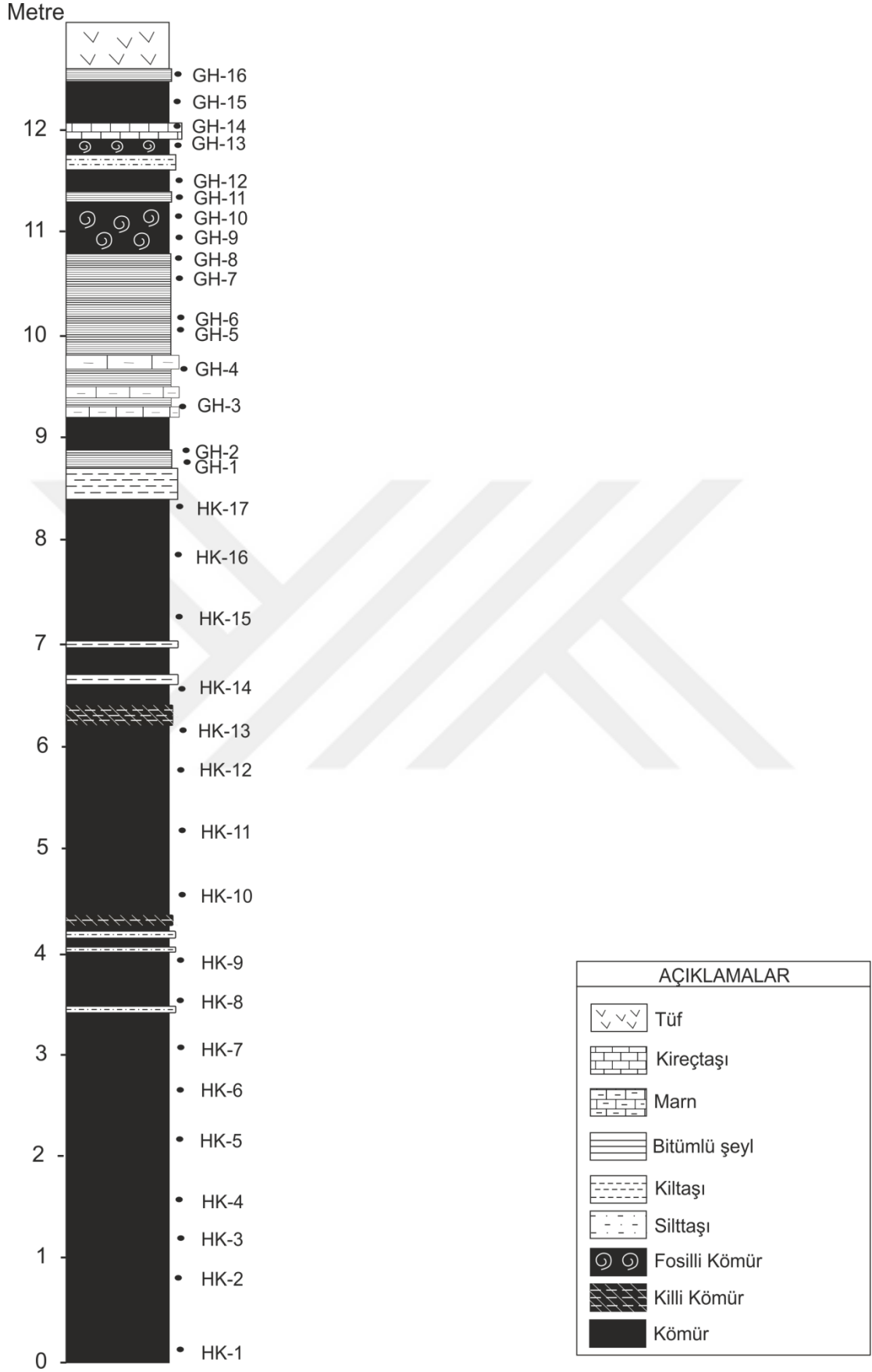
3.1.2. Himmetoğlu Kömürleri

Birim ilk Turgut ve Dümenci (1980) tarafından tanımlanmıştır. Orta Miyosen yaşlı birim, tabandan tavana doğru konglomera, kumtaşı, kil, linyit, bitümlü Őeyller ve bunların üzerine kumtaşı, silttaşı, kilttaşı, killi kireçtaşı ve marn ardalanmasından oluşmaktadır. Kömür ve bitümlü Őeyller birimin orta bölümlerinde ekelmiştir (Şekil 5, 6).

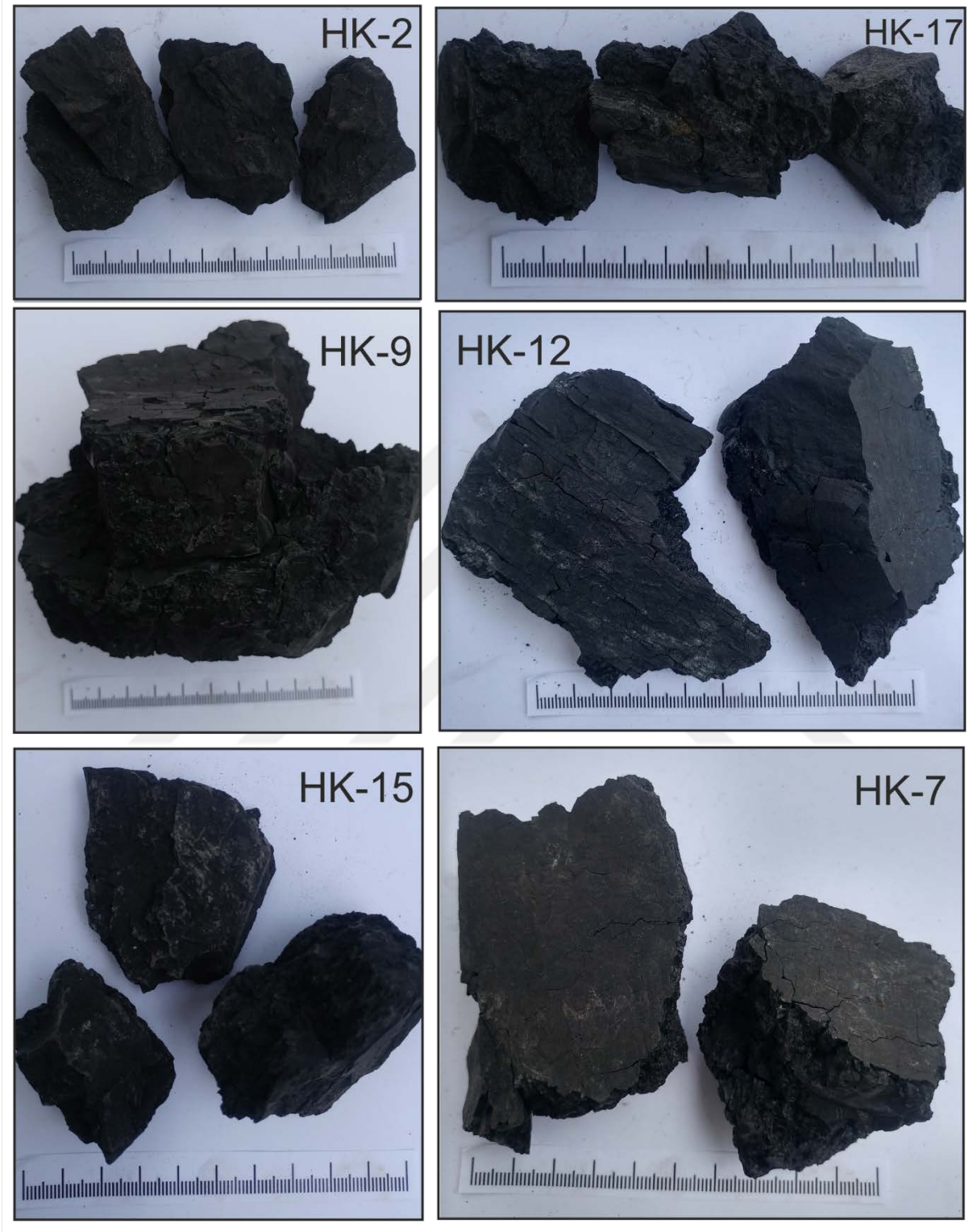


Şekil 6: Himmetoğlu açık kömür işletmesinin görüntüsü

Çalışma alanında yapılan ölçülü stratigrafik kesitte (Şekil 7), tabandan başlayarak 8,5 metre kalınlığa kadar yer yer ufak boyutlu kömürlü kil katmanları içeren siyah kömür birimi bulunmaktadır. Kömürlerin üzerinde yaklaşık 60 santimlik kömürlü kil tabakası bulunmaktadır. Yukarıya doğru bitümlü Şeyl ve kömür tabakaları görülmekte olup devamında marn katmanları içeren bitümlü Őeyller 1,5 metre boyunca devam etmektedir. Ölçülü stratigrafik kesitin devamında fosil içerikli kömür tabakaları, bitümlü Őeyller, silttaşı, kireçtaşı, kömür tabakası görülmektedir. En üstte ise t f birimi bulunmaktadır (Şekil 8, 9).



Şekil 7. Himmetoğlu açık kömür ocağından ölçülen stratigrafik kesit



Şekil 8. İnceleme alanından alınan makro örnekler



Şekil 9. İnceleme alanındaki linyitlerin görünümü

3.2. Organik Jeokimya

3.2.1. Kömür

Kömür, organik maddenin inorganik maddelerle birlikte diğer kayaç birimleri arasında milyonlarca yıl ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerle oluşmuş, genel olarak karbon, hidrojen, oksijen ve az miktarda As, Hg, F, Se vb gibi elementler içeren, siyah veya kahverenginin farklı tonlarında renklerde, havadaki oksijenle yanabilen organik sedimanter bir kayadır (Ünalın, 2010). Ağırlık olarak %40, hacim olarak %70 ten fazla kömürleşmiş organik madde kalıntısı içerirler. İçerdikleri organik maddenin tipine göre iki gruba ayrılırlar;

1-Hüyük kömürler: Bataklık ortamlarında Tip III kerojeni oluşturan karasal bitkilerden oluşmaktadır. Organik madde önce turbaya dönüşür, kömürleşme devam ettikçe artan ısı ve basınç altında gömülme süresince sırasıyla linyit, alt bitümlü kömür, taşkömürü, yarı antrasit ve antrasite dönüşür. Kömürleşme bulunduğu ortamın koşullarına bağlı olarak gömülmesinde sona ermesiyle bu türlerin herhangi birinde kalabilir. Kömürleşmenin

derecesine bağı olarak renkleri, sertlikleri, kalorifik güçleri, nem oranları, uçucu madde oranları, C, H, O oranları değişkenlik göstermektedir (Ünalın, 2010).

2- Sapropelik kömürler: Deniz, göl, lagün gibi su altında bulunan ortamlarda Tip I ve Tip II türde spor ve polenlerce zengin organik madde içeriğine sahip sapropelin çökmesi ve sıcaklığında etkisiyle kömürleşmesi ile oluşurlar. Mat görünümündedirler ve bantlı yapıya sahip değildirler. Kömürleşme sürecinde turbalaşma evresi yoktur Hümik kömürlerden farklı olarak hidrojen içerikleri yüksektir. Dünya üzerindeki rezervleri Hümik kömürlere kıyasla çok düşüktür (Ünalın, 2010).

Kömürler, kömürleşmenin derecesi ve içeriklerindeki minerallerle ilişkili olarak yoğunlukları 1,1-1,8 aralığında değişkenlik gösterirler.

Genel olarak kömür oluşum zamanları, Kuvarterner'de turbalar, Tersiyer ve Mesozoyik'te linyit ve alt bitümlü kömürler, Mesozoyik ve Paleozoyikte ise taşkömürü ve antrasitler şeklindedir.

Taş kömürleri ve antrasitler dünya üzerinde ki toplam kömürlerin yarısına yakınına oluşturmaktadır. Dünyada ihtiyaç duyulan enerjinin yaklaşık olarak %30-%40'lık kısmı kömürlerden elde edilmektedir. Enerji üretiminde önemli bir paya sahip olmasına karşın kömürlerin yakılmasıyla sera etkisi ve asit yağmurları gibi etkilere neden olan gazlar açığa çıkmaktadır. Bu gazlar, küresel ısınmaya neden olan CO₂ ve atmosferde bulunan su ile birleşerek sülfirik asit ve nitrik asite dönüşen SO_x, NO_x gazlarıdır (Ünalın, 2010).

3.2.1.1. Turba

Bataklık ortamlarındaki bitkilerin kalıntılarının birikmesi ile sırasıyla aerobik ve anaerobik bakterilerce bozuşturularak oluşan organik çökellerdir. Az miktarda gömülmeye bağı olarak sıcaklığın ve basıncın az olması organik maddenin kömürleşmesi için yeterli olmadığından dolayı katılaşmamışlardır. İçerikleri genel olarak odunsu veya otsu bitkiler olsa da mantar, böcek, spor-polen gibi materyaller de içerebilirler. Yaklaşık olarak ağırlığının %90'ı su, %10'u ise organik maddelerden oluşmaktadır. Tropikal bölgelerde turbaların birikimleri diğer bölgelere göre daha hızlı gerçekleşir (Ünalın, 2010).

3.2.1.2. Linyit

Siyah ve kahve renklerinde olabilen linyitler yumuşak kömürlerdir ve kömürleşmenin ilk basamağını oluştururlar. Çoğunlukla Tersiyer'de oluşmuş olan bu kömürlerin toprak

altında olanlarının su içerikleri %30 ila %70 arasındadır. Hava ile temas halinde olanlar ise içeriklerindeki suları kaybeder ve kolay ufalanır bir hal alırlar. %40-60 arasında uçucu madde içeren linyitler kolay tutuşabilir özelliğe sahiptirler. Bu yüzden depolanırken önlem almayı gerektirirler. Yandıklarında çok fazla duman yaydıklarından ötürü çevresel etkileri en fazla olan kömür çeşididir. Türkiye’de en fazla görülen kömür çeşidi linyitlerdir (Ünal, 2010).

3.2.1.3. Alt Bitümlü Kömür

Koyu kahve ve siyah renklere sahip alt bitümlü kömürler kömürleşme sürecinin ikinci basamağında yer alırlar. Kendiliğinde tutuşabilme özelliğine sahiptirler. Linyitlere kıyasla daha az su içerirler, %8 -%25 arasında su ihtiva ederler. İçeriğinde bulunan su kurduğunda ufalanabilirler. Termik santrallerde enerji üretimi için linyitlerle beraber kullanılırlar (Ünal, 2010).

3.2.1.4. Taşkömürü

Koyu siyah renkte ardalanmalı parlak ve mat bantlara sahip taşkömürlerinin sertlikleri yüksektir ve tutulduğunda boya bırakırlar. Hava ile temas etseler dahi linyitler ve alt bitümlü kömürler gibi ufalanma görülmez. Nem oranları %5 ile %10 arasında, uçucu bileşenleri %14 ile %42 arasında, karbon oranları ise %80 ile %90 arasındadır. Klit denilen çatlakları vardır, birbirini dik olarak kesen katmanları dikdörtgen prizma dilimlerine sahip olmasına neden olmaktadır. Türkiye’de bulunan en önemli yatak Zonguldak’tadır (Ünal, 2010).

3.2.1.5. Antrasit

Kömürleşme sürecinin en son bölümünde oluşan antrasit, tüm kömürler arasında en sert olanıdır. Rengi parlak siyahtır, dokunulduğunda renk bırakmazlar. Kömürleşme derecesinin çok fazla olmasından dolayı bantlı yapı göstermezler. Nem oranı çok düşük (%2-%8), karbon oranları ise çok yüksektir (%92-%98). Yavaş bir şekilde duman yaymadan yanarlar. Kalori değerleri yüksektir.

Yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyulan sanayi dallarında kullanılır (demir-çelik, cam, kimya). Türkiye’de antrasit yatağı bulunmamaktadır (Ünal, 2010).

3.2.2. Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi

TOK analizi kayacın içerisindeki organik maddenin miktarının kayacın toplam kütlesine oranının yüzdesini belirlemek için yapılır. Bu çalışmadaki TOK yüzdeleri hem piroliz hem de TOK ölçümünü birlikte yapabilen Rock-Eval VI cihazı ile elde edilmiştir.

3.2.3. Piroliz (Rock-Eval) Analizi

3.2.3.1. TOK ve Piroliz Verileri Kullanılarak Hesaplanan Oranlar ve Sınır Değerleri

Analizler sonucunda bulunan değerler ile farklı oranlar hesaplanabilmektedir. Araştırmacılar bu oranları kullanarak organik maddenin türü, potansiyeli, olgunluk düzeyi ile ilgili bilgiler veren sınır değerler geliştirmişlerdir.

1) TOK miktarı, kaynak kayalar için ideal toplam organik karbon alt sınır değerleri şeyllerde % 0.5 karbonatlı kayaçlarda % 0.3'tür (Tissot ve Welte, 1984). Farklı araştırmacıların TOK değerini kullanarak kaynak kaya için sınır değerler ve sınıflamalar oluşturmuşlardır. Bu sınıflamaları içeren tablolar aşağıda verilmektedir (Tablo 1, 2, 3, 4).

Tablo 1. Tissot ve Welte (1984) tarafında belirlenen sınır değerler ve kaynak kaya sınıflaması

Toplam Organik Karbon (TOK%)	Kaynak Kaya Potansiyeli
0.1 – 0.5	Zayıf
0.5 - 1	Orta
1 - 2	İyi
2 - 10	Zengin

Tablo 2. Peters (1986) tarafından belirlenen sınır değerler ve kaynak kaya sınıflaması

TOK (%)	Kaynak Kaya Potansiyeli
< 0.5	Zayıf
0.5 - 1	Orta
1 - 2	İyi
2 >	Çok iyi

Tablo 3. Jarvie (1991) tarafından belirlenen sınır değerler ve kaynak kaya sınıflaması

TOK (%)	Kaynak Kaya Potansiyeli
< 0.5	Yetersiz
0.5 - 1	Orta
> 1	yeterli

Tablo 4. Peters ve Cassa (1994) tarafından belirlenen sınır değerler ve kaynak kaya sınıflaması

TOK(%)	Kaynak Kaya Potansiyeli
< 0.5	Zayıf
0.5 - 1	Orta
1 - 2	İyi
2 - 4	Çok iyi
> 4	Mükemmel

2) Hidrojen İndeksi, kaynak kaya içerisindeki hidrojenin normalize edilmiş halidir. Kerojen tipi ve hidrokarbon türü hakkında bilgi verir. Bu oranın olgunluk düzeyi arttıkça azaldığı ifade edilmiştir. S_2 değeri ile TOK değerlerinin oranının yüzde olarak hesaplanması ile bulunur $H\dot{I}=(S_2/TOK)*100$. $H\dot{I}$ değeri kullanılarak yapılan sınıflamalar aşağıda verilmiştir (Tablo 5, 6, 7, 8).

Tablo 5. Jones (1984) tarafından geliştirilen $H\dot{I}$ değerlerine karşılık kerojen tipi ve hidrokarbon türünün tipi

$H\dot{I}$	Kerojen Tipi
< 50	Tip IV – yalnızca gaz
50 – 200	Tip III – gaz, petrol (çoğunlukla karasal)
200 – 350	Tip II-Tip III – petrol, gaz
350 – 700	Tip II – petrol (çoğunlukla denizel)
> 700	Tip I – yalnız petrol (sıklıkla gölsel)

Tablo 6. Peters (1986) tarafından geliştirilen $H\dot{I}$ değerlerine karşılık kerojen tipi ve hidrokarbon türünün tipi

$H\dot{I}$	Kerojen tipi
0 - 150	Gaz
150 – 300	Gaz ve petrol
> 300	Petrol

Tablo 7. Merrill (1991) tarafından geliştirilen Hİ değerlerine karşılık kerojen tipi ve hidrokarbon türünün tipi

Hİ	Kaynak Kaya potansiyeli
< 150	Gaz potansiyeli
150 - 300	Gaz-petrol potansiyeli
> 300	Petrol potansiyeli

Tablo 8. Peters ve Cassa (1994) tarafından geliştirilen HI değerlerine karşılık kerojen tipi ve hidrokarbon türünün tipi

HI	Kerojen tipi
< 50	Tip IV
50 – 200	Tip III
200 – 300	Tip II-Tip III
300 – 600	Tip II
> 600	Tip I

3) Oksijen İndeksi, kaya örneği içerisindeki oksijen bolluğunu temsil eder. Bu indeks S_3 değerinin toplam organik karbon değerine oranının yüzde olarak hesaplanması ile bulunur ($OI = (S_3/TOK) \cdot 100$). Oksijen İndeksi değerleri Tip I ve Tip II kerojen türlerinde düşük, Tip III kerojende yüksek oranda bulunmaktadır. Oksijen İndeksi değeri hesaplanırken kullanılan parametreler bazı koşullarda yanlış okunabilir, bu da indeksin kaya örneğinin gerçek oksijen indeksi değerinin hesaplanmasına mani olabilir. Piroliz işlemi sürecindeki matris etkisinin S_3 pikini yükseltmesi, örnek içerisindeki karbonatlar, örneğin öğütülmesi esnasında oksidasyona maruz kalması oksijen indeksi değerinin yanlış okunmasını sonuçlandıran durumlardır. Bu tür durumlarda kerojenler sınıflandırmada Hİ- T_{max} diyagramı kullanarak yorumlama yapılabilir (Espitalie ve diğ., 1984).

Merrill (1991) tarafından geliştirilen organik maddenin türü ve olgunluğunu yorumlamak için kullanılan Oksijen İndeksi sınıflamasında kaya örneğinin Hidrojen İndeksi değerleri göz önüne alınmaktadır (Tablo 9).

Tablo 9. Merrill (1991) tarafından geliştirilen Hİ değerleri göz önünde bulundurularak Oİ değerlerinin organik maddenin türünü ve olgunluğunu belirleyen sınıflama

Oİ	Hİ	Organik Madde Türü Ve Olgunluğu
< 40 mg/g	Yüksek Hİ	İyi – çok iyi kaynak kaya potansiyeli
	Düşük Hİ	Karasal kökenli organik madde ve/veya olgun organik madde
> 40 mg/g	Yüksek Hİ	Petrol türetme potansiyeli, genel itibariyle olgunlaşmamış
	Düşük Hİ	Gaz türetme potansiyeli genel itibariyle olgunlaşmamış

4) Üretim indeksi, değeri kaya içerisindeki serbest halde bulunana serbest haldeki hidrokarbonların (S_1), kayanın içindeki toplam potansiyel hidrokarbonlara (S_1+S_2) oranıyla elde edilen değerdir ($PI = S_1/(S_1+S_2)$). Bu değer kayanın olgunluğu arttıkça artış gösterdiğinden ötürü kayanın olgunluğu hakkında yorum yapmada kullanılabilir (Espitalie vd., 1977). Kirlenme, fasiyes değişimi veya petrolerde dışa göç, üretim indeksi değerlerinin değişmesine neden olabilmektedir. Merrill (1991) üretim indeksi değerlerini kullanarak kaynak kayanın olgunluk sınır değerlerini belirlemiştir (Tablo 10).

Tablo 10. Merrill (1991) tarafından geliştirilen üretim indeksine bağlı kaynak kaya olgunluk sınıflaması

Üretim indeksi	Kaynak Kaya Olgunluğu
< 0.1	Olgunlaşmamış
0.1 – 0.4	Petrol penceresi
> 0.4	Gaz penceresi

5) Serbest hidrokarbon oranı, hem rezervuar hem de kaynak kayaların olgunluğu ile ilgili bilgiler edinilmesini sağlayan bu parametre ilk olarak Jarvie ve Barker (1984) tarafından kullanılmıştır. Kayanın serbest haldeki hidrokarbonlarının, kayanın içerdiği toplam organik karbona oranlanarak yüzde cinsinden hesaplanması ile bulunur ($((S_1/TOK)*100)$). Jarvie ve Barker (1984) tarafından kaynak kayanın türü ve olgunluğunu gösteren sınır değerler belirlenmiştir (Tablo 11).

Tablo 11. Jarvie ve Barker (1984) tarafından belirlenen $(S_1/TOK)*100$ oranına ait sınıflama

$(S_1/TOK)*100$	Kaynak Kaya Türü – Potansiyeli
0 - 50	Petrolce fakir, verimsiz
50 - 100	Olgun
> 100	Rezervuar kaya – kaynak kayada kirlenme mevcut

6) S_2/S_3 oranı, TOK verilerin olmadığı durumlarda kerojen tiplerini belirlemek için Clementz vd. (1979) ve Peters vd. (1986) tarafından belirlenen sınır değerler bulunmaktadır. Bu oran H/C oranını gösterdiği ve Hİ/Oİ oranı ile benzerlik gösterdiğinden ötürü kerojenin tipi ve hidrokarbon potansiyelini yorumlamada kullanılan sınıflamalardandır. (Tablo 12, 13).

Tablo 12. Clementz vd. (1979) tarafından geliştirilen S_2/S_3 oranına dayalı kerojen tipi ve hidrokarbon sınıflaması

S_2/S_3	Kerojen Tipi – HC Potansiyeli
0,0 – 2,5	Tip III – Gaz türetme potansiyeli
2,5 – 5,0	Tip III – Gaz/Petrol türetme potansiyeli
> 5	Tip I yada Tip II – Petrol türetme potansiyeli

Tablo 13. Peters vd. (1986) tarafından geliştirilen S_2/S_3 oranına dayalı hidrokarbon türü tayini

S_2/S_3	Hidrokarbon Tipi
0 - 3	Gaz
3 - 5	Gaz ve petrol
> 5	Petrol

7) Potansiyel ürün (S_2+S_3), ilk kez Espitalie vd. (1977) tarafından kullanılan ve kaya içindeki hem serbest hidrokarbonların hemde potansiyel hidrokarbonların toplamını ifade eden parametredir. Espitalie vd. (1977) potansiyel ürün değerine dayanarak kaynak kaya sınıflaması geliştirmiştir (Tablo 14).

Tablo 14. Espitalie vd. (1977) tarafından geliştirilen PÜ değerine dayalı kaynak kaya potansiyeli sınıflaması

Potansiyel Ürün	Kaynak Kaya Potansiyeli
< 2 mg Hc/g kaya	Kaynak kaya potansiyeli yok
2 – 6 mg Hc/g kaya	Orta derece potansiyelli kaynak kaya
> 6 mg Hc/g kaya	İyi kaynak kaya potansiyeli

8) T_{max} , kerojenin ısısal parçalanmasının maksimum olduğu noktadaki sıcaklık değeridir. Bu değer olgunlukla doğrudan ilişkilidir ve olgunluk arttıkça artmaktadır. Ancak araştırmacılar T_{max} değerinin bazı koşullar altında güvenilir olmadığını belirtmektedirler. S_2 'nin 2mg/g kaya'dan düşük olması durumunda T_{max} değerinin gerçeği yansıtmaması, oksijen ve kükürt içeriğinin T_{max} değerini düşürmesi, yüksek karbon numaralı serbest hidrokarbonların varlığının T_{max} değerini düşürmesi, tuz iyonizasyonları ve organik maddenin taşınmasının T_{max} değerini yükseltmesi gibi etkenler T_{max} değerinin güvenilir olmayacağı koşullardır. Araştırmacılar tarafından farklı sınıflamalar geliştirilmiştir (Tablo 15, 16, 17).

Tablo 15. Espitalie vd. (1984) tarafından geliştirilen T_{max} 'a dayalı olgunluk sınıflaması

T_{max} (°C)	Olgunluk
< 430 – 435	Olgunlaşmamış – $R_0 < 0,5$
430 – 460	Petrol penceresi – $0,5 < R_0 < 1,3$
> 455 – 465	Gaz penceresi – $R_0 > 1,3$

Tablo 16. Peters ve Cassa (1994) tarafından geliştirilen T_{max} 'a dayalı olgunluk sınıflaması

T_{max} (°C)	Olgunluk
< 435	Olgunlaşmamış
435 – 445	Erken olgun
445 – 450	Olgun
450 - 470	İleri olgun

Tablo 17. Espitalie vd. (1985) tarafından geliştirilen T_{max} 'a dayalı olgunluk sınıflaması

T_{max} (°C)			Olgunluk
Tip I	Tip II	Tip III	
	< 425	< 435	Olgunlaşmamış
440 - 448	425 – 450	435 – 465	Petrol penceresi
	> 450	> 465	Gaz penceresi

3.2.4. Organik Madde Miktarı

Kayaç içerisindeki organik maddenin bolluğunu Toplam Organik Karbon (TOK) parametresi ile tanımlanır. TOK miktarı, kayaç içerisindeki serbest hidrokarbonların ve kerojenin tamamının toplamıdır (Tissot ve Welte, 1984; Barker, 1986; Jarvie, 1991).

Kaynak kayanın içerdiği organik maddenin bolluğu, birincil biyolojik üretkenlik, fiziksel ve kimyasal koşullar, tane boylanması, çökme hızı ve kayanın cinsine bağlıdır. Çökme ortamındaki organik materyaller fazla ise organik madde miktarı da fazla olacaktır. Hızlı bir çökme organik maddenin korunmasını sağlar, ancak sedimantasyonun çok hızlı olması organik madde seyrekleşmesine sebep olur. Çökme için ideal olan orta hızlı (0.01 -1 m/1000 yıl) olmasıdır. Çökme sırasında ortam, bakterilerin organik maddeyi tüketmemesi için anoksik ve asidik olmalıdır. Tane boyunun küçülmesiyle kaya içerisinde organik maddenin toplam kayaca oranının artması sağlanır.

3.2.5. Organik Madde Tipi

Kaynak kayadan türeyen hidrokarbonların petrol yada gaz özelliğine sahip olması, ortamdaki kerojenin türüyle ilişkilidir. Kerojen tipi ise çökelen organik maddenin kimyasal bileşimine göre belirlenir. Araştırmacılar kerojen tiplerini üç gruba ayırmışlardır (Tissot ve Welte, 1984; Jacobson, 1991; Korkmaz,1990).

Tip I kerojen: Bu tip kerojenlerde H/C oranı yüksek O/C oranı düşüktür. Göl ve denizel ortamlarda algal lipidler veya mikrobiyal faaliyetler sonucu lipid oranı yükselen organik maddelere oluşmuşlardır. Yüksek petrol ve gaz türetme potansiyeline sahiptirler. Kerojen 550-600°C'de parçalandığında büyük bir bölümü petrol oluşturur.

Tip II kerojen: Tip I kerojene göre düşük H/C oranı ve daha fazla O/C oranına sahiptirler. Petrol ve gaz türetme Tip I den daha düşüktür. Denizel sedimanlarda gözlemlenen fitoplankton, zooplankton ve mikroorganizmalardan oluşan organik maddeler içerirler.

Tip III kerojen: Karasal kökenli yüksek bitkilerin oluşturduğu bu kerojen türü düşük H/C ve yüksek O/C oranları gösterirler. Petrol türetme potansiyelleri düşüktür, gaz türetme potansiyelleri ise yüksektir.

Araştırmacılar TOK ve Rock Eval analizlerinin verileri ile kerojen sınıfını belirlemek için farklı diyagramlar oluşturmuşlardır. Bu diyagramlar; Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından S₂-TOK, Mukhopadhyay vd. (1995) tarafından H_I-T_{max} ve Espitalie vd. (1977) tarafından H_I-O_I diyagramlarıdır.

Analizler sonucu elde edilen S₂ ve TOK verileri ile oluşturulan S₂-TOK diyagramında üç farklı kerojen tipi bulunmaktadır. Verilerin diyagrama düşürüldüklerinde eğim derecesi 7 olan doğrunun üstünde kalan değerler Tip I kerojeni, eğim derecesi 2 ile 7 olan doğrular arasına düşen değerler Tip II kerojeni, eğim derecesi 2 olan doğrunun altında kısımına düşen değerler ise Tip III kerojeni temsil eder. Aynı zamanda verilerin diyagram üzerinde

oluşturacağı regresyon çizgisinin eğim derecesi kaya içerisinde bulunan piroliz edilebilir karbon yüzdesini verir (Langford ve Blanc-Valleron, 1990).

Espitalie (1977) 'nin geliştirdiği Hİ-Oİ diyagramında kullanılan veriler organik madde miktarından ziyade kerojenin elemental içeriği ile ilişkilidir. Hİ ile H/C oranı ve Oİ ile O/C oranı arasındaki korelasyon ile Van Krevelen tarafından geliştirilen diyagram ile Hİ ve Oİ kullanılarak kerojen tipleri belirlenebilmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995).

Kerojenin tipini bulmak için kullanılabilir bir başka diyagram da Mukhopadhyay vd. (1995)'nin geliştirdiği Hİ-T_{max} diyagramıdır. T_{max}'ın göstermiş olduğu değerler hem kerojenin olgunlaşma parametreleri hem de kerojen tipine bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Hunt, 1995). Peters (1986) olgunlaşmamış örneklerin T_{max} değerleri içerdikleri organik maddenin tipine göre farklılık göstermekte olduğunu ancak aşırı olgun örneklerdeki bu farklılığın belirginliğini yitirdiği belirtmiştir.

3.2.6. Organik Madde Olgunluğu

Sedimanter bir alanda organik madde çökmeye başlaması ile ısı, basınç, gömülme ve zaman gibi faktörlerin etkisiyle fizikokimyasal değişikliğe uğrayarak hidrokarbon bileşiklerini oluşturur, bu süreç organik maddenin olgunluğu olarak tanımlanır (Tissot ve Welte, 1984).

Bu çalışmada Rock Eval VI cihazı ile yapılan analizden elde edilen T_{max} ve Üretim İndeksi (Üİ) verileri ile organik maddenin olgunluğu yorumlanmıştır.

T_{max} tablosundaki Tip III kerojen için verilen değerler neticesinde 435°C'nin altındaki değerler olgunlaşmamış, 435-465°C'nin arasındaki değerler olgunlaşmış, 465°C'nin üstünde kalan değerlerin ise aşırı olgunlaşmış kaynak kayayı gösterdiği söylenebilir.

Organik maddenin ısıl olgunluğu arttıkça üretim indeksi değerinin de artmakta olduğu buna dayanarak organik maddenin olgunluğunu belirleme parametresi olarak kullanılabilir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985). Üretim indeksi tablosunda da görüleceği üzere 0,1'in altındaki değerlerin olgunlaşmamış, 0,15-0,30 arasında bulunan değerlerin petrolün türeyebileceği kadar olgun, 0,3'ün üstündekilerin ise gaz üretebilecek kadar aşırı olgun organik materyali göstermektedir (Merrill, 1991).

3.2.7. Hidrokarbon Potansiyeli

Bir kaynak kayanın hidrokarbon potansiyeli, kayacın içinde önceden oluşup hapsolmuş serbest haldeki hidrokarbonların (S₁) ve piroliz ile kerojenin parçalanarak

oluşturduğu hidrokarbonların (S_2) toplamının ortaya koyduğu değerle temsil edilmektedir (Tissot ve Welte, 1984). Kaynak kayanın hidrokarbon potansiyeli, potansiyel ürün (PÜ) olarak ifade edilmekte ve birimi de mgHC/gkaya'dır. Potansiyel ürün parametresi piroliz analizinden elde edilen S_1 ve S_2 değerlerini toplanmasıyla elde edilir. Hidrokarbon potansiyelini yorumlamada Jakson vd. (1985) tarafından geliştirilen Hİ-TOK diyagramı ve Dembicki (2009) tarafından geliştirilen S_2 -TOK diyagramından da yararlanılabilmektedir.

Potansiyel Ürün değerleri 2 mgHC/gkaya'nın altında ise fakir, 2-6 mgHC/gkaya ise makul, 6 mgHC/gkaya ise çok zengin bir potansiyel gösteren kaynak kaya olarak kabul edilir (Tissot ve Welte, 1984; Merrill,1991).

3.2.2. Özüt Analizleri

Özütleme analizi, çözücü bileşikler kullanılarak örnek içerisindeki serbest haldeki hidrokarbonların çıkarılması ve bu hidrokarbonların gaz kromatografi cihazıyla test edilmesi amacı ile yapılır.

3.2.3. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Bu analiz ile örneklerin içerdikleri hidrokarbon bileşenlerinin grafik üzerindeki dağılımlarına, *n*-alkanların değerleri kullanılarak hesaplanan CPI indeksine, Pr/Ph oranına, izoprenoid/*n*-alkan oranlarına dayanarak organik materyalin kaynağı, tipi ve olgunluk derecesi hakkında yorum yapılabilmektedir.

3.2.3.1. *n*-Alkan Dağılımları

Gaz kromatogramlarında görülen sağa çarpık ünimodal tek ve yüksek karbon numaralı (C_{23} - C_{25}) *n*-alkanların dağılımı karasal yüksek bitki kökenli organik maddeyi, sola çarpık ünimodal çift ve düşük karbon numaralı *n*-alkanların varlığı denizel alg kökenli organik maddeyi gösterir. İki merkezli (bimodal) yüksek ve düşük *n*-alkanların varlığı ise karasal ve denizel kökenli organik maddelerin birlikte bulunduğu şeklinde yorumlanabilmektedir (Tissot ve Welte, 1984).

3.2.3.2. Pristan (Pr) / Fitan (Ph) Oranı

Grafikte ölçülen pristan (Pr) ve fitan (Ph) değerleri kullanılarak çökeltme ortamının redox koşulları belirlenebilmektedir (Didky vd.,1978). Her ikisi de fitil kökenli olmasına rağmen anoksik koşullar fitilin yan zincirini kopararak fitolü, sonrasında fitolün indirgenmesi ile fitana dönüşmesini, oksik koşullar ise fitolün pristana indirgenmesi ile sonuçlanmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Araştırmacılar Pr/Ph oranının 1'den az olması durumunda çökeltme ortamının anoksik olduğunu, 1'den fazla olması durumunda ise çökeltme ortamının oksik koşullarda olduğunu ifade etmiştir. Ancak Pr/Ph oranının 0.8 – 2.5 aralığında olması durumunda yardımcı başka veriler olmadan ortam yorumlamada kullanılmasının yanıltıcı olabileceği söylenmiş, bu sebepten dolayı paleoortam yorumlamasının bu değerler arasında olan veriler için önerilmemiştir.

3.2.3.3. CPI İndeksi

Gaz kromatogramlarında kaydedilen *n*-alkan değerleri kullanılarak hesaplanan CPI indeksi ile tek ve çift karbon numaralı *n*-alkanların birbirlerine göre baskınlıkları görülebilmekte ve organik maddenin tipi, olgunlaşma düzeyi hakkında yorum yapılabilmektedir. CPI indeksi 1'e yaklaştıkça olgunluk artmaktadır (Waples, 1985). Olgun olmayan örneklerde hesaplanan CPI indeksinin yüksek olması örneklerin karasal kökenli organik madde girdisini işaret eder (Tran ve Philippe, 1993; Kara Gülbay, 2004). Farklı araştırmacılar tarafında geliştirilen CPI indeksi formülleri bulunmaktadır. Bu çalışma Bray ve Evans (1961) tarafında geliştirilen formül kullanılarak yorumlama yapılmıştır.

$$CPI = \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right] / 2 \text{ (Bray ve Evans, 1961)}$$

3.2.3.4. TAR_{HC}, ACL, P_{aq}, P_{wax}, C₂₃/C₂₅, C₂₃/C₂₉ *n*-alkan Oranları

TAR_{HC} (Terrigenous/Aquatic Ratio) oranı karasal organik maddelerden türeyen *n*-alkanların, sucul alglerden türeyen *n*-alkanlara oranını vermektedir (Cranwell vd., 1987; Goossens vd., 1989; Meyers ve Ishiwatari, 1993; Hoş Çebi, 2016).

$$TAR_{HC} = \left[\frac{C_{27}+C_{29}+C_{31}}{C_{15}+C_{17}+C_{19}} \right] / (\text{Bourbonniere ve Meyers, 1996})$$

ACL (*n*-alkan average chain lenght; ortalama zincir uzunluktaki *n*-alkanlar) oranı organik maddeden oluşan turbaların oluşumu sırasındaki paleoiklim şartlarını yorumlamada kullanılır (Yamamoto vd., 2010; Zhou vd., 2010 Hoş Çebi, 2016). ACL oranının yüksek oluşu damarlı bitki girdisinin baskın, kuru soğuk iklim şartlarının hakim olduğunu işaret eder.

$$ACL = \left[\frac{\sum(n \cdot C_n)}{\sum C_n (23 \leq n \leq 33)} \right] / (\text{Yamamoto vd., 2010 Zhou vd., 2010})$$

P_{aq} oranı sualtı veya sucul bitkilerin karasal ve su yüzeyine çıkmış bitki girdisine oranını tahmin edilebilmek için kullanılmaktadır. $P_{aq} < 0.1$ olması karasal bitki girdisini, 0.1-0.4 arasındaki değerler su yüzeyindeki bitki girdisini, 0.4-1 arasındaki değerler ise su altı/ yüzücü bitki girdisini işaret eder (Ficken vd., 2000; Hoş Çebi, 2016).

$$P_{aq} = \left[\frac{C_{23}+C_{25}}{C_{23}+C_{25}+C_{29}+C_{31}} \right] / (\text{Ficken vd, 2000})$$

P_{wax} oranı su yüzeyine çıkmış ve karasal bitkilerde, turbalardaki mumsu hidrokarbonların turbanın toplam hidrokarbonuna oranını göstermektedir. $P_{wax} > 0.7$ olması damarlı bitki girdisinin varlığını ve kuru iklim şartlarını işaret eder. $P_{wax} < 0.7$ olan değerler ise nemli bir iklimin varlığını ifade eder (Zheng vd., 2007; Hoş Çebi, 2016).

$$P_{aq} = \left[\frac{C_{27}+C_{29}+C_{31}}{C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}} \right] / (\text{Ficken vd., 2000})$$

C_{23}/C_{25} *n*-alkan oranı, az nemli ve yüksek alanlarda yetişen bataklık yosun türlerinin, çukur alanlarda yetişenlere oranını göstermektedir (Bingham vd., 2010; Hoş Çebi, 2016). C_{23}/C_{29} *n*-alkan oranı ise sucul karakterdeki bitki girdisinin damarlı bitki girdisine oranını vermektedir.

3.2.5. Himmetoğlu Sahasındaki Linyitlerin Organik Jeokimyasal Özellikleri

3.2.5.1. Piroliz (Rock-Eval)/Tok Analizleri

Himmetoğlu (Bolu) sahasından 21 adet örnek alınmış ve bu örnekler üzerinde TOK/Piroliz analizleri TPAO organik jeokimya laboratuvarlarında yapılmıştır (Tablo 18).



Tablo 18. Himmetoğlu linyitlerine ait piroliz/TOK analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler

Örnek No	Litoloji	TOK (%)	S ₁ (mgHC/g kaya)	S ₂ (mgHC/g kaya)	S ₃ (mgHC/g kaya)	Tmax (°C)	Hİ (mgHC/g TOK)	Oİ (mgCO ₂ /g TOK)	PÜ (S ₁ +S ₂)	Üİ (S ₁ /S ₁ +S ₂)	S ₂ /S ₃	S ₁ /TOK	KK (%)	PK (%)
GH-15	Killi kömür	38.33	0.56	59.59	34.59	427	155	90	60.15	0.01	1.72	0.01	33.33	4.99
GH-12	Kömür	55.59	2.29	346.1	16.73	440	623	30	348.39	0.01	20.69	0.04	26.67	28.91
GH-10	Kömür	46.23	0.55	62.47	33.93	427	135	73	63.02	0.01	1.84	0.01	40.99	5.23
GH-9	Kömür	40.33	1.04	117.92	25.21	438	292	63	118.96	0.01	4.68	0.02	30.45	9.87
HK-17	Kömür	42.64	0.31	39.18	30.93	434	92	73	39.49	0.01	1.27	0.01	39.36	3.27
HK-16	Kömür	46.58	0.41	47.24	38.13	427	101	82	47.65	0.01	1.24	0.01	42.62	3.95
HK-15	Kömür	44.37	0.38	40.93	36.27	429	92	82	41.31	0.01	1.13	0.01	40.94	3.42
HK-14	Kömür	44.86	0.35	35.08	38.99	425	78	87	35.43	0.01	0.9	0.01	41.91	2.94
HK-13	Kömür	48.07	0.58	51.97	35.28	430	108	73	52.55	0.01	1.47	0.01	43.7	4.36
HK-12	Kömür	48.46	0.51	47.98	38.38	428	99	79	48.49	0.01	1.25	0.01	44.43	4.02
HK-11	Kömür	46.23	0.32	40.72	37	428	88	80	41.04	0.01	1.1	0.01	42.82	3.4
HK-10	Killi kömür	31.9	0.34	36.47	22.45	434	114	70	36.81	0.01	1.62	0.01	28.84	3.05
HK-9	Kömür	49	0.42	32.66	40.24	426	67	82	33.08	0.01	0.81	0.01	46.25	2.74
HK-8	Kömür	41.98	0.36	33.18	34.71	430	79	83	33.54	0.01	0.95	0.01	39.19	2.78
HK-7	Kömür	45.7	0.42	34.57	39.41	423	76	86	34.99	0.01	0.88	0.01	42.79	2.9
HK-6	Kömür	45.13	0.35	28.46	43.29	429	63	96	28.81	0.01	0.66	0.01	42.73	2.39
HK-5	Kömür	46.61	0.42	37.96	40.49	427	81	87	38.38	0.01	0.94	0.01	43.42	3.18
HK-4	Kömür	47.05	0.46	38	41.68	424	81	89	38.46	0.01	0.91	0.01	43.85	3.19
HK-3	Kömür	44.81	0.43	30.54	35.86	429	68	80	30.97	0.01	0.85	0.01	42.23	2.57
HK-2	Killi kömür	17.42	1.2	44.43	10.26	426	255	59	45.63	0.02	4.33	0.06	13.63	3.78
HK-1	Kömür	40.85	0.86	24.7	38.83	408	60	95	25.56	0.03	0.64	0.02	38.72	2.12
Ortalama		43.44	0.6	58.58	33.94	429	134	78	59.18	0.01	2.37	0.01	38.81	4.62

3.2.5.1.1. Organik Madde Miktarı

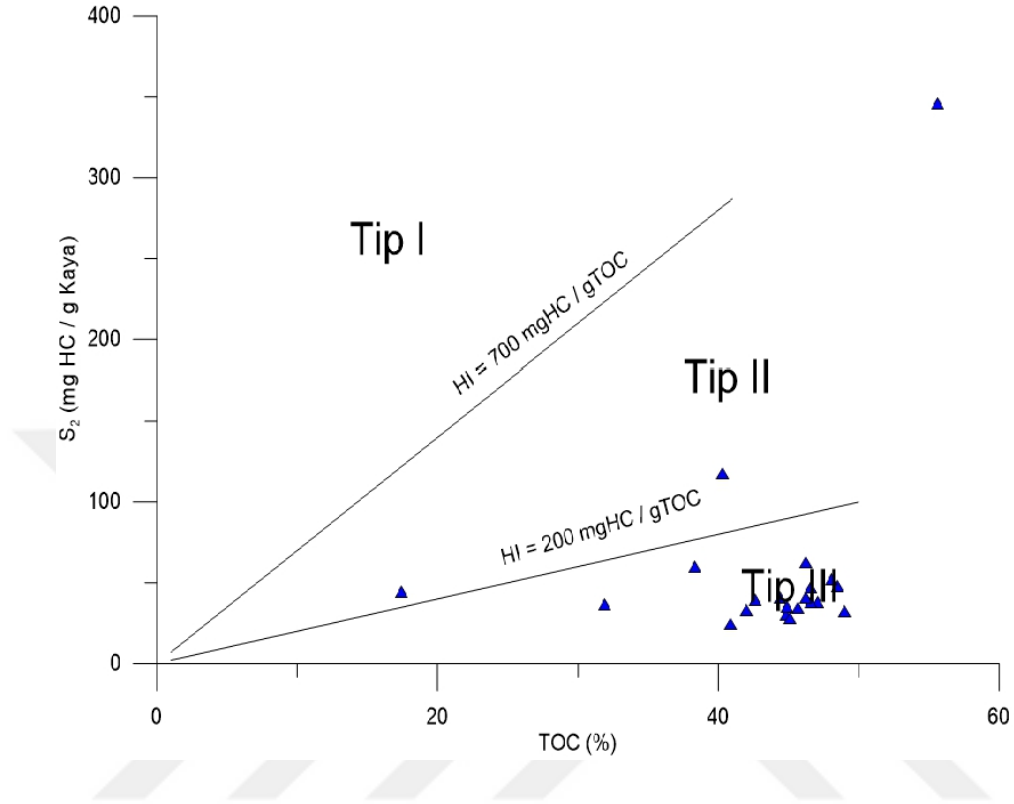
Himmetoğlu kömür ve killi-kömür örneklerinin TOK değerleri %17.42-%55.59 arasında değişmektedir (Tablo 18). Ortalama Tok değeri ise %43.44 olduğu hesaplanmıştır. Bu TOK değerleri, Himmetoğlu kömürlü istifinin çökeldiği bataklık ortamına belli zamanlarda yüksek oranda kırıntılıların (kil) girdiğini ve bu dönemlerde killi kömürlerin yada kiltaşlarının oluştuğunu göstermektedir. Kırıntı girdisinin nispeten düşük olduğu dönemlerde ise kömürler oluşmuştur.

3.2.5.1.2. Organik Madde Tipi

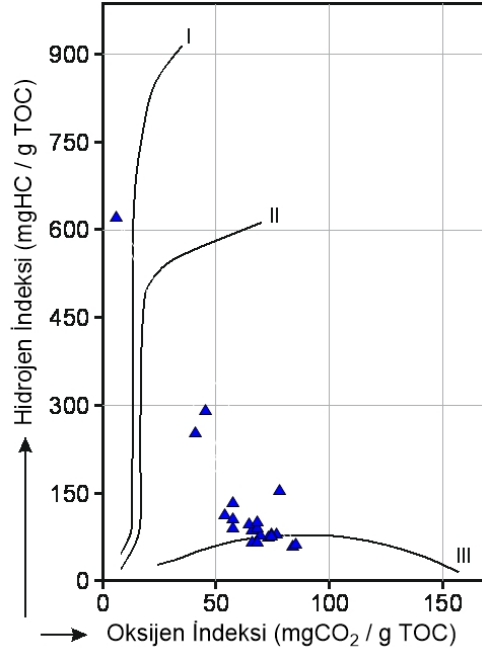
Himmetoğlu kömür ve killi kömür örnekleri bir örnek hariç orta ve düşük hidrojen indeksi (60-292 mgHC/gTOK) ve oldukça yüksek oksijen indeksi (30-96 mgCO₂/gTOK) değerleri ile karakteristiktir. S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramında Himmetoğlu kömür ve killi kömür örnekleri büyük oranda Tip III alanında yer alırken 3 örnekte Tip II alanında yer almıştır (şekil 10). Hİ-Oİ kerojen sınıflama diyagramında ise çok yüksek Hİ değeri ile 1 örnek (623 mg HC/gTOK) Tip I, diğer örnekler baskın olarak Tip II daha az oranda Tip III alanında yer almaktadır (şekil 11). Hİ-T_{max} diyagramında 1 örnek yüksek Hİ indeksi değerleri ile Tip I, diğer örnekler ise baskın olarak Tip III az oranda Tip II kerojen alanında yer almaktadır (şekil 12). Genel olarak değerlendirildiğinde killi kömür ve kömür örnekleri baskın olarak Tip III ve Tip II kerojenden oluşmakta ve sadece 1 örnek Tip I kerojen içermektedir. %55.59 TOK içeriğine sahip GH-12 nolu kömür örneği çok yüksek Hİ değerleri (623 mgHC/gTOK) ile diğerlerinden oldukça farklıdır. Bu yüksek hidrojen indeksi değerleri ve Tip I kerojen özelliği bu seviyedeki kömürlerin Sapropelik özellikte olduğunu göstermektedir. Bitümlü şeyllerin üzerinde yer alan ve GH-12 nolu örneğin alındığı kömür seviyesinin göl ortamında Sapropelik karakterde oluştuğu düşünölmektedir. Kömür ve killi kömür örnekleri baskın olarak Tip II- Tip III kerojen içermekte olup bu durum, bataklık ortamında önemli oranda algal organik madde ya da karasal organik maddelerin lipidce yüksek spor, polen, yaprak ve gövde kütiküllerinden oluşan organik madde ve karasal organik madde girdisinin sonucu olarak ortaya çıkmıştır.

Himmetoğlu killi kömür ve kömür örneklerinin S₂/S₃ oranları 20.69-0.64 aralığında değişmekte olup Clementz vd (1979) sınıflamasına göre 1 örnek 5'ten çok daha büyük S₂/S₃ oranı ile Tip I ya da Tip II kerojen (petrol türetme potansiyeline sahip), 2 örnek 2.5-5.0 aralığında yer alan S₂/S₃ değerleri ile Tip III kerojen (gaz/petrol türetme potansiyeline sahip),

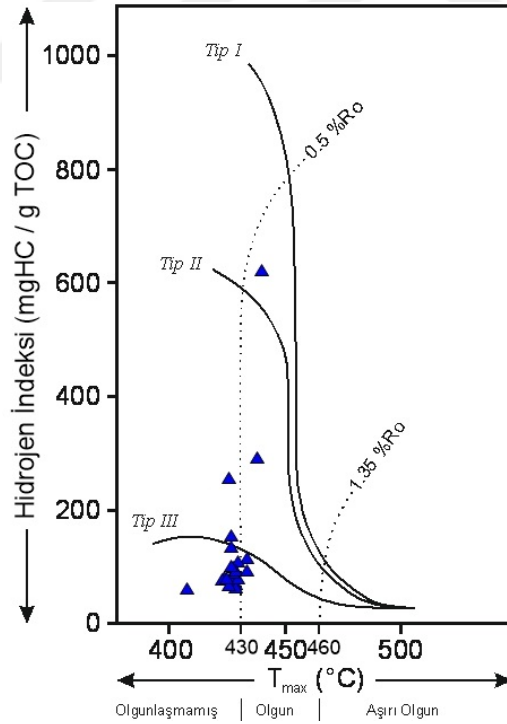
diğer örnekler 0.0-2.5 aralığında yer alan S_2/S_3 oranı ile Tip III kerojen (gaz üretme potansiyeline sahip) içeriğine sahiptirler.



Şekil 10. Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından oluşturulmuş diyagram üzerindeki çalışma alanına ait örneklerin görünümü



Şekil 11. Espitalie vd. (1977) tarafından oluşturulan HI - OI diyagramında Himmetoğlu kömür örneklerinin yeri (değiştirilerek kullanılmıştır)



Şekil 12. Himmetoğlu linyit örneklerinin Mukhopadhyay (1995) tarafından geliştirilen HI - Tmax diyagramı üzerindeki yeri

3.2.5.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Himmetoğlu killi kömür ve kömür rneklerinin T_{max} verileri 424-440°C aralığında değişmekte olup 1 örnek çok düşük T_{max} (408) değerine sahiptir ve istifin tabanında yer almasına rağmen diğer rnelere göre çok düşük T_{max} değerine sahip olması yanıtıcı bir sonuç olduğunu göstermektedir, bundan dolayı yorumlamalara katılmamıştır. T_{max} ortalama değerini 429°C olarak hesaplanmıştır. Kömür ve killi kömür örneklerinin bazılarının Tip II bazılarının da Tip III kerojen içermesi dikkate alındığında Espilatie vd. (1985)'in sınıflamasına göre olgunlaşmamış- erken olgun özellik ortaya çıkmaktadır.

Üretim İndeksi (İ) değerleri 0.01 ile 0.03 arasında değişmekte olup Merrill (1991) sınıflamasına göre Himmetoğlu kömür ve killi kömür örnekleri olgunlaşmamış özelliğe sahiptir.

3.2.5.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli

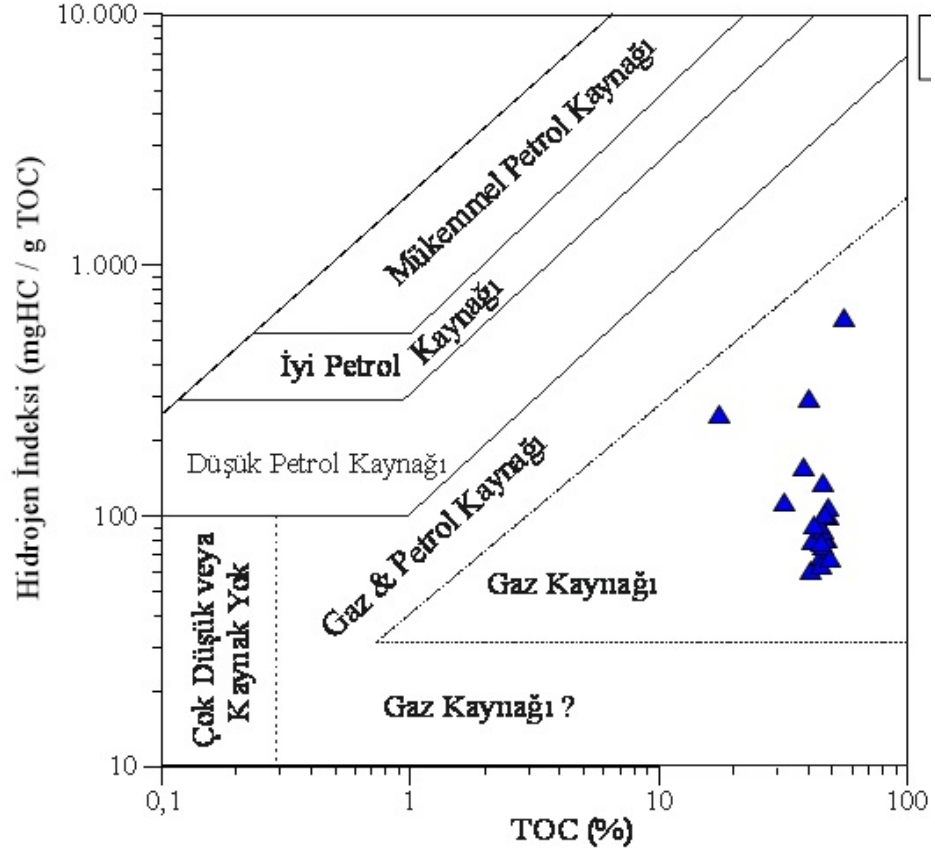
Himmetoğlu alışma sahasından alınan örneklerin Potansiyel rn (P) verileri 25.56-348.39 mgHC/gkaya aralığında değişmektedir. P değerinin ortalaması 59.18 mgHC/gkaya olarak bulunmuştur. Merrill (1991) sınıflamasına göre bu değer 6 mgHC/gkaya'dan yüksek olduğu için iyi hidrokarbon potansiyelini göstermektedir.

Himmetoğlu killi kömür ve kömür rnekleri Jackson vd. (1985)'nin geliştirdiği Hİ-TOK diyagramına yerleştirildiğinde tüm örneklerin gaz kaynağı alanına düştüğü görülmüştür (şekil 13). Dembicki (2009)'un oluşturduğu S₂-TOK diyagramına Himmetoğlu rneklerinin baskın olarak kömür özelliğine sahip olduğu görülmektedir (şekil 14).

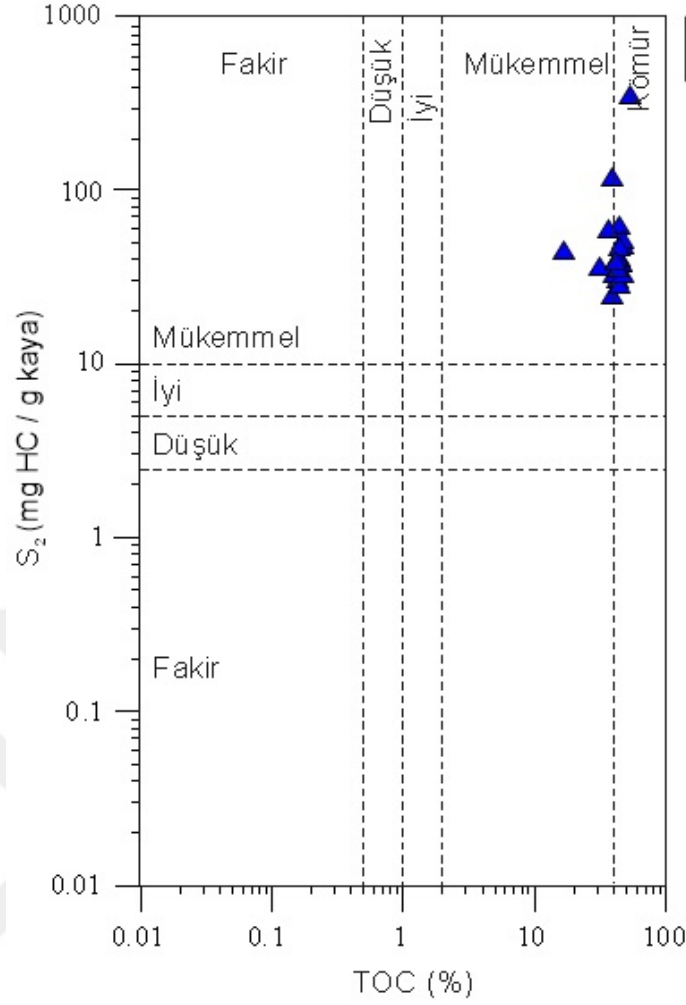
Himmetoğlu kömür ve killi kömür rneklerinin Hidrojen İndeksi (Hİ) değerleri 60-623 mgHC/gTOK kaya aralığında değişmekte ve ortalama Hİ değerini 134 mgHC/gTOK kaya'dır. Merrill (1991) sınıflamasına göre 1 örnek 300 mgHC/gTOK daha yüksek Hİ değeriiyle petrol potansiyeli, 3 örnek 150-300 mgHC/gTOK aralığındaki Hİ değeriiyle petrol-gaz ve 17 örnekte 150 mgHC/gTOK'dan kk Hİ değeriiyle sadece gaz potansiyeli taşımaktadır. Oksijen İndeksi (Oİ) verilerinin 30-96 mgCO₂/gTOK kaya aralığında değiştiği ve ortalama değerinin 78 mgCO₂/gTOK olduğu hesaplanmıştır. Sadece 1 rnek 40 tan daha düşük Oİ değerini ve yüksek Hİ değerine sahip olup Merrill (1991) sınıflamasına göre petrol türetme potansiyeline sahip olgunlaşmamış olarak yorumlanabilir. Diğer rneklerin Oİ değerleri 40 tan yüksek olup düşük Hİ değerlerine sahiptirler Merrill (1991) sınıflamasına göre bu örneklerin gaz türetme potansiyeline sahip olduğu ve olgunlaşmadığı söylenbilir.

Himmetoğlu kömür ve killi kömür rneklerinin S_2/S_3 oranları genellikle düşük olup 5'ten büyük S_2/S_3 oranı ile 1 örnek petrol potansiyeli, 3 ve 5 aralığında yer alan 2 örnek gaz ve petrol potansiyeli, S_2/S_3 değeri 0 ile 3 arasında olan diğer örnekler de gaz potansiyeline sahiptirler (Peters vd. 1986).

Genel olarak değerlendirildiğinde Himmetoğlu kömürlü istifi az oranda petrol baskın olarak da gaz potansiyeli taşımaktadır.



şekil 13. Örneklerin Jakson vd. (1985) tarafından geliştirilen Hİ - TOK diyagram üzerindeki dağılımı



Şekil 14. Örneklerin Dembicki (2009) tarafından geliştirilen S₂ - TOK diyagramındaki dağılımı

3.2.5.2. Gaz Kromatografi (GC) Analizleri

Himmetoğlu linyitlerinden alınan GH-12, HK-4, HK-11, HK-16 örneklerine ait özütler üzerinde yapılmış olan gaz kromatografi (GC) analizleri ile gaz kromatogramları elde edilmiştir (Şekil 15, 17, 19, 21). GC verileri kullanılarak organik madde tipi organik madde olgunluğu çökel ortam koşulları ve çökel dönemine ait paleoiklim koşulları yorumlanmıştır. Gaz kromatogramlarından elde edilen parametreler Tablo 19 da verilmiştir.

Tablo 19. Örneklere ait verilerle hesaplanan paleoiklim yorumlamasında yararlanılan parametreler

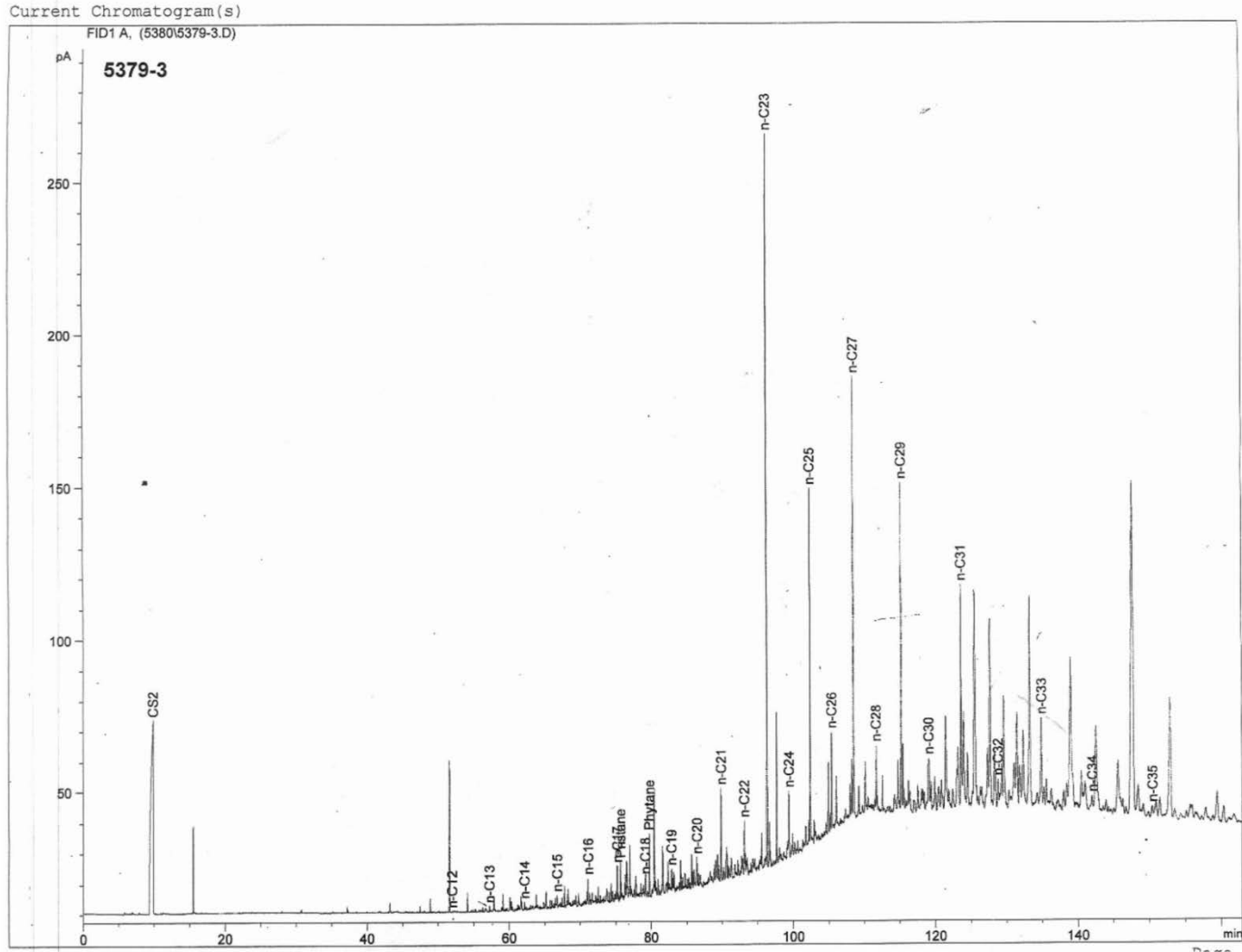
Örnek no	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	CPI	TAR	ACL	P _{aq}	P _{wax}	C ₂₃ /C ₂₅	C ₂₃ /C ₂₉
GH-12	0.58	1.17	3	5.70	15.58	91.49	0.68	0.47	2.1	2.3
HK-4	0.90	0.30	0.50	6.88	40.71	116.69	0.15	0.87	0.46	0.1
HK-11	0	-		6.98	49.25	110.74	0.19	0.83	0.7	0.28
HK-16				8.58	125.5		0.16	0.85	1.4	0.18

GH-12 örneğine ait Gaz Kromatogramında C₂₃'ün maksimum *n*-alkanı oluşturduğu ve yüksek karbon numaralı *n*-alkanların yüksek konsantrasyonlarda kaydedildiği unimodal sağa çarpık bir dağılım göstermektedir. GH-12 nolu örneğin piroliz verileri sonucunda çok yüksek Hİ değerine (623 mgHC/gTOK) sahip olduğu ve Tip I kerojen içerdiği belirlenmiştir. Buna göre GH-12 nolu örnek baskın olarak algal organik madde içermektedir. Gaz kromatogramında yüksek karbon numaralı *n*-alkanların baskın olması karasal organik maddeden ziyade gölsel ortamda yer alan algal organik madde içeriğiyle açıklanabilir. Yapılan araştırmalara göre gölsel ortamda bulunan bazı alg türleri yüksek karbon numaralı *n*-alkanları sonuçlamakta ve karasal organik maddeye benzer bir *n*-alkan dağılımı göstermektedir (Gelpi et al., 1970; Moldowan et al., 1985; Peters et al., 2005; Riboulleau et al., 2007; Wang et al., 2011). Buna bağlı olarak örneğin TAR_{HC} değeri 15.58 olarak yüksek değerde hesaplanmış olup bu değer karasal organik maddeden ziyade gölsel alglerle ilişkilidir. (Şekil 15, 16). Karbon tercih indeksi (CPI) 5.70 olarak hesaplanmıştır. CPI değerinin 1'den büyük olması tek karbon numaralı *n*-alkanları çift numaralılara göre çok baskın olduğunu göstermektedir. 1'den oldukça yüksek olan bu CPI değeri kömür örneğinin düşük olgunluk düzeyini göstermektedir (Bray ve Evans, 1961). Ayrıca gaz kromatogramında biyomarker bölgesindeki yüksek pik konsantrasyonu kömür örneğinin olgunlaşmamış olduğu yorumunu desteklemektedir. Pr/Ph değeri 0.58 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın 1 den düşük olmasına dayanarak çökelme sürecinin anoksik koşullar altında gerçekleştiğini söyleyebiliriz. P_{aq} değeri 0.68 olarak hesaplanmıştır. GH-12 örneğinin P_{aq} değerinin 0.4-1 aralığında oluşu su altı / yüzücü bitki girdisini göstermektedir. Bu değere bakılarak su seviyesinin yüksek olduğunu, yağışlı ve nemli bir iklimin olduğunu söyleyebiliriz. P_{wax} değeri 0.47 olarak hesaplanmıştır. P_{wax} <0.7 olmasına dayanarak nemli ve ılıman bir iklime sahip olduğunu söyleyebiliriz. C₂₃/C₂₉ oranı 2.3 hesaplanmıştır. Bu oran incelendiğinde sucul bitki girdisinin damarlı bitki

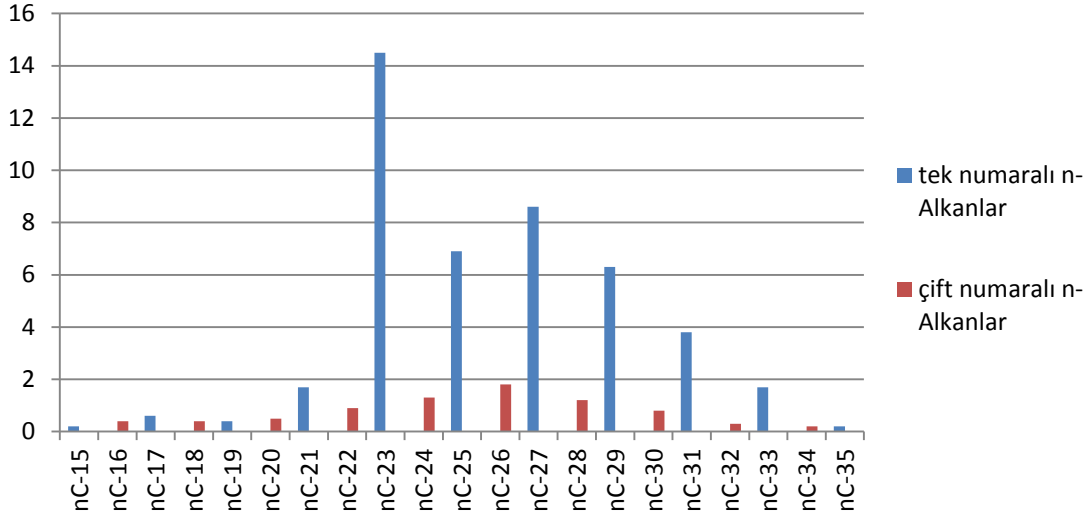
girdisinden daha fazla olduğu gör÷lmektedir. GH-12 örneği için tüm veriler birlikte incelendiğinde genel olarak nemli iklimin hakim olduğunu söyleyebiliriz. (Tablo 19, 20).

Tablo 20. GH-12 örneğinin gaz kromatogramından elde edilen *n*-alkan ve izoprenoid değerleri

<i>n</i> -alkan pik yükseklikleri			İzoprenoid değerleri
nC ₁₅ - 0,2 cm	nC ₂₂ - 0,9 cm	nC ₂₉ - 6,3 cm	Pr - 0,7
nC ₁₆ - 0,4 cm	nC ₂₃ - 14,5 cm	nC ₃₀ - 0,8 cm	Ph - 1,2
nC ₁₇ - 0,6 cm	nC ₂₄ - 1,3 cm	nC ₃₁ - 3,8 cm	
nC ₁₈ - 0,4 cm	nC ₂₅ - 6,9 cm	nC ₃₂ - 0,3 cm	
nC ₁₉ - 0,4 cm	nC ₂₆ - 1,8 cm	nC ₃₃ - 1,7 cm	
nC ₂₀ - 0,5 cm	nC ₂₇ - 8,6 cm	nC ₃₄ - 0,2 cm	
nC ₂₁ - 1,7 cm	nC ₂₈ - 1,2 cm		



Şekil 15. GH-12 örneğine ait gaz kromatogramı

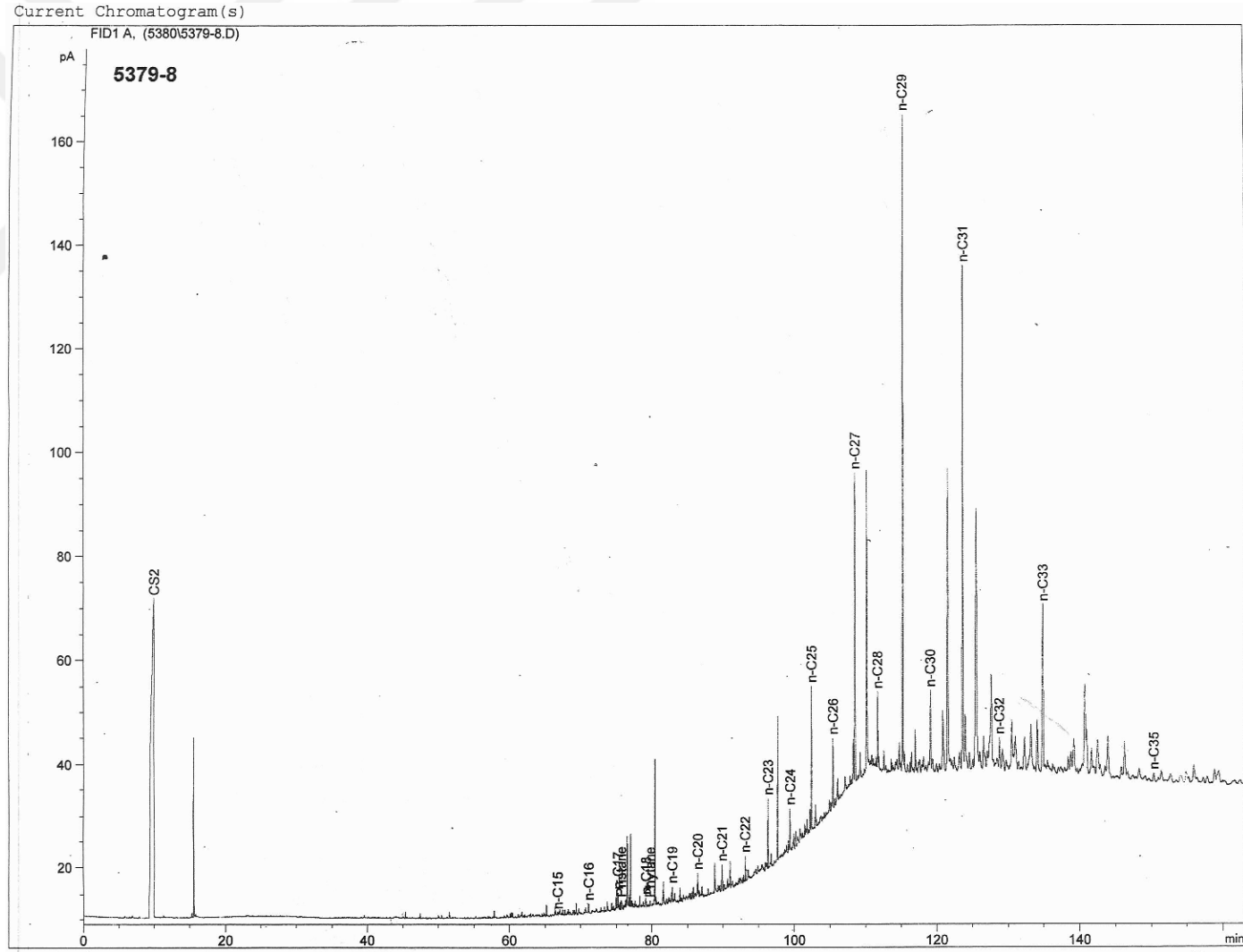


Şekil 16. GH-12 örneğinin GC analizi ile elde edilen verilerle hazırlanmış *n*-alkan frekans diyagramı

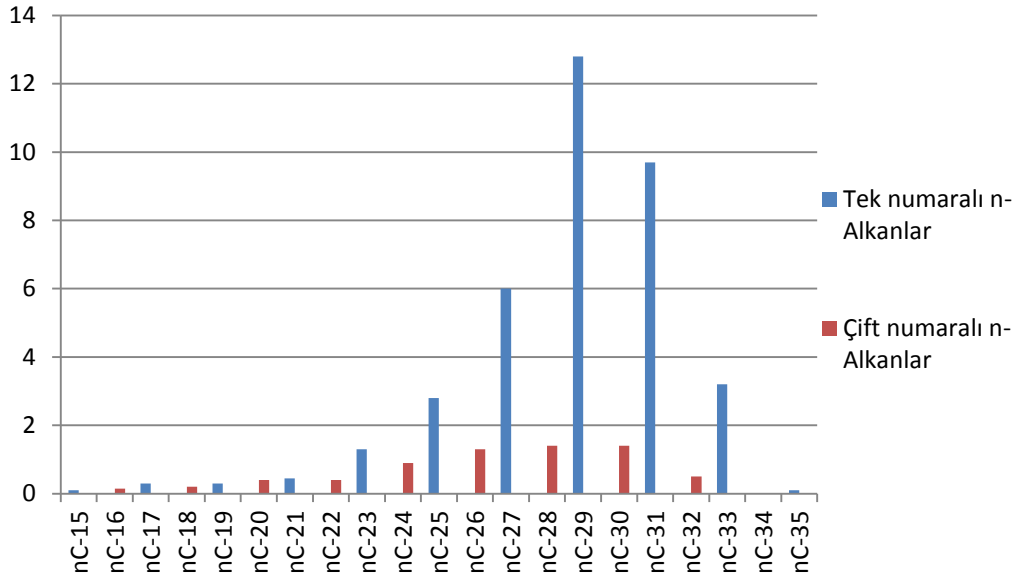
HK-4 kömür örneğinin gaz kromatogramında *n*-alkanlar C₁₅-C₃₅ aralığında kaydedilmiştir (Şekil 17, 18). Örneğinin gaz kromatogramında yüksek karbon numaralı *n*-alkanların hakim pikleri oluşturduğu unimodal sağa çarpık bir dağılım görülmektedir. Maksimum *n*-alkan pikini C₂₉ oluşturmakta ve tek numaralı *n*-alkanların çift numaralılara göre oldukça yüksek baskınlığa sahip oldukları görülmektedir. CPI değeri tek baskınlığını yansıtmakta olup 6.88 olarak hesaplanmıştır. Bu CPI değerine dayanarak kömür örneğinin organik madde içeriğinin baskın olarak karasal kökenli yüksek bitkilerden oluştuğunu söyleyebiliriz. Ayrıca 1'den çok yüksek olarak hesaplanan bu CPI değeri kömür örneğinin olgunlaşmamış özelliğini göstermektedir. Gaz kromatogramında biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu örneğin olgunlaşmadığını göstermektedir. Pr/Ph oranının 1'in altında oluşu kömür örneğinin anoksik bir ortamda çökeldiğine işaret etmektedir (Tablo 22). TAR_{HC} oranı 40.71 olarak hesaplanmıştır. Bu oran yüksek karbon numaralı *n*-alkanların hakim olduğu karasal organik maddenin varlığını göstermektedir. P_{aq} oranı 0.15 olarak hesaplanmıştır. P_{aq} oranının 0.1-0.4 arasında bir değere sahip olması su yüzeyine çıkmış bitkilerin varlığını, nemli ve yağışlı iklimi göstermektedir. P_{wax} değeri 0.87 olarak hesaplanmıştır. P_{wax}>0.7 olması soğuk-kuru ikliminin göstergesidir. ACL'nin yüksek oluşu damarlı bitki girdisini, kuru ve soğuk kış ikliminin varlığını göstermektedir. HK-4 örneğine ait verilerin tamamı göz önüne alındığında, karasal bitki girdisinin hakim olduğu kuru ve soğuk kış ikliminin varlığını göstermektedir (Tablo 19, 21).

Tablo 21. HK-4 örneğine ait gaz kromatogramından ölçülen *n*-alkan ve izoprenoid değerleri

<i>n</i>-Alkan değerleri			İzoprenoid değerleri
nC ₁₅ - 0,1 cm	nC ₂₂ - 0,4 cm	nC ₂₉ - 12,8 cm	Pr - 0,1
nC ₁₆ - 0,15 cm	nC ₂₃ - 1,3 cm	nC ₃₀ - 1,4 cm	Ph - 0,1
nC ₁₇ - 0,3 cm	nC ₂₄ - 0,9 cm	nC ₃₁ - 9,7 cm	
nC ₁₈ - 0,2 cm	nC ₂₅ - 2,8 cm	nC ₃₂ - 0,5 cm	
nC ₁₉ - 0,3 cm	nC ₂₆ - 1,3 cm	nC ₃₃ - 3,2 cm	
nC ₂₀ - 0,4 cm	nC ₂₇ - 6 cm	nC ₃₄ - ölçülmedi	
nC ₂₁ - 0,45 cm	nC ₂₈ - 1,4 cm	nC ₃₅ - 0,1 cm	



Şekil 17. HK-4 örneğine ait gaz kromatogramı

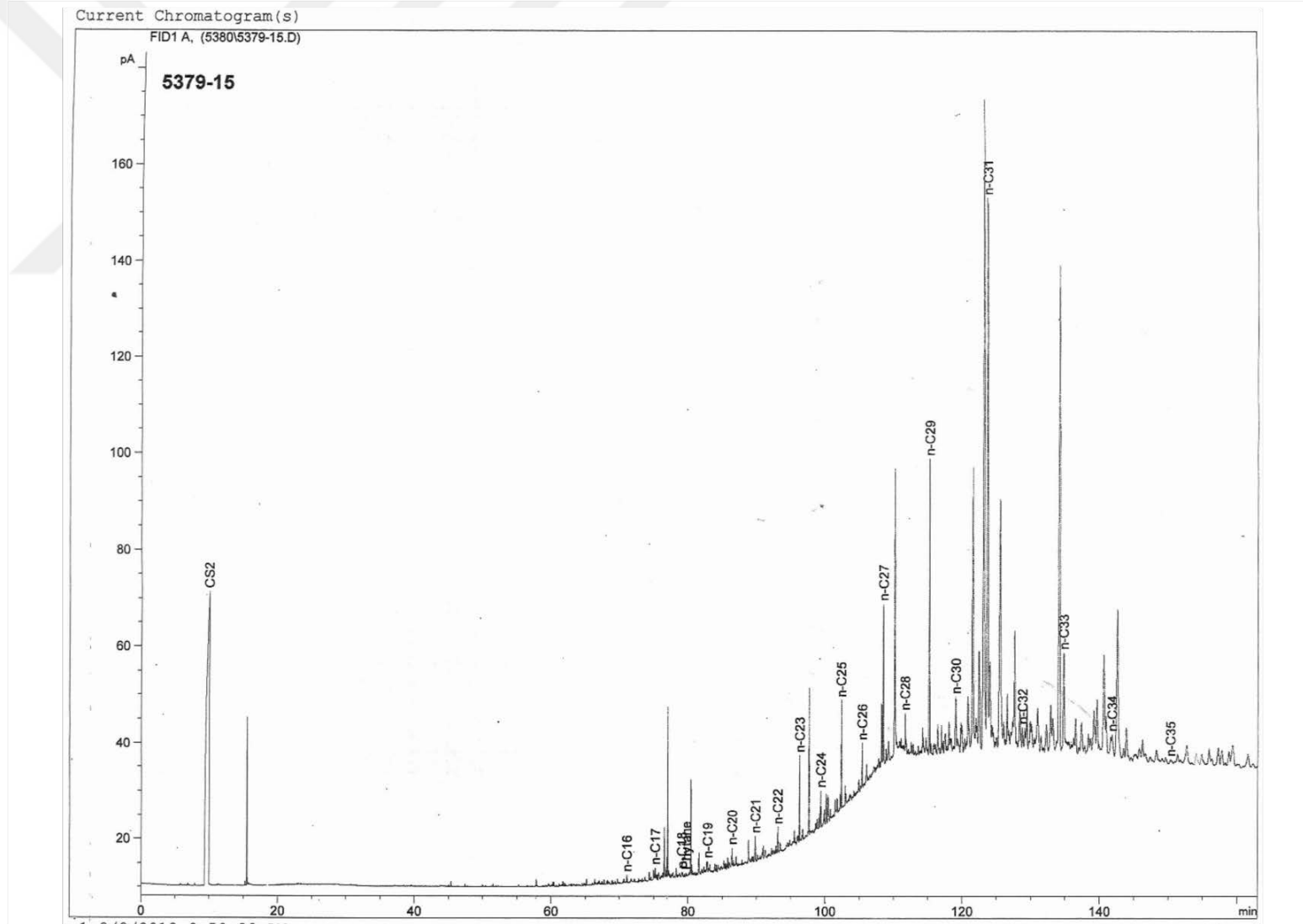


Şekil 18. HK-4 örneğinin GC analizi sonuçlarına dayanılarak hazırlanan *n*-Alkan frekans grafiği

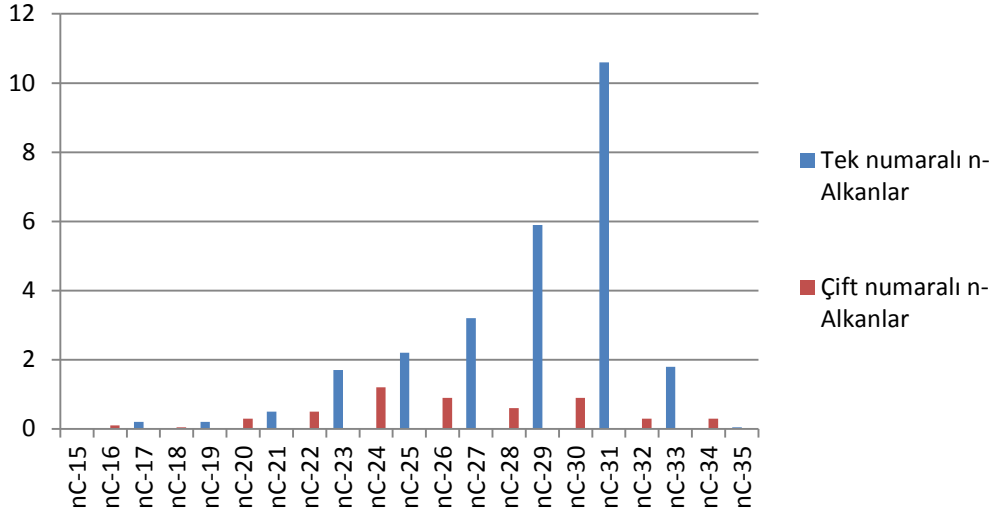
HK-11 örneğinin gaz kromatogramında *n*-alkanlar C₁₆-C₃₅ aralığında kaydedilmiştir. Kromatogramda C₃₁'in maksimum piki oluşturduğu ve yüksek karbon numaralı *n*-alkanların çok yüksek konsantrasyonlarda kaydedildiği sağa çarpık, unimodal bir *n*-alkan dağılımı gözlenmektedir (Şekil 19,20). Tek karbon numaralı *n*-alkanlar çift numaralılara göre çok baskın olup CPI değeri 6.98 olarak hesaplanmıştır (Tablo 19). Bu değer kömür örneğinin baskın olarak karasal bitki kökenli organik maddelerden oluştuğunu ve olgunlaşmamış karaktere sahip olduğunu göstermektedir. TAR_{HC} oranı 49.25 olarak hesaplanmıştır. Bu oran yüksek karbon numaralı *n*-alkanların hakim olduğu karasal organik maddenin varlığını göstermektedir. Kömür örneğinin gaz kromatogramında Pr kaydedilmemiş olup Ph düşük miktarlarda bulunmaktadır. Pr'nin yokluğu kömür örneğinin anoksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. Kömür örneğinin gaz kromatogramında biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu olgunlaşmamış özelliği desteklemektedir. P_{aq} oranı 0.19 olarak hesaplanmıştır. P_{aq} oranının 0.1-0.4 arasında bir değere sahip olması su yüzeyine çıkmış bitkilerin varlığını, nemli ve yağışlı iklimi göstermektedir. P_{wax} değeri 0.83 olarak hesaplanmıştır. P_{wax}>0.7 olması soğuk-kuru kış ikliminin göstergesidir. ACL'nin 110.74 gibi yüksek bir değer göstermesi damarlı bitki girdisini, kuru ve soğuk kış ikliminin varlığını göstermektedir. HK-11 örneğine ait veriler tamamı göz önüne alındığında, karasal bitki girdisinin hakim olduğu kuru ve soğuk kış ikliminin varlığını göstermektedir (Tablo19, 22).

Tablo 22. HK-11 örneğine ait *n*-alkan değerleri

<i>n</i> -alkan pik yükseklikleri			İzoprenoid değerleri
nC ₁₅ - ölçülmedi	nC ₂₂ - 0,5 cm	nC ₂₉ - 5,9 cm	Pr - ölçülmedi
nC ₁₆ - 0,1 cm	nC ₂₃ - 1,7 cm	nC ₃₀ - 0,9 cm	Ph - <0.05
nC ₁₇ - 0,2 cm	nC ₂₄ - 1,2 cm	nC ₃₁ - 10,6 cm	
nC ₁₈ - 0,05 cm	nC ₂₅ - 2,2 cm	nC ₃₂ - 0,3 cm	
nC ₁₉ - 0,2 cm	nC ₂₆ - 0,9 cm	nC ₃₃ - 1,8 cm	
nC ₂₀ - 0,3 cm	nC ₂₇ - 3,2 cm	nC ₃₄ - 0,3 cm	
nC ₂₁ - 0,5 cm	nC ₂₈ - 0,6 cm	nC ₃₅ - 0,05 cm	



Şekil 19. HK-11 örneğine ait gaz kromatogramı

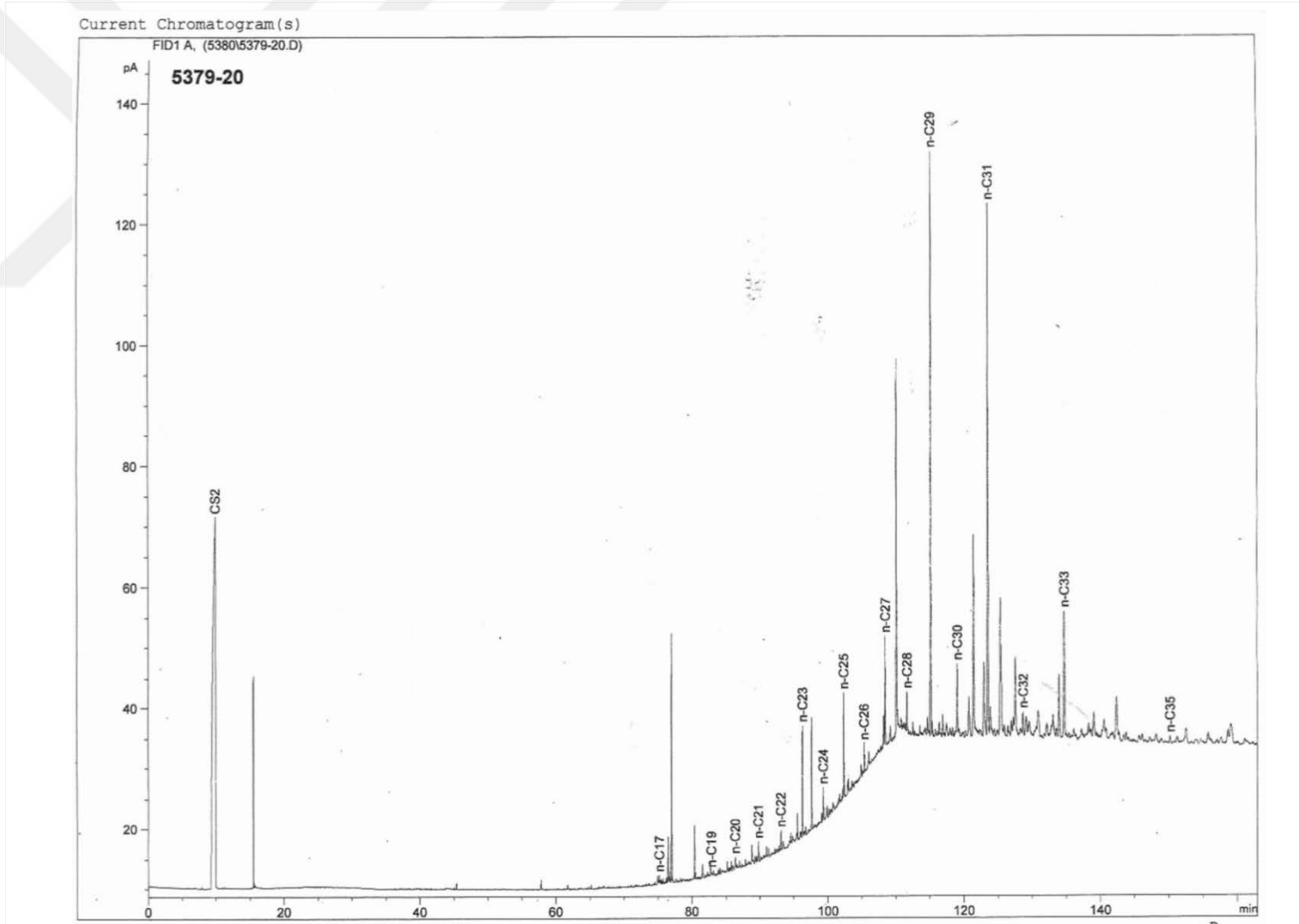


Şekil 20. HK-11 örneğinin GC analizi sonuçlarıyla hazırlanmış *n*-Alkan frekans grafiği

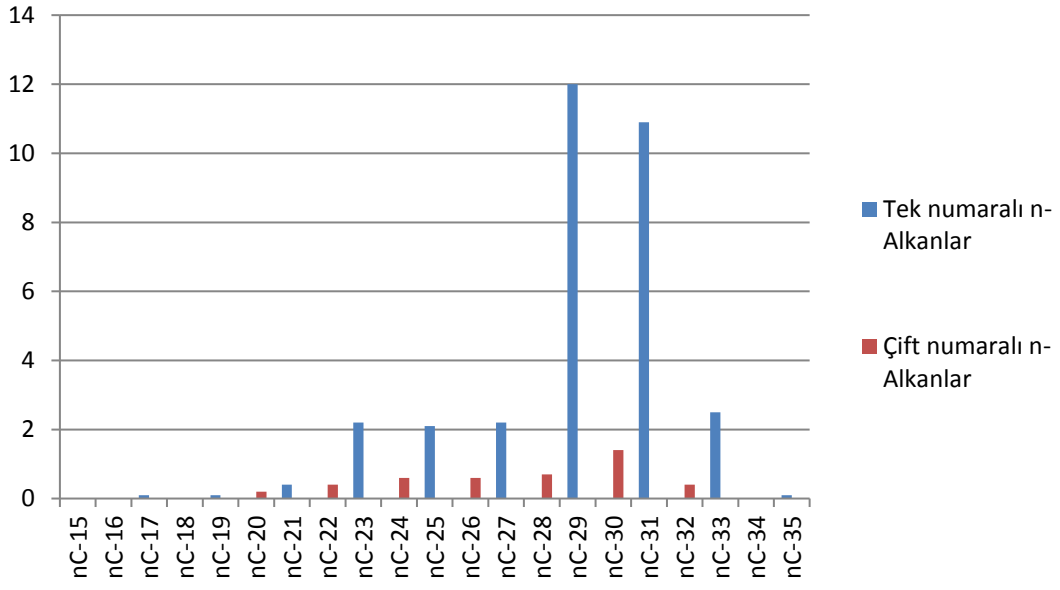
HK-16 nolu kömür örneğinin gaz kromatogramında *n*-alkanlar C₁₇/C₃₅ aralığında kaydedilmiştir. Maksimum *n*-alkan pikini C₃₁ oluşturmakta olup yüksek karbon numaralı *n*-alkanların yüksek konsantrasyonlarda kaydedildiği unimodal sağa çarpık bir *n*-alkan dağılımı göstermektedir (Şekil 21, 22), (Tablo 23). CPI değeri 8.58 olarak hesaplanmıştır. CPI değerinin 1'in üstünde oluşu tek numaralı *n*-alkanların çift numaralılara göre baskın olduğunu göstermektedir. Buna dayanarak organik maddenin karasal bitki kökenli ve olgunlaşmamış olduğunu söyleyebiliriz. Kömür örneğinin gaz kromatogramında pristan ve fitan pikleri kaydedilmediğinden dolayı redox koşulları yorumlanmamıştır. TAR_{HC} oranı 125.50 olarak hesaplanmıştır. Bu oran yüksek karbon numaralı *n*-alkanların hakim olduğu ve karasal organik maddenin varlığını göstermektedir. Gaz kromatogramında biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu kömür örneğinin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir. P_{aq} oranı 0.16 olarak hesaplanmıştır. P_{aq} oranının 0.1-0.4 arasında bir değere sahip olması su yüzeyine çıkmış bitkilerin varlığını, nemli ve yağışlı iklimi göstermektedir. P_{wax} değeri 0.85 olarak hesaplanmıştır. P_{wax}>0.7 olması soğuk-kuru kış ikliminin göstergesidir. HK-16 örneğine ait veriler tamamı göz önüne alındığında, karasal bitki girdisinin hakim olduğu kuru ve soğuk kış ikliminin varlığını göstermektedir (Tablo 19).

Tablo 23. HK-16 örneğine ait *n*-alkan değerleri

<i>n</i> -alkan pik yükseklikleri		
nC ₁₅ - ölçülmedi	nC ₂₂ - 0,4 cm	nC ₂₉ - 12 cm
nC ₁₆ - ölçülmedi	nC ₂₃ - 2,2 cm	nC ₃₀ - 1,4 cm
nC ₁₇ - 0,1 cm	nC ₂₄ - 0,6 cm	nC ₃₁ - 10,9 cm
nC ₁₈ - ölçülmedi	nC ₂₅ - 2,1 cm	nC ₃₂ - 0,4 cm
nC ₁₉ - 0,1 cm	nC ₂₆ - 0,6 cm	nC ₃₃ - 2,5 cm
nC ₂₀ - 0,2 cm	nC ₂₇ - 2,2 cm	nC ₃₄ - ölçülmedi
nC ₂₁ - 0,4 cm	nC ₂₈ - 0,7 cm	nC ₃₅ - 0,1 cm



Şekil 21. HK-16 örneğine ait gaz kromatogramı



Şekil 22. HK-16 örneğinin GC analiz verileriyle hazırlanmış *n*-Alkan frekans grafiği

4.TARTIŞMA

Bu çalışmada, Bolu-Himmetoğlu yöresinde yer alan Orta Miyosen yaşı istif içerisinde yer alan kömür ve killi kömürlerin organik madde miktarı, organik madde tipi, organik madde olgunluğu, hidrokarbon potansiyeli ve çökel ortam özellikleri ve iklim koşulları araştırılmıştır.

Yaklaşık 13 metre olarak ölçülen kömür istifi tabanda 8.5m ye kadar baskın olarak çok ince kil ara bantları içeren kömürlerden oluşmaktadır. 8.5 metre den sonra kömür seviyeleri, oldukça kalın bitümlü şeyl, kiltası ve marnlarla ardalanmalı olarak daha ince katmanlar halinde gözlenmektedir. Böyle bir istif, başlangıçta daha duraylı bataklık koşullarında uzun süreli bir turba oluşumunu yansıtırken istifin üstlerine doğru bataklık koşullarının uzun süre duraylı olmayıp zaman zaman derin sulu göl ortamına dönüştüğünü göstermektedir.

Yapılan çalışmada kömürlü istiften alınan örnekler analiz edilmiş ve elde edilen TOK miktarlarına göre 3 örneğin killi kömür özelliği taşıdığı diğer örneklerin kömür özelliği taşıdığını göstermektedir. Kömürlü istife ait killi kömür ve kömür örneklerinin baskın olarak Hİ değeriyle istifin tavanına yakın konumda yer alan GH-12 nolu örnek Tip I kerojen içermekte olup bu özelliğiyle Sapropelik kömür özelliği göstermektedir. T_{max} ve üretim indeksi değerlerine göre kömürlerin olgunlaşmamış karakterde oldukları belirlenmiştir. Kömür örneklerine ait gaz kromatogramlarından elde edilen CPI değerleri ve biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu kömürlerin olgunlaşmamış özellikte olduğunu desteklemektedir.

HK-4, HK-11, HK-16 nolu kömür örneklerinin gaz kromatogramlarında benzer şekilde yüksek ve tek karbon numaralı *n*-alkanların baskın olduğu (C_{29} ve C_{31} maksimum olduğu) unimodal sağa çarpık bir *n*-alkan dağılımı görülmektedir. Bu dağılım organik maddenin karasal bitki kökenli olduğunu göstermektedir. Bu 3 örneğe ait piroliz verileri örneklerin Tip III kerojen içerdğini göstermekte olup gaz kromatogramlarından elde edilen karasal organik madde yorumunu desteklemektedir. CPI değerleri sırasıyla 6.88, 6.98, 8.58 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin 1'üzerinde olması tek karbon numaralı *n*-alkanların baskın olduğunu desteklemekte ve olgunlaşmamış olduklarının göstermektedir. HK-4, HK-11 nolu örneğin gaz kromatogramlarından hesaplanan Pr/Ph oranının 1'in altında olması bu kömür örneklerinin anoksik koşullarda çökeldğini göstermektedir. Buna dayanarak çökelleme ortamındaki redox koşullarının anoksik olduğu ifade edilebilmektedir. GH-12 nolu örneğin gaz kromatogramında diğer örneklerden farklı olarak C_{23} *n*-alkan baskın bileşeni oluşturmaktadır. Piroliz verileri ile elde edilen sonuçlara göre diğer 3 örnek Tip III kerojen

içerirken GH-12 nolu örnek Tip I kerojen içermektedir ve bu durum bu örneğin derin sulu gölsel bir ortamda Sapropelik olarak oluştuğunu göstermektedir. Algal organik madde içermesine rağmen genellikle yüksek karbon numaralıların baskın olduğu bir *n*-alkan dağılımı gölsel alglerin yüksek karbon numaralı *n*-alkanların kaynağı olması ile ilişkilendirilebilir. 1'den düşük Pr/Ph oranı GH-12 nolu örneğin anoksik koşullar altında çökeldiğini göstermektedir.

Verilerine göre istifin ilk 8 metrelik kısmında yer alan HK-4, HK-11, HK-16 nolu kömür örnekleri benzerlik göstermekte olup karasal bitki girdisinin yüksek olduğu bir bataklık ortamında ve kuru-soğuk iklimin hakim olduğu iklim koşullarında çökelmişlerdir. İstifin üst kısımlarında yakın yer alan GH-12 nolu örneğin TAR, ACL, P_{aq}, P_{wax}, C₂₃/C₂₅, C₂₃/C₂₉ değerleri diğer 3 kömür örneğinden çok farklı olup elde edilen değerlere göre bu örnek yağışlı ve nemli bir iklimin hakim olduğu, sucul bitki girdisine sahip bir su seviyesinin yüksek olduğu bir çökel ortamında çökelmiştir.

Genel olarak değerlendirildiğinde istifin tabanından 8.5 metre'ye kadar olan bölümün duraylı ve devamlı bir bataklık ortamında, kuru ve soğuk iklim koşullarının hakim olduğu koşullarda karasal organik madde birikimini göstermektedir. 8.5 metreden sonra yer alan bitümlü şeyl, marn ve kireçtaşı seviyeleri bataklık ortamının derin göl ortamına dönüştüğünü göstermektedir. Bu seviyelerin üstünde gözlenen Hümik kömür seviyeleri bataklık ortamının kurduğunu göstermektedir. Ancak GH-12 nolu örneğin Sapropelik karaktere sahip olması Hümik kömür oluşumunun yanında derin sulu ortamda da Sapropelik kömürlerin de oluştuğunu göstermektedir. GH-12 nolu örneğin yağışlı ve nemli bir iklimde çökelmiş olduğu sonucu istifin üst seviyelerinde iklimin değiştiğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR

Bolu-Himmetoğlu yöresinde bulunan linyitler için yapılan çalışmada alınan 21 örneğin Piroliz/TOK analiz sonuçlarının üzerindeki jeokimyasal değerlendirilmesi ile varılan sonuçlar aşağıda belirtilmiştir.

- 1) Çalışma alanından alınan 21 örneğin toplam organik karbon (TOK) değerleri %17.42- %55.59 arasında değişmekte olup bu örnekleri 18 tanesi kömür 3 tanesi de killi kömür özelliğindedir.
- 2) Örneklere ait potansiyel ürün sonuçları hesaplandığında ortalamaları 59.18 mgHC/gkaya olarak bulunmuştur. Ortalama PÜ değerinin 6 mgHC/gkaya'nın üzerinde olması yüksek hidrokarbon potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir.
- 3) Kerojen tiplerinin belirlenmesinde yararlanılan Hİ-Oİ, Hİ-T_{max} ve S₂-TOK grafikleri incelendiğinde kerojen tipinin karasal bitki kökenli Tip III kerojen olduğu, daha az oranda Tip II kerojen ve 1 örneğinde Tip I kerojen içerdiiği belirlenmiştir. HK-4, HK-11, HK-16 örneklerinin Gaz Kromatogramı verilerine bakıldığında tek ve yüksek karbon numaralı *n*-alkanların baskın olduğunun görölmesi ve hesaplanan CPI indekslerinin 1'in üzerinde olması organik maddenin karasal kökenli Hümik kömür özelliğinde olduklarını göstermektedir.
- 4) GH-12 nolu örneğinin piroliz analizinde görülen yüksek Hİ (623 mgHC/gTOK) değerü Sapropelik kömür özelliğine sahip Tip I kerojen içerdiklerini göstermektedir. Gaz kromatogramında görülen tek ve yüksek karbon numaralı *n*-alkanların baskın olması karasal organik maddeden ziyade gölsel ortamda yer alan algal organik madde içeriğiyle açıklanmaktadır.
- 5) T_{max} değerlerinin 424-440°C arasında olması, Üretim İndeksi (Üİ) değerlerinin 0,1'den çok daha düşük olmaları, CPI indeksinin 1'in üzerinde oluşu ve biyomarker bölgesindeki *n*-alkan varlığı organik maddenin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir.
- 6) HK-4 ve HK-11, GH-12 kromatogramlarında kaydedilen pristan ve fitan değerlerinin birbirlerine göre oranlarına bakıldığında Pr/Ph oranlarının 1'in altında olması çökelleme koşullarının anoksik olduğunu göstermektedir.
- 7) HK-4, HK-11, HK-16, GH-12 örneklerinin CPI, TAR, ACL, P_{aq}, P_{wax}, C₂₃/C₂₅, C₂₃/C₂₉ değerleri incelendiğinde HK-4, HK-11, HK-16 örneklerinin karasal bitki kökenli

hümik kömürler olduğu, kuru ve soğuk bir iklimin varlığı belirlenmiştir. GH-12 örneğinin alındığı yerin çökeldiği dönemde yağışlı ve nemli bir iklimin hakim olduğu görülmektedir ve sucul bitki kökenli sapropelik özellikte oldukları belirlenmiştir.

- 8) Genel olarak İstifin alttan ilk 8.5 metrelik kısmının çökeldiği dönemde ortamın kuru ve soğuk olduğu, 8.5 metre'nin üstünde kalan kısımda ise kömür, bitümlü şeyl, marn ve kireçtaşı seviyelerinin aralanmalı şekilde görülmesi su seviyesinin değişken olduğunu zamanla derinleşip sığlaştığı göstermektedir.



6. KAYNAKLAR

- Besbelli, B., 1991. Adapazarı H25 b1,b4,c1 Paftalarının Jeolojisi Ve Petrol Olanakları. MTA
- Beseme, P., 1967. Kabalar Senklinalinin (Göynük-Bolu) Genel Ve Uygulamalı Jeolojik Etüdü. MTA, Rapor No:4629
- Bingham, E. M., McClymont, E. L., Valiranta, M., Manguoy, D., Roberts, Z., Chambers, F. M., Pancost, R. D. ve Evershed, R. P., 2010. Conservative Composition of *n*-alkane biomarkers in Sphagnum Species: Implications for Paleoclimate Reconstruction in Ombrotrophic Peat Bogs, Organic Geochemistry, 41, 214-220.
- Bordenave, M.L., Espitalie, J., Leplat, P., Ouidin, J.L. and Vandenbroucke, M., 1993. Screening Techniques for Source Rock Evaluation. In: Applied Petroleum Geochemistry (M.L. Bordenave, Eds.), Paris.
- Bray, E.E. ve Evans, E.D., 1961. Distribution of n-parafins as a Clue to Recognition of Source Beds. Geochemica et Cosmochemica Acta, 22, 2-15
- Clementz, D.M., Demasion G.J. and Daly, A.R., 1979. Well Site Geochemistry By Programed Pyrolysis. Proceedings of The 11th Annual Offshore Technology Conference, Houston, OTC 3410, 1, 465-470.
- Cranwell, P. A., Eglinton, G. ve Robinson, N., 1987. Lipid of Aquatic Organisms as Potential Contributors to Lacustrine Sediments-2, Organic Geochemistry, 11,2 513-527
- Çebi, F.H., 2016. Ekizköy (Muğla-Milas) Erken-Orta Miyosen Kömürlerinin Organik Jeokimyası ve Paleoiklim Şartları, Jeoloji Mühendisleri Dergisi, 40,2 209-226.
- Dembicki Jr. H., 2009. Three Common Source Rock Evaluation Errors Made by Geologists During prospect or Play Appraisals. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 93, 3, 341-356.
- Espitalie, J., Laporte, J., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P. and Paulet, J. 1977. Methode Rapide De Characterisation Des Roches Meres, De Leur Potentielpetrolier Et De Leur Degre D'evolution. Rev. Inst. Fr. Petr., 32, 23-45.
- Espitalie, J. Marquis, F. and Barsony, I. 1984. Geochemical Logging. In: Analytical Pyrolysis- Techniques and Applications, K.J. Voorhees Ed., Boston, Butterworh, 276-304.
- Eroksay, S. O., 1965. Paşalar Boğazı-Gölpazarı-Taraklı sahasının Jeolojisi: İst. Üniv. Fen. Fak. Tatbiki Jeoloji Kürsüsü Arşivi.
- Ficken, K. J., Li, B., Swain, D. L. ve Eglinton, G., 2000. An *n*-alkane Proxy for the Sedimentary Input of Submerged/ Floating Freshwater Aquatic Macrophytes, Organic Geochemistry, 31, 745-749.

- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J. ve Oro, J., 1970. Hycarbons of geochemical significance in microscopic algae, Phytochemistry,10, 603-312.
- Goossens, H., Duren, C., De Leeuw, J. W. ve Schenck, P. A., 1989. Lipids and Their Mode Ofoccurrence in Bacteria and Sediments-2. Lipids in the Sediment of a stratified, Freshwater Lake, Organic Geochemistry, 14, 27-41.
- Glbay, R.K., 2004. Kuzeybatı Anadoludaki Bitümlü Şeyllerin Organik Jeokimyasal zellikleri, kelme Ortamları ve Hidrokarbon Potansiyeli, Doktora Tezi, K.T.., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon,.
- Hufnagel, H. 1991. Investigation Of Oil Shal Deposits in Western Turkey. Part II: Himmetoğlu and Hatıldığ: Bundesanstalt Fr Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover. 72 p.
- Hunt, J.M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd Ed., W. H. Freeman and company, New York, 743.
- Jarvie, D.M.,1991. Total Organic Carbon (TOC) Analysis. (Merrill, R.K., ED.), Source and Migration Processand Evaluation Techniques, Tulsa, American Association Of Petroleum Geologist, Treatise of Petroleum Geology Handbook Of Petroleum Geology, 113-118.
- Langford, F.F. and Blanc-Valleron, M.M., 1990. Interpreting Rock-Eval Pyrolysis Data Using Graphs Of Pyrolizable Hydrocarbons vs. Total Organic Carbon, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 74, 6, 799-804.
- Meri, E. ve Şengler, İ., 1986. Göynük (Bolu, KB Anadolu) evresinde st Kretase-Paleosen stratigrafisi üzerine yeni grşler, Jeoloji Mhendisliği, 29, 61-64.
- Merill, R.K., 1991. Source and Migration Processes and Evaluation Techniques (R. K. Merill Eds.) Oklahoma.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K. ve Gallegos, E. J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 69, 1255-1268.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.a. and Kruge, M.A., 1995. Organic Facies and Maturation of Jurrasic/Cretaceous Rocks, and Possible Oil-Source Rock Corelation Based on Pyrolsis of Asphaltenes, Scotion Basin, Canada, Organic Geochemistry, 22 85-104.
- Meyers, P. A. ve Ishiwatari, R., 1993. Lacustrine Organic Geochemistry-an Overview of Indicators of Organic Matter Sources and Diagenesis in Lake Sediments, Organic Geochemistry, 20, 867-900,
- Peters, K.E., 1986. Guidelines For Evaluating Petroleum Source Rocks Using Programmed Pyrolsis The American Association of Petroleum Geologists Bulletin,70, 329.

- Peters, K.E. and Moldowan, J.m., 1993. The biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Englewood Cliffs, N.J.:Prentice-Hall.
- Peters, K. E., Walters, C. C. ve Moldowan, J. M., 2005. Biomarker Guide, .2nd ed. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History 2nd ed., vol.2 Cambridge University Press, Cambridge, pp. 475-1155.
- Riboulleau, A., Schnyder, J., Riquer, L., Lefebvre, V., Baudin, F. ve Deconinck, J. F., 2007. Environmental Change during the Early Cretaceous in the Purbeck-type Durlston Bay section (Dorset, southern England): a biomarker approach, *Organic Geochemistry*, 38 1804-1823.
- Sonel, N., Kayabalı, K, Sarı, A. ve Tozlu, E., 1987. Himmetoğlu-Göynük-Bolu civarının jeolojisi ve Linyit Oluşumları, S.Ü. Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi, cilt:2. Konya.
- Saner, S., 1980. Mudurrnu-Göynük havzasının Jura ve sonrası çökelim nitelikleri ile paleocoğrafya yorumlaması, Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 23, 39-52
- Taka, M. ve Şener, M., 1988. Himmetoğlu(Bolu-Göynük) Havzasının Bitümlü Şeyl Olanakları ve Sondajları, Rapor No: 8533, MTA, Ankara.
- Tissot, B.P. ve Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation an Occurence, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo.
- Ünalın, G., 2010. Kömür Jeolojisi, Eğitim Serisi, 41, Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Yamamoto, S., Kawamura, K., Seki, O., Meyers, P. A., Zheng, Y. ve Zhou, W., 2010. Environmental Influences Over the last 16 ka on Compound-Specific $\delta^{13}C$ Variations of leaf Wax *n*-alkanes in the Hani peat Deposit from Northeast China, Chemical Geology, 227, 261-268,
- Yeşiladalı, Ö. B., Yalçın, M. N. ve Mann, U., 2005. Himmetoğlu Havzası'ndaki (GÖYNÜK-BOLU) Kömür-Bitümlü Şeyl Birlikteliğinin Paleo-Ortam Koşulları, İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi, 18,1 81-97.
- Zhang, E., Hatcher, P. G. ve Davis, A., 1993. Chemical Composition of Pseudo-Phlobaphinite Precursors: Implications for the presence of Aliphatic Biopolymers in Vitrinite from Coal, Organic Geochemistry, 20, 721-734.
- Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P. A. ve Xie, S., 2007. Lipid Biomarkers in the Zoige-Hongyuan peat Deposit: Indicators of Holocene Climate Changes in West China, Organic Geochemistry, 38, 1927-1940.
- Wang, L., Wang, C., Li, Y., Zhu, L. ve Wei, Y., 2011. Sedimentary and organic geochemical investigation of Tertiary lacustrine oil shale in the central Tibetan plateau: paleolimnological and paleoclimatic significance, *International Journal of Coal Geology*, 86 254-265.

Waples, d.w.,1985. Geochemistry In Petroleum Exploration, Boston.



ÖZGEÇMİŞ

Hamdi SARAL, 18.04.1991 yılında Trabzon of ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğretimini Of'ta tamamladı. 2009 yılında K.T.Ü., Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği bölümünde lisans eğitime başladı. 2015 yılında jeoloji mühendisliği lisans programını tamamlayarak jeoloji mühendisi unvanını aldı. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans programına başladı.

