

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**KUZEY ANADOLU'DAKİ EOSEN YAŞLI KÖMÜRLERİN ORGANİK
JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ VE ÇÖKELME ORTAMLARI**

Jeoloji Yük. Müh. Fatma HOŞ ÇEBİ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Doktor (Jeoloji Mühendisliği)”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.08.2007
Tezin Savunma Tarihi : 10.09.2007**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. İ. Hakkı DEMİREL
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Cemil YILMAZ
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Kemal AKDAĞ**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2007

*Sevgili Eşim HASAN ÇEBİ
ve
Canım yavrum METE BATURAY'a.....*

ÖNSÖZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulan bu çalışmada, Kuzey Anadolu'da Boğaköy (Amasya), Yeniçeltik Eskiçeltik, Armutlu (Amasya-Suluova), Aspiras (Kastamonu-Tosya) ve Salıpazarı (Bolu-Mengen) sahalarında yer alan Eosen yaşlı kömürlerin organik jeokimyasal ve bazı kimyasal özellikleri incelenerek benzerlik ve farklılıkları ortaya konulmuş ve kömürlerin çökeltme ortamları yorumlanmıştır.

Tez çalışmamı yönlendiren ve çalışmanın her aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Kaba analizlerin yapılmasında ve parlatma biriketlerinin hazırlanmasında yardımcı olan Jeoloji Yük. Müh. Yılmaz BULUT'a ve vitrinit yansıması ölçümlerini yapan Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nden Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. Ali İhsan KARAYİĞİT'e teşekkür ederim.

Manevi desteğinden dolayı mesai arkadaşım Öğr. Gör. Dr. Gülten YAYLALI ABONUZ'a, literatür çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY'a, arazi çalışmaları sırasında yardımcı olan maden mühendisleri ve maden işçilerine teşekkür ederim.

Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen Karadeniz Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Beni hayatla buluşturan ve her zaman yanımda olan sevgili anne ve babama ve manevi desteklerini esirgemeyen kardeşlerime teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmanın her aşamasını ve yaşamdaki zorlukları benimle paylaşan sevgili eşim İşletme-İnşaat Mühendisi Hasan ÇEBİ'ye, gösterdiği olgunluk ve anlayış için canım oğlum Mete Baturay'a teşekkür ederim.

Fatma HOŞ ÇEBİ

Trabzon 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Coğrafik Konum.....	1
1.3. Önceki Çalışmalar.....	3
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Materyal ve Yöntem.....	7
2.1.1. Arazi Çalışmaları.....	7
2.1.2. Laboratuar Çalışmaları.....	7
2.1.2.1. Kaba Analizler.....	8
2.1.2.2. Vitrit Yansıması Ölçümleri.....	9
2.1.2.3. TOK ve Rock-Eval Piroliz Analizleri.....	10
2.1.2.4. Özütleme (Ekstraksiyon) Analizi.....	10
2.1.2.5. Kolon Kromatografi Analizi.....	11
2.1.2.6. Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	11
2.1.2.7. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	12
3. BULGULAR.....	14
3.1. Genel Jeoloji.....	14
3.1.1. Giriş.....	14
3.1.2. Amasya Bölgesi.....	14
3.1.2.1. Boğaköy Sahası.....	14
3.1.2.1.1. Boğaköy Sahası Kömürleri.....	17
3.1.2.2. Suluova Sahası.....	17
3.1.2.2.1. Çeltek Sahası Kömürleri.....	19

3.1.2.2.2.	Armutlu Sahası Kömürleri	25
3.1.2.3.	Kastamonu Sahası.....	26
3.1.2.3.1.	Aspiras (Kastamonu) Kömürleri.....	29
3.1.2.4.	Bolu Sahası.....	31
3.1.2.4.1.	Salıpazarı Sahası (Bolu) Kömürleri.....	31
3.2.	Kaba (Proximate) Kimyasal Analizler.....	36
3.2.1.	Giriş.....	36
3.2.2.	Amasya Bölgesi Kömürlerinin Kimyasal Özellikleri.....	36
3.2.2.1.	Boğaköy Sahası.....	36
3.2.2.2.	Suluova Sahası.....	37
3.2.2.2.1.	Yeniçelttek Sahası.....	37
3.2.2.2.2.	Eskiçelttek Sahası.....	37
3.2.2.2.3.	Armutlu Sahası.....	38
3.2.3.	Kastamonu Bölgesi Kömürlerinin Kimyasal Özellikleri.....	38
3.2.3.1.	Aspiras-Çepni (Tosya) Sahası.....	38
3.2.4.	Bolu Bölgesi Kömürlerinin Kimyasal Özellikleri.....	39
3.2.4.1.	Salıpazarı (Mengen) Sahası.....	39
3.2.5.	Kömür Sahalarının Karşılaştırılması.....	40
3.3.	Organik Jeokimya.....	43
3.3.1.	Giriş.....	43
3.3.2.	Toplam Organik Karbon (TOK) ve Piroliz (Rock-Eval) Analizleri.....	43
3.3.2.1.	Toplam Organik Karbon Analizi.....	43
3.3.2.2.	Piroliz Analizi.....	44
3.3.2.2.1.	Organik Madde Miktarı.....	46
3.3.2.2.2.	Organik Madde Tipi.....	46
3.3.2.2.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	49
3.3.2.2.4.	Kaynak Kaya Potansiyeli.....	51
3.3.3.	Özütleme (Ekstraksiyon) Analizleri.....	52
3.3.4.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	53
3.3.4.1.	n-Alkan Dağılımları.....	53
3.3.4.2.	Pristan (C ₁₉)/Fitan (C ₂₀) Oranları.....	55
3.3.4.3.	İzoprenoid/n-Alkan Oranları.....	57
3.3.5.	Biyomarker (GC-MS) Analizi.....	57
3.3.5.1.	Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Biyomarkerları.....	60

3.3.5.1.1.	m/z 191 Triterpanlar.....	60
3.3.5.1.2.	m/z 217 Steranlar.....	64
3.3.5.2.	Biyomarker Olgunluk Parametreleri.....	66
3.3.6.	Amasya Kömürlerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri.....	68
3.3.6.1.	Boğaköy Sahası.....	68
3.3.6.1.1.	Piroliz ve TOK Analizi.....	68
3.3.6.1.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	68
3.3.6.1.1.2.	Organik Madde Tipi.....	69
3.3.6.1.1.3.	Organik Maddenin Olgunluğu.....	70
3.3.6.1.1.4.	Kaynak Kaya Potansiyeli.....	72
3.3.6.1.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	72
3.3.6.1.2.1.	n-Alkanlar ve İzalkanlar.....	72
3.3.6.1.2.2.	Biyomarkerlar	75
3.3.6.1.2.2.1.	m/z 191 Triterpanlar.....	75
3.3.6.1.2.2.2.	m/z 217 Steranlar.....	75
3.3.6.2.	Suluova Bölgesi.....	78
3.3.6.2.1.	Yeniçelttek Sahası	78
3.3.6.2.1.1.	Piroliz ve TOK Analizi.....	78
3.3.6.2.1.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	78
3.3.6.2.1.1.2.	Organik Madde Tipi.....	79
3.3.6.2.1.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	79
3.3.6.2.1.1.4.	Kaynak Kaya Potansiyeli.....	82
3.3.6.2.1.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	82
3.3.6.2.1.2.1.	n-Alkanlar ve İzalkanlar.....	82
3.3.6.2.1.2.2.	Biyomarkerlar.....	84
3.3.6.2.1.2.2.1.	m/z 191 Triterpanlar.....	85
3.3.6.2.1.2.2.2.	m/z 217 Steranlar.....	87
3.3.6.2.1.2.2.3.	Olgunluk	89
3.3.6.2.2.	Eskiçelttek Sahası	91
3.3.6.2.2.1.	Piroliz ve TOK Analizi.....	91
3.3.6.2.2.1.1	Organik Madde Miktarı.....	91
3.3.6.2.2.1.2	Organik Madde Tipi.....	91
3.3.6.2.2.1.3	Organik Madde Olgunluğu.....	94
3.3.6.2.2.1.4	Kaynak Kaya Potansiyeli.....	94

3.3.6.2.2.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	95
3.3.6.2.2.2.1.	n-Alkanlar ve İzalkanlar.....	95
3.3.6.2.2.2.2.	Biyomarkerlar.....	97
3.3.6.2.2.2.2.1.	m/z 191 Triterpanlar.....	97
3.3.6.2.2.2.2.2.	m/z 217 Steranlar.....	99
3.3.6.2.2.2.2.3.	Olgunluk	100
3.3.6.2.3.	Armutlu Sahası	103
3.3.6.2.3.1.	Piroliz ve TOK Analizi.....	103
3.3.6.2.3.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	103
3.3.6.2.3.1.2.	Organik Madde Tipi.....	103
3.3.6.2.3.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	106
3.3.6.2.3.1.4.	Kaynak Kaya Potansiyeli.....	106
3.3.6.2.3.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	107
3.3.6.2.3.2.1.	n-Alkanlar ve İzalkanlar.....	107
3.3.6.2.3.2.2.	Biyomarkerlar.....	108
3.3.6.2.3.2.2.1.	m/z 191 Triterpanlar.....	108
3.3.6.2.3.2.2.2.	m/z 217 Steranlar.....	111
3.3.6.2.3.2.2.3.	Olgunluk	112
3.3.7.	Kastamonu Kömürlerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri.....	115
3.3.7.1.	Aspiras Sahası	115
3.3.7.1.1.	Piroliz ve TOK Analizi.....	115
3.3.7.1.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	115
3.3.7.1.1.2.	Organik Madde Tipi.....	116
3.3.7.1.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	118
3.3.7.1.1.4.	Kaynak Kaya Potansiyeli.....	118
3.3.7.1.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	119
3.3.7.1.2.1.	n-Alkanlar ve İzalkanlar	119
3.3.7.1.2.2.	Biyomarkerlar.....	120
3.3.7.1.2.2.1.	m/z 191 Triterpanlar.....	121
3.3.7.1.2.2.2.	m/z 217 Steranlar.....	122
3.3.7.1.2.2.3.	Olgunluk	124
3.3.8.	Bolu (Mengen) Kömürlerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri....	126
3.3.8.1	Salıpazarı (Gökçesu) Sahası	126
3.3.8.1.1.	Piroliz ve TOK Analizi.....	126

3.3.8.1.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	126
3.3.8.1.1.2.	Organik Madde Tipi.....	126
3.3.8.1.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	129
3.3.8.1.1.4.	Kaynak Kaya Potansiyeli.....	129
3.3.8.1.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	130
3.3.8.1.2.1.	n-Alkanlar ve İzalkanlar.....	130
3.3.8.1.2.2.	Biyomarkerlar.....	132
3.3.8.1.2.2.1.	m/z 191 Triterpanlar.....	132
3.3.8.1.2.2.2.	m/z 217 Steranlar.....	134
3.3.8.1.2.2.3.	Olgunluk	135
3.3.9.	Kömür Sahalarının Organik Jeokimyasal Özellikler Açısından Karşılaştırılması.....	138
3.3.9.1.	Organik Madde Miktarı.....	138
3.3.9.2.	Organik Madde Tipi.....	139
3.3.9.3.	n-Alkanlar ve İzalkanlar	142
3.3.9.4.	Biyomarkerlar.....	144
3.3.9.4.1.	m/z 191 Triterpanlar	144
3.3.9.4.2.	m/z 217 Steranlar	147
3.3.9.5.	Organik Madde Olgunluğu.....	149
4.	TARTIŞMA.....	154
5.	SONUÇLAR.....	160
6.	KAYNAKLAR.....	163
ÖZGEÇMİŞ.....		176

ÖZET

Bu çalışmada Kuzey Anadolu'daki Boğaköy (Amasya), Yeniçeltek Eskiçeltek, Armutlu (Amasya-Suluova), Aspiras (Kastamonu-Tosya) ve Salıpazarı (Bolu-Mengen) sahalarında yer alan Eosen yaşlı kömürlerin kimyasal, organik jeokimyasal ve bazı petrografik özellikleri incelenmiştir.

Kömürlerin kaba kimyasal analizlerinde ölçülen kül, uçucu madde, toplam kükürt ve üst ısı değerleri birbirinden oldukça farklıdır.

Vitrinit yansıması ölçümlerine göre tüm kömürler diyajenez aşamasındadır. Yansıma değerlerine göre kömürleşme derecesi Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Armutlu kömürleri için alt-bitümlü A ya da yüksek uçucu bitümlü C, Boğaköy ve Salıpazarı kömürleri için alt bitümlü C ve Aspiras kömürleri için linyit olarak belirlenmiştir.

Çalışma sahalarındaki kömürlerin tümü yüksek TOK değerlerine sahiptir. Buna karşın bitüm/TOK oranları düşüktür. Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Salıpazarı sahalarında yüksek Hİ değerleri tespit edilmiştir. Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Salıpazarı kömürleri Tip II kerojen, Boğaköy, Armutlu ve Aspiras kömürleri ise çoğunlukla Tip III kerojen çok az oranda da Tip II kerojenden oluşmaktadır.

Gaz kromatogramlarında yüksek ve genellikle tek karbon numaralı karasal ortam belirteci olan n-alkanların baskın olduğu ve az oranda da algal katkının bulunduğu tespit edilmiştir.

Biyomarker analizleri sonucu m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramı verileri ile elde edilen parametrelere göre, Yeniçeltek ve Eskiçeltek kömürleri suboksik göl ya da gölsel bataklıklarda, Armutlu ve Aspiras kömürleri suboksik denizel bataklıklarda, Salıpazarı kömürleri hafif tuzlu suboksik göl veya gölsel bataklıklarda çökelmişlerdir.

Gaz kromatogramlarında görülen UCM olgunlaşmamış organik maddeyi ve biyolojik bozunmayı işaret etmektedir. Ayrıca T_{max} , CPI ve OEP indeksleri, vitrinit yansıması ve biyomarker olgunluk verilerine göre çalışma sahalarındaki kömürler olgunlaşmamışlardır.

Anahtar Kelimeler: Kömür, Eosen, TOK, Kerojen, Olgunluk, Vitrinit yansıması, n-alkan, biyomarker, GC, GC-MS

SUMMARY

Organic Geochemical Characteristics and Depositional Environments of Eocene Coals in North Anatolian

In this study, chemical, organic geochemical and some petrographic characteristics of the Eocene coals in the Boğaköy (Amasya), Yeniçeltek Eskiçeltek, Armutlu (Amasya-Suluova), Aspiras (Kastamonu-Tosya) and Salıpazarı (Bolu-Mengen) fields in northern Anatolian were investigated.

Ash, volatile material, total sulfur and upper heat values of coals are different. According to vitrinite reflection measurements, all coals are in diagenesis stage. Based on the same data, degree of carbonization is found as sub-bituminous A or high-volatile bituminous C for the Yeniçeltek, Eskiçeltek and Armutlu coals, sub-bituminous C for the Boğaköy and Salıpazarı coals and lignite for the Aspiras coals.

All samples have high TOC values but low bitumen/TOC ratios. High HI values were determined for the samples of Yeniçeltek, Eskiçeltek and Salıpazarı fields. The coals are composed of Type II kerogen while other coals are mostly composed of Type III kerogen and lesser amount of Type II kerogen.

Gas chromatograms indicate the dominance of n-alkanes, which are the indicator of terrestrial environment with single carbon number, and little amount of algal contribution.

Parameters obtained from mass spectrometer data on m/z 191 and m/z 217 indicate that Yeniçeltek and Eskiçeltek coals were formed in suboxic lakes or lacustrine swamps, the Armutlu and Aspiras coals were deposited in suboxic marine swamps and the Salıpazarı coals were formed in slightly saline suboxic lake or lacustrine swamps.

UCM observed in gas chromatograms indicates immature organic matter and biodegradation. In addition, T_{max} , CPI and OEP indexes, vitrinite reflection and biomarker maturity data show that coal samples are thermally immature.

Key words: Coal, Eocene, TOC, Kerogen, Maturity, Vitrinite reflection, n-Alkane, Biomarker, GC, GC-MS.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Çalışma sahalarına ait yer bulduru haritası.....	2
Şekil 2.	Boğaköy (Amasya) yöresi kömür sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit.....	15
Şekil 3.	Boğaköy (Amasya) Yöresi kömür sahasının genel jeoloji haritası.....	16
Şekil 4.	Boğaköy kömür galerisine ait katman kesiti.....	17
Şekil 5.	Suluova (Amasya) yöresine ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit...	20
Şekil 6.	Suluova (Amasya) yöresi kömür sahalarının genel jeoloji haritası.....	21
Şekil 7.	Eskiçelttek (Suluova-Amasya) açık işletme sahası ve Eosen yaşlı kömürlü birimler.....	22
Şekil 8.	Eskiçelttek örnek galerisine ait katman kesiti.....	23
Şekil 9.	Yeniçelttek örnek galerisine ait katman kesiti.....	24
Şekil 10.	Armutlu (Suluova-Amasya) Sahasında yüzeyleyen Armutlu Formasyonu.....	25
Şekil 11.	Armutlu örnek galerisine ait katman kesiti.....	26
Şekil 12.	Aspiras-Çepni (Kastamonu-Tosya) yöresine ait stratigrafik dikme kesit...	27
Şekil 13.	Aspiras-Çepni (Kastamonu-Tosya) kömür sahalarının genel jeoloji haritası.....	28
Şekil 14.	Aspiras (Kastamonu-Tosya) sahasında yüzeyleyen kömürlü birimler.....	29
Şekil 15.	Aspiras (Kastamonu-Tosya) sahası galeri aynası.....	29
Şekil 16.	Aspiras-Çepni (Kastamonu-Tosya) kömür galerisine ait katman kesiti....	30
Şekil 17.	Salıpazarı (Bolu-Mengen) yöresine ait stratigrafik dikme kesit.....	32
Şekil 18.	Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömür sahasının genel jeoloji haritası.....	33
Şekil 19.	Salıpazarı (Bolu) sahasındaki Eosen yaşlı kırıntılı çökeller.....	34
Şekil 20.	Salıpazarı (Bolu) galerisine ait katman kesiti.....	35
Şekil 21.	Tüm sahalara ait kaba analiz sonuçları	40
Şekil 22.	Farklı sahalarda üst ısıl değer - %kül ilişkisi	41
Şekil 23.	TOK'un Rock-Eval sonucunda elde edilen veriler ile ilişkisi.....	45
Şekil 24.	Düşük ranklı kömürlerin yansıma değerlerine göre oluşturulmuş ASTM sınıflama sistemi.....	51
Şekil 25.	Boğaköy (Amasya) Yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı.....	69
Şekil 26.	Boğaköy (Amasya) kömür örneklerinin S ₂ -TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	70

Şekil 27.	Boğaköy (Amasya) kömür örneklerinin $H\dot{I}-T_{max}$ kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	71
Şekil 28.	Boğaköy (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AB-2) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	73
Şekil 29.	Boğaköy (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AB-2) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklikleri.....	74
Şekil 30.	Boğaköy (Amasya) kömür örneğinden (AB-2) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	76
Şekil 31.	Boğaköy (Amasya) kömür örneğinden (AB-2) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	76
Şekil 32.	Yeniçelttek (Amasya-Suluova) yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı.....	80
Şekil 33.	Yeniçelttek (Amasya-Suluova) kömür örneklerinin S_2 -TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	81
Şekil 34.	Yeniçelttek kömür örneklerinin $H\dot{I}-T_{max}$ kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	81
Şekil 35.	Yeniçelttek (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AYÇ-7) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	83
Şekil 36.	Yeniçelttek (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AYÇ-7) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan parametreler.....	84
Şekil 37.	Yeniçelttek (Amasya) kömür örneğinden (AYÇ-7) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	86
Şekil 38.	Yeniçelttek (Amasya) kömür örneğinden (AYÇ-7) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	87
Şekil 39.	Yeniçelttek (Amasya) kömür örneğine (AYÇ-7) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranların % bollukları ve çökeltme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı.....	88
Şekil 40.	Eskiçelttek (Amasya-Suluova) yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı.....	92
Şekil 41.	Eskiçelttek (Amasya-Suluova) kömürlerinin S_2 -TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	93
Şekil 42.	Eskiçelttek kömür örneklerinin $H\dot{I}-T_{max}$ kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	93

Şekil 43.	Eskiçelttek (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AEÇ-4) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	96
Şekil 44.	Eskiçelttek (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AEÇ-4) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan parametreler.....	96
Şekil 45.	Eskiçelttek (Amasya) kömür örneğinden (AEÇ-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	98
Şekil 46.	Eskiçelttek (Amasya) kömür örneğinden (AEÇ-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	99
Şekil 47.	Eskiçelttek (Amasya) kömür örneğine (AEÇ-4) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C ₂₇ , C ₂₈ ve C ₂₉ steranların % bollukları ve çökeltme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı.....	100
Şekil 48.	Armutlu (Amasya) yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı.....	104
Şekil 49.	Armutlu (Amasya) kömür örneklerinin S ₂ -TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	105
Şekil 50.	Armutlu kömür örneklerinin H _I -T _{max} kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	105
Şekil 51.	Armutlu (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AA-4) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	108
Şekil 52.	Armutlu (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AA-4) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden elde edilen parametreler.....	109
Şekil 53.	Armutlu (Amasya) kömür örneğinden (AA-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	110
Şekil 54.	Armutlu (Amasya) kömür örneğinden (AA-2) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	112
Şekil 55.	Armutlu (Amasya) kömür örneğine (AA-2) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C ₂₇ , C ₂₈ ve C ₂₉ steranların % bollukları ve çökeltme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı.....	113
Şekil 56.	Aspiras (Kastamonu-Tosya) yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin derinliğe bağlı değişimi.....	116
Şekil 57.	Aspiras-Çepni (Kastamonu) kömür örneklerinin S ₂ -TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	117

Şekil 58.	Aspiras-Çepni kömür örneklerinin $H\ddot{I}-T_{max}$ kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	117
Şekil 59.	Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinden elde edilen (KTA-3) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	119
Şekil 60.	Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinden elde edilen (KTA-3) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan parametreler.....	120
Şekil 61.	Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinden (KTA-3) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	122
Şekil 62.	Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinden (KTA-3) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	123
Şekil 63.	Aspiras (Kastamonu) kömür örneğine (KTA-3) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranların % bollukları ve çökeltme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı.....	124
Şekil 64.	Salıpazarı (Bolu-Mengen) yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı.....	127
Şekil 65.	Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömür örneklerinin S_2 -TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	128
Şekil 66.	Salıpazarı kömür örneklerinin $H\ddot{I}-T_{max}$ kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı.....	128
Şekil 67.	Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinden elde edilen (BMS-2) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	131
Şekil 68.	Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinden elde edilen (BMS-2) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan parametreler.....	132
Şekil 69.	Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinden (BMS-2) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	133
Şekil 70.	Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinden (BMS-2) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı.....	135
Şekil 71.	Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömür örneğine (BMS-2) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranların % bollukları ve çökeltme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı.....	136
Şekil 72.	Farklı kömür sahalarının katman kesitlerinde derinliğe bağlı TOK değişimleri	140

Şekil 73.	S ₂ -TOK kerojen sınıflama diyagramında farklı sahalardaki Eosen yaşlı kömür örneklerinin dağılımı.....	141
Şekil 74.	Hİ-T _{max} kerojen sınıflama diyagramında Eosen yaşlı kömür örneklerinin dağılımı.....	141
Şekil 75.	Boğaköy, Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömür örneklerine ait özütlerden elde edilen gaz kromatogramları.....	143
Şekil 76.	Çalışma sahalarındaki Eosen yaşlı kömür örneklerinin özütlerinden elde edilen gaz kromatogramlarından hesaplanan n-alkan frekansları.....	144
Şekil 77.	Boğaköy, Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömür örneklerinden elde edilen özütleri ait m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları.....	146
Şekil 78.	Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömür örneklerinden elde edilen özütleri ait m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramlarından elde edilen C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ steranların bollukları ve çökme ortamlarını gösteren üçgen diyagram.....	147
Şekil 79.	Boğaköy, Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömür örneklerinden elde edilen özütleri ait m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramları.....	148
Şekil 80.	Farklı sahalardan seçilen AB-2, AYÇ-7, AEÇ-4, AA-4, KTA-3 ve BMS-2 numaralı kömür örneklerine ait T _{max} - Ro diyagramı.....	150
Şekil 81.	Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarına ait kömür örneklerinin vitrinit yansıması (%Ro)-moretan/hopan diyagramı.	150
Şekil 82.	Farklı sahalarda yer alan kömür örneklerine ait C ₃₁ /C ₃₂ hopan – moretan/hopan diyagramı.....	152

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	Boğaköy (Amasya) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları.....	36
Tablo 2.	Yeniçelttek (Amasya-Suluova) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları.....	37
Tablo 3.	Eskiçelttek (Amasya-Suluova) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları.....	38
Tablo 4.	Armutlu (Amasya-Suluova) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları.....	38
Tablo 5.	Aspiras-Çepni (Tosya-Kastamonu) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları.....	39
Tablo 6.	Salıpazarı (Mengen-Bolu) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları.....	39
Tablo 7.	Vitrinit yansıması değerleri ile karşılık geldiği ısısal olgunluk safhaları...	50
Tablo 8.	Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olan halkasız biyomarkerler	54
Tablo 9.	Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerler.....	59
Tablo10.	Biyolojik bozunmaya uğramamış denizel, karasal ve gölsel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol ve bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri.....	60
Tablo11.	m/z 191 Kütle kromatogramlarındaki triterpan pik tanımlamaları.....	63
Tablo12.	m/z 217 Kütle kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları.....	65
Tablo 13.	Boğaköy kömürlerinin Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	68
Tablo 14.	Boğaköy kömür örneğine (AB-2) ait özütün doymuş fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	77
Tablo 15.	Yeniçelttek (Amasya-Suluova) kömürlerinin Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	78
Tablo 16.	Yeniçelttek kömür örneğine (AYÇ-7) ait özütün doymuş fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	90
Tablo 17.	Eskiçelttek (Amasya-Suluova) kömürlerinin Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	91
Tablo 18.	Eskiçelttek kömür örneğine (AEÇ-4) ait özütün doymuş fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	102

Tablo 19. Armutlu (Amasya) kömürlerinin Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	103
Tablo 20. Armutlu kömür örneğine (AA-4) ait özütün doymun fraksiyonlarına ait m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	114
Tablo 21. Aspiras kömürlerine ait Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	115
Tablo 22. Aspiras kömür örneğine (KTA-3) ait özütün doymun fraksiyonlarına ait m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	125
Tablo 23. Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömürlerinin piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	126
Tablo 24. Salıpazarı kömür örneğine (BMS-2) ait özütün doymun fraksiyonlarına ait m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	137
Tablo 25. Çalışma sahalarına ait, özüt alınan kömür örneklerinin özüt miktarları ve Bitüm/TOK oranları.....	139

SEMBOLLER DİZİNİ

CPI:	Carbon Preference İndex (Karbon Tercih İndeksi)
OEP:	Odd-to-Even Predominance (Teklerin Çiftler Üzerine Baskınlığı)
EOM:	Extractable Organic Matter (Çıkarılabilir Organik Madde)
FID:	Flame Ionisation Dedector (Alev İyonizasyon Dedektörü)
FPD:	Flame Photometric Dedector (Alev Fotometrik Dedektör)
GC:	Gaz Kromatografi
GC-MS:	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri
Hİ:	Hidrojen İndeksi
KK:	Kalıntı Karbon
Oİ:	Oksijen İndeksi
PÜ:	Potansiyel Ürün
Ph:	Fitan
Pr:	Pristan
SOM:	Soluble Organic Matter (Çözülebilir Organik Madde)
TAI:	Thermal Alteration İndeks (Termal Alterasyon İndeksi)
TCD:	Thermal Conductivity Dedector
TSE:	Total Soluble Ekstrakt (Toplam Çözülebilir Ekstrakt)
TOK:	Toplam Organik Karbon
UCM:	Unresolved Complex Mixture (Çözülmeyen Kompleks Karışım)
Üİ:	Üretim İndeksi
Ro:	Vitrinit Yansıması Değeri
S ₁ :	Kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı
S ₂ :	Kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan hidrokarbon miktarı
S ₃ :	Kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan CO ₂
S ₄ :	S ₂ kaydedildikten sonra geri kalan organik karbon miktarı
T _{max} :	S ₂ pikinin maksimumuna ulaştığı noktadaki sıcaklık değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

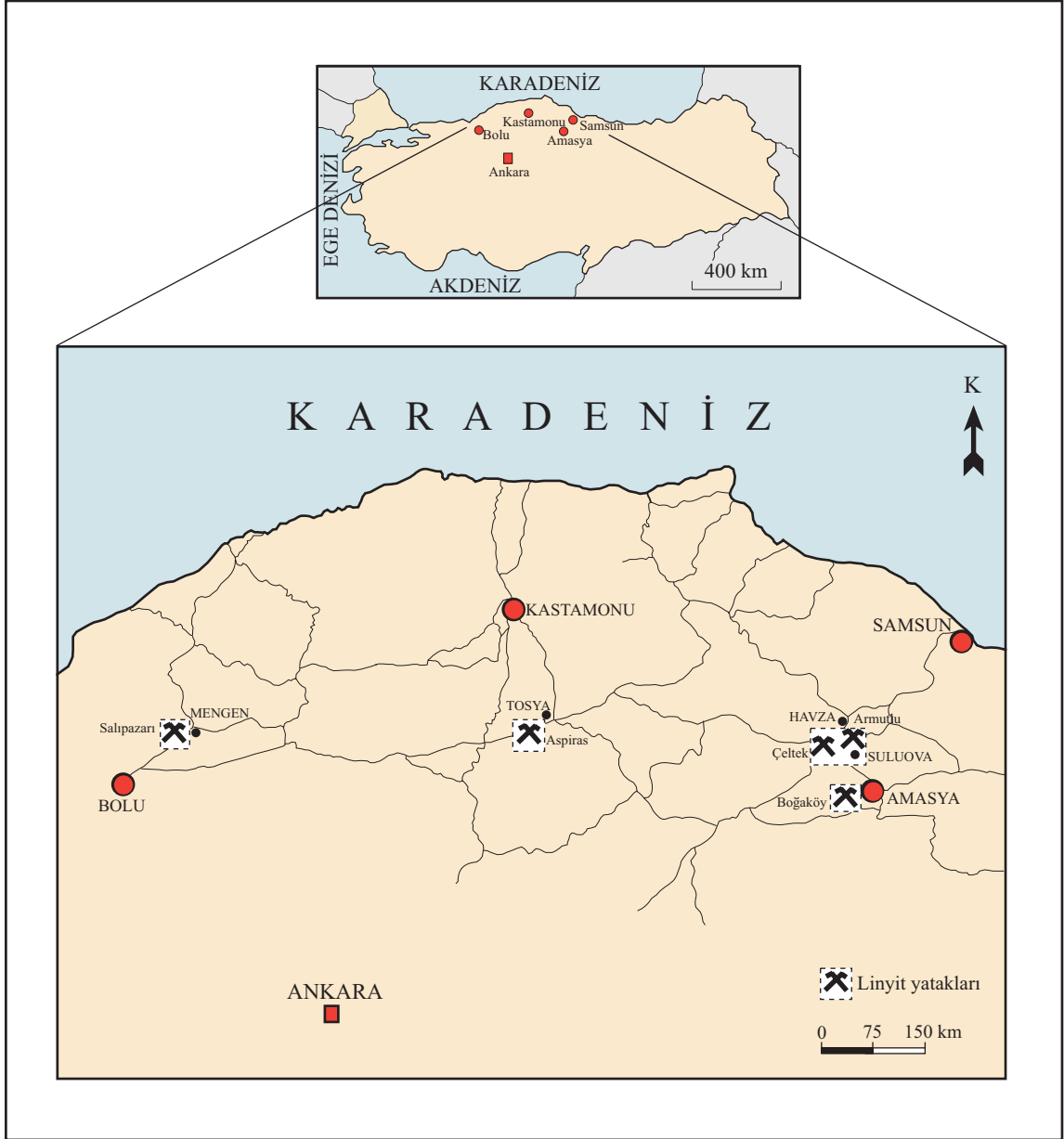
Kuzey Anadolu'da rezervleri 1 milyon tondan fazla olan Eosen yaşlı kömürler bulunmaktadır. Bu çalışmada, söz konusu kömürlerin, jeolojik, organik jeokimyasal özelliklerinin araştırılması, havzaların jeolojik gelişiminin belirlenmesi ve farklı bölgelerdeki kömürlerin jeokimyasal özellikleri, çökelme ortamı, organik madde tipi ve organik madde olgunluğu açısından korelasyonu amaçlanmıştır.

1.2. Coğrafik Konum

Çalışma kapsamındaki kömürler; Amasya (Suluova), Amasya (Boğaköy), Bolu (Mengen) ve Kastamonu (Tosya) bölgelerinde bulunmaktadır (Şekil 1). Amasya-Suluova yöresinde Armutlu, Yeniçeltek ve Eskiçeltek madenleri, Amasya yöresinde Boğaköy madeni, Bolu- Mengen yöresinde Salıpazarı (Gökçesu) madeni, Kastamonu-Tosya yöresinde Aspiras madeni araştırma kapsamındaki lokasyonları oluşturmaktadır.

Suluova (Amasya) kömür sahası, Amasya'nın Suluova ilçesinin kuzeybatısından güneydoğuya doğru uzanmaktadır. Çalışma sahası 1/25000 ölçekli paftalardan Çorum G35 a1-a2-a3-a4 paftalarında yer almaktadır. Eskiçeltek, Yeniçeltek ve Armutlu madenleri çalışma konusunu oluşturan kömür örneklerinin alındığı madenleri oluşturmaktadır. Bölgenin en önemli akarsuyu olan Tersakan çayı kuzeyden güneye doğru akar ve Yeşilırmağa karışır. Bitki örtüsü yönünden zayıf olan sahada yüksek tepelerde küçük koruluklar, ovalık yerlerde ise tarla ve otlaklar mevcuttur. Ulaşım Samsun- Amasya, Ankara- Amasya karayolları ile Samsun- Amasya demiryolu ile sağlanmaktadır. Saha, Amasya'ya 25, Merzifon'a 20, Havza'ya 15, Samsun'a 95 km'lik asfalt yollarla bağlanmıştır.

Boğaköy (Amasya) kömür sahası, Çorum G35 d2-d3 paftalarında yer almaktadır. Boğaköy, Amasya iline yaklaşık 30 km mesafede olup, sahanın güneyinden geçen Tokat-Çorum karayoluna 15 km'lik asfalt yol ile bağlanmıştır. Saha bitki örtüsü yönünden oldukça fakirdir. Sahada önemli bir akarsu mevcut değildir. Kömür işletmesi Boğaköy içerisinde bulunmaktadır.



Şekil 1. Çalışma sahalarına ait yer bulduru haritası

Tosya (Kastamonu)- Aspiras-Çepni kömür sahası Çankırı G31-b2, G32-a1 paftalarında yer almaktadır. Sahadan geçen akarsular Kumlu dere, Ali Sökü deresi ve Manasır çayıdır. Kömürlü seri hariç bölge tamamen ormanlıktır. Kömür sahası ana yola toprak yollarla bağlanmıştır.

Mengen (Bolu)-Salıpazarı (Gökçesu) kömür sahası Bolu G27-b2 ve G28-a1 paftalarında yer almaktadır. En önemli akarsular Bolu suyu (Kocasu) ve Mengen çayı olup, iki ırmak Gökçesu'da (Salıpazarı) birleşerek Bolu ırmağı adıyla kuzeye doğru akar. Çalışma alanının büyük bir kısmı ormanlarla kaplıdır. Vadi boyunca Bolu-Mengen yolu

geçmekte olup asfalt bir yoldur. Çevre köylerin çoğu toprak yollarla bu yola bağlıdır. Saha oldukça engebeli bir yapıya sahiptir.

1.3. Önceki Çalışmalar

İnceleme alanlarında daha önce genel jeoloji ve kömür jeolojisi konusunda çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bu bölgelere ilişkin önemli çalışmalar şunlardır;

Blumenthal (1937, 1938), Suluova havzasında kömür içeren Çeltek formasyonunun yaşını Alt Eosen olarak ilk tespit eden araştırmacıdır. Çalışmada bölgedeki birimler Paleozoyik kaide, Aşağı Kretase kompleksi, Tersiyer (Eosen) ve Transgresif seri ve Transgresif Neojen serisi şeklinde bölümlere ayrılmıştır. Araştırmacı kömürlü seviyelerin Tersiyer (Eosen) ve transgresif serilere dahil ettiği birimlerin içerisinde yer aldığını ifade etmiştir.

Barutoğlu (1952), Eskiçeltek kömür sahasının ekonomik potansiyelini belirlemek amacıyla yaptığı çalışmada 1952 yılı itibarıyla 265.000 ton rezerv belirlemiştir.

Pekmezçiler (1953), Eski Çeltek Sahası'nın 1/5000 ölçekli jeolojik haritasını hazırlamış, ayrıca sondajlı aramalar yapmıştır. Çalışmada birimler Jura-Kretase, Eosen, Neojen ve volkanik birimler olarak ayrılmıştır.

Brelie (1953), Çeltek kömür havzasını incelemiş ve Çeltek kömürlerinin deniz koyuları ve lagünlerde oluştuğunu, açık denize doğru ise suyun artan derinliği ile kömürde killi arakesmelerin arttığını belirtmiştir.

Rondot (1955), Bolu-Mengen Yöresi'nde jeoloji ve linyit bakımından ilk detaylı etüt çalışmasını yapmıştır.

Uysallı (1961), Salıpazarı ve Merkezler Bölgesi'nde sondaj ve etüd çalışmaları yapmıştır. Bölgenin KB'dan Paleozoik masifinin sıkıştırılması sonucu oldukça önemli tektonik olaylar geçirdiğini, böylece sahada bindirme, kıvrım, ters dönmeler oluştuğunu belirtmiştir.

Hezarfen (1974), Çeltek linyit sahasının 1/25.000 ölçekli jeolojik haritasını yapmıştır.

Özen (1975), Tosya (Kastamonu) Yöresi'nde yapılan sondajlarla sahada işletmeye müsait kalınlıkta damar olmadığını, sahanın kömür bakımından iktisadi değeri olmadığını, kömürün kalorisinin yüksek, ancak kükürt miktarının olumsuz bir faktör olduğunu belirtmiştir. Ayrıca kömürlü serinin transgresif aşma ile oluştuğunu belirtmiştir.

Oruç (1979), Eskiçeltek linyit sahasında yapılan etüd çalışmasında , kömür içeren Alt Çeltek Formasyonu'nun Lütésiyen yaşlı olduğunu ve kömürün paralik bir havzada çökeldiğini belirtmiştir.

Ayaroğlu (1980), Tosya kuzeybatısının (Karadere) 1/25.000 ölçekli jeolojik haritasını yapmıştır. Ayrıca sahada nikel mineralizasyonları, kromit ve asbest oluşumları belirlenmiştir.

Tosunoğlu (1980), Boğaköy Sahası'nda TKİ adına çalışmış ve sahanın jeolojisi ve yapılan sondajlar hakkında bilgi vermiştir.

Gümüşsu (1980), Merzifon ve Suluova ilçelerinde geniş bir alanda etüd çalışması yapmıştır. Çalışmada Eosen serilerinde kuzeybatı ve güneydoğu doğrultulu senklinaller bulunduğu ve Eosen serilerinin konkordan olduğu belirtilmiştir. Ayrıca kömür havzasının gerek damarların durumu ve gerekse damarların yayılımı yönünden paralik bir havza olduğu öne sürülmüştür.

Özcan vd. (1980), Boğaköy Sahası'nın temel jeolojik sorunlarına çözüm getirmeye ve yapılacak ekonomik ve bilimsel araştırmalara temel oluşturacak jeolojik özellikleri ortaya çıkarmıştır.

Kaya (1982), Mengen (Bolu) Eosen kömür havzasının stratigrafisini incelemiştir. Çalışmada Mengen Çayı kuzeyindeki istifin ters dönmüş, güneyindeki istifin normal konumlu olduğu belirtilmiştir.

Özdemir ve Bekmezci (1983), Çeltek kömür sahasında yapılan çalışmada formasyonlar gruplandırılmış ve Doğdu Formasyonu Eosen öncesi kayalar olarak, Armutlu ve Çeltek Formasyonlarını ise Eosen kayaları olarak incelenmiştir. Çeltek Sahasındaki kömürler Çeltek Formasyonu içerisinde Armutlu Sahasındaki kömürler ise Armutlu Formasyonu içerisinde değerlendirilmiştir.

Kaya ve Dizer (1983), Bolu kuzeyi Üst Kretase ve Paleojen kayalarının stratigrafisi ve yapısını incelemişlerdir. Kömür yataklarının, kuzey yamacında büyük eğimli ve ters dönmüş, güney yamacında küçük eğimli ve normal konumlu olarak bulunduğunu ve yeraltı yayılımının, görünürde doğu-batı fasiyes değişimi ve Eosen sonrası yapı ile denetlendiğini belirtmişlerdir.

Erdem ve Akalın (1983), Bolu-Mengen-Salıpazarı-Merkeşler sahasında yaptıkları çalışmada toplam rezervin yaklaşık 98 milyon ton olduğunu tespit etmişlerdir.

Öz (1987), Boğaköy sahasındaki 863 ruhsat nolu linyit sahasının 1/5.000 ölçekli jeolojik etüdünü yapmış ve beş adet sondaj önermiştir. Çalışmada linyitli birimlerin tavan

ve tabanında lameli ve gastropod kavkuları bulunduğu, linyit damarının pirit depoları ihtiva ettiği ve değişken stampalar verdiği belirtilmiştir.

Öz ve Göçmen (1988), Öz (1987) tarafından önerilen beş adet sondajda 20.000 tonluk bölümü açık işletmeye elverişli olmak üzere 41.712 ton görünür rezerv saptanmıştır. Ayrıca çalışmada Boğaköy sahasının kıyı gerisinde korunmuş, belki deniz ile zaman zaman irtibatlı küçük çaplı bir bataklık niteliğinde olduğu belirtilmiştir.

Genç vd. (1991), Çeltek Formasyonunun içerdiği fosiller ve bölgesel stratigrafik konumuna göre Orta Eosen- Üst Eosen yaşında olduğunu belirtmişlerdir.

Şener vd. (1992), Çeltek bölgesinde bulunan bitümlü şeylerin ekonomik potansiyelinin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmada 90 milyon ton muhtemel bitümlü şeyl rezervi saptanmıştır.

Karayığit vd. (1996a ve 1996b), yaptıkları çalışmalarda Suluova kömürlerinin jeolojik konumunu, kimyasal ve petrografik özelliklerini, oluşum ortamı ile ekonomik özelliklerini ortaya koymuşlardır. Çeltek formasyonuna ait kömürlerin petrografik özelliklerini inceleyerek göl ortamında oluştuğunu belirtmişlerdir. Çalışmalarda yalnızca Çeltek formasyonu içerisinde tek kömür damarı tanımlanmıştır.

Karayığit vd. (1997) , Petrografik, element ve kaba analiz sonuçlarının, kömür içeren Çeltek formasyonunun Alt Eosen yaşlı olduğunu ve Orta-Üst Eosen denizel transgresyonundan önce göl ortamında çökeldiklerini belirtmişlerdir.

Yalçın vd. (1997) Çeltek formasyonunun Yozgat'a doğru devamını içerdiği düşünülen Sorgun kömür havzasının kil mineralojisi ile tüm kayac jeokimyası arasındaki ilişkiyi inceleyerek, Çeltek formasyonunda dört litofasiyes ayırtlamışlar ve bunların gölde çökeldiklerini belirtmişlerdir.

Çapkinoğlu ve Bektaş (1997), Amasya güneyinde yaptıkları çalışmada, Karasenir Formasyonu içerisinde farklı boyutlarda kireçtaşı kütlelerine sıkça rastlandığını ve bu kireçtaşı kütlelerinin dokanaklarının net bir şekilde görülmesi, genellikle çok iyi yuvarlaklaşma göstermeleri, tümüyle kırıntılı kayalarla kuşatılmış olmalarına rağmen çok az veya hiç kırıntı malzeme içermemelerine ve istiflenme yasasına uymamalarına dayanılarak olistolit olarak yorumlandığını belirtmişlerdir.

Akgün (2000), Çeltek ve Armutlu formasyonları içerisinde yer alan kömürlerin palinolojik incelemeleri sonucu, Eskiçeltek ve Yeniçeltek kömür işletmelerine ait damarların göl veya taşkın düzlükleri ile ilişkili bataklıklarda, Armutlu kömür işletmelerine ait damarların ise denizel kıyı ortamında geliştiğini belirtmiştir.

Altunsoy vd. (2001), Suluova'nın dođu ve gúneydođusunda aynı yaştaki birimlerde yaptıkları organik fasiyes amaçlı çalışmalarda Armutlu Formasyonu'nun organik madde içeriği açısından zayıf olduğunu ve yeterince olgunlaşmadığını, bu nedenle hidrokarbonlar için bir köken kaya özelliği taşıyamayacağını, buna karşılık eltek Formasyonu'nun yeterli oranda organik madde içerdiği, organik olgunlaşmanın yeterli olduğu ve bazı düzeylerde hidrokarbon oluşturabileceğini açıklamaktadırlar.

Atalay (2001), Amasya yöresindeki linyitli eltek formasyonunun stratigrafisi, fasiyes ve okelme ortamı özelliklerini incelemiştir. Çalışmada eltek formasyonunun menderesli akarsu litofasiyes topluluğu (kanal dolgusu, nokta barı, taşkın ovası, kanal şeddi, kanal yarık fasiyesleri) ile gl litofasiyes topluluklarından oluştuğu belirlenmiştir.

Koç ve Türkmen (2002), eltek ve Armutlu'daki kömürlü Eosen okellerinin sedimantolojik özelliklerini incelemişlerdir. Çalışmada eltek kömür damarlarının delta düzlüğündeki gl ve bataklıklarda, Armutlu kömür damarının ise lagnde oluştuğunu belirtmişlerdir.

Altunsoy vd. (2003), eltek ve Armutlu Formasyonları'nda yaptıkları çalışmalarda genel olarak 2. ve 3. tip kerojenlerin egemen olduğu, organik maddelerin büyük oranda karasal türdeki organik maddelerden türediğini ortaya koymuşlardır.

Palmer vd. (2004), Bolu-Mengen kömürlerinin Eosen yaşlı olduğunu ve limnik ortamda oluştuklarını belirtmişlerdir.

Sarı vd. (2004), Mengen-Gökçesu Havzası Eosen yaşlı bitümlü şeyllerinin organik jeokimya ve organik petrografi analizleri yapılarak hidrokarbon potansiyellerini değerlendirmişlerdir. Havzaya ait şeyllerin organik karbon yönüyle orta-mkemmek kaynak kaya potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir. Ayrıca ısısız olgunlaşma düzeyinin diyajenetik ve erken-orta olgun petrol türüm evresinde olduğu tespit edilmiştir.

Yılmaz (2006), Amasya bölgesinde yapılan çalışmada Orta Kretase havzasının ekstansiyonel tektonik rejim sonucu oluşan normal faylar tarafından kontrol edildiği ve asimetric havza geometrisinin fasiyes farklılıklarına neden olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Ferhatkaya Formasyonunun, ekstansiyon periyodunu işaret eden pelajik fosilli kırmızı çamurtaşlarından oluşan neptnyen dayklar içerdiği vurgulanmıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada, Kuzey Anadolu'da bulunan önemli miktarda rezerve sahip, Eosen yaşlı kömürlerin jeolojik, kimyasal ve organik jeokimyasal özelliklerinin araştırılması, havzaların jeolojik gelişiminin belirlenmesi ve farklı sahalarda bulunan aynı yaştaki kömürlerin jeokimyasal özellikleri, çökelme ortamı, organik madde tipi ve organik madde olgunluğu açısından korelasyonu amaçlanmıştır.

2.1.1. Arazi Çalışmaları

Arazi çalışmaları kapsamında Amasya-Suluova (Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu), Amasya-Boğaköy, Bolu-Mengen (Salıpazarı), Kastamonu-Tosya (Aspiras-Çepni) bölgelerinde halen işletilmekte olan kömür madenlerinin, galeri aynalarının katman kesitleri çıkarılmış ve sistematik olarak kömür örnekleri alınmıştır. Alınan örnekler naylon poşetlere konularak poşetlerin ağzı kapatılmış ve üzerine alındığı bölgeyi temsil edecek şekilde örnek numaraları yazılmıştır. Tüm kömür galerilerinin galeri girişleri fotoğraflanmıştır. Ayrıca yüzeyde izlenilebilen kömür mostraları fotoğraflanmıştır.

2.1.2. Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları kapsamında, galeri aynalarından sistematik olarak alınan kömür örnekleri havada kurutulmuşlardır. Kurutulan örneklerin bir kısmı halkalı öğütücüde toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Öğütülen örnekler organik analizler için ayrı ayrı poşetlenmiştir. Öğütülmemiş örnekler kimyasal ve petrolojik analizler için ayrılmıştır. Örnek hazırlama işlemleri KTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölüm laboratuvarında ve Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Kömür Laboratuvarında, kimyasal analizler ve vitrinit yansıması analizleri Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Bölümünde, organik jeokimyasal analizler ise TPAO, Organik Jeokimya Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Organik jeokimyasal analizler kapsamında Piroliz (Rock-Eval) /TOK analizi, Özütleme

(ekstraksiyon) analizi, Kolon Kromatografi Analizi, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri yapılmıştır. Kimyasal analizler kapsamında, orijinal kömürde; kaba nem, havada kurutulmuş kömürde; nem, uçucu madde, kül, bağlı karbon, toplam kükürt ve üst ısıl değerler tespit edilmiştir. Petrografik analizler kapsamında ise vitrinit yansıması analizleri yapılmıştır.

2.1.2.1. Kaba Analizler

Kaba analizler, toplam kükürt ve kalorifik değer ölçümleri American Society for Testing and Materials (ASTM, 1991) prosedürüne uygun olarak yapılmıştır.

Kaba nem analizi, örneğin laboratuara geldiği durumdaki nem miktarının ölçüldüğü analiz tekniğidir. Laboratuara gelen örnekler poşeti açılır açılmaz daha önceden tartılmış olan boş behere (A) konulmuş ve etüve koyulmadan önceki ağırlığı (B) tartılmıştır. Örnekler etüvde 105°C 'de 24 saat süreyle kurutulmuş ve etüvden alınan örnekler beher ile birlikte tartılmıştır (C). Örneklerin kaba nem içeriği aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Kaba Nem} = [(C-A)/(B-A)] \times 100$$

Toplam kükürt analizi, Leco marka toplam kükürt analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz özel kroze içine hassas tartılmış örneğin yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 1000°C) yakılmasıyla açığa çıkan kükürt gazının %15 seyreltik HCl ve nişasta çözeltisi ile titrasyonu sonucunda tüketilen KIO₃ miktarını kullanarak hesaplanması prensibiyle çalışmaktadır.

Havada kuru bazda, nem, kül, uçucu madde ve bağlı karbon analizleri Leco TGA-601 cihazında aynı örnek üzerinde birkaç aşamada tam otomatik olarak yapılmıştır. Cihaz sırasıyla nem, uçucu madde, kül ve bağlı karbon analizlerini yapmaktadır. TGA cihazında ilk olarak açık krozelerdeki örneklerin 105°C'de ±0.10 okuma aralığına gelene kadar nem analizi yapılmıştır. İkinci aşamada ise aynı örneklerin bulunduğu krozeler özel kapakları ile kapatılmış ve 950°C'de, oksijensiz ortamda uçucu madde analizi yapılmıştır. Üçüncü aşamada sıcaklığın 600°C'ye düşmesinden sonra kroze kapakları alınmış ve örnekler 750°C'de oksijenli ortamda ±0.10 okuma aralığına gelene kadar kül analizi yapılmıştır. % Bağlı karbon analizi ise nem, uçucu madde ve kül içeriklerinin toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanmıştır. Sonuçlar cihaza bağlı bir yazıcıdan her aşama sonunda alınmıştır.

Isıl değer analizleri IKA C-4000 marka kalorimetre cihazı ile yapılmıştır. Cihaz kapalı bir sistem içinde ağırlığı bilinen örneğin yanması sonucunda açığa çıkan ısının ısı sensörleri yardımıyla tespit edilmesi prensibiyle çalışmaktadır. Kalorimetreye bağlı bir bilgisayar yardımıyla cihazdan gelen veriler otomatik olarak hesaplanmış ve örneklere ait alt ve üst ısı değerler elde edilmiştir.

2.1.2.2. Vitrit Yansıması Ölçümleri

Havada kurutulmuş kömür örnekleri 1mm'lik elekten geçirilmiş ve bölücü yardımıyla azaltılmışlardır. Örnekler etüvde 50°C'de yaklaşık 3 saat süreyle yeniden kurutulmuşlardır. Kurutulmuş örnekler, içinde boyutları 25x25 mm'lik bir kare alanı oluşturacak özel silindirik kalıplara polyesterle birlikte dökülmüş ve parlatma biriketleri elde edilmiştir. Parlatma işlemi gerçekleştirilen örneklerin vitrit yansıması ölçümlerinde Leitz-Wetzlar MPV-II tip mikroskop, yağ immersiyonu (n=1.516), 45° konumlu polarizatör, 32x objektif, mavi ışık ve sarı filtreden yararlanılmıştır. Vitrit yansıması analizi parlatma biriketleri üzerinde ASTM (American Society for Testing and Materials, 1991) methodlarına uygun olarak yapılmıştır.

Vitrit yansıma değeri parlatılmış bir yüzey üzerine düşürülen normal ışığın yansımasının yüzde olarak ifade edilmesiyle belirlenmektedir.

Linyit kömürlerinde yansıma ölçümleri, genellikle hüminit maseral grubu içinde genellikle Eu-ülminit ve Eu-ülminitin az olması durumunda da tekstoülminit maseralleri üzerinde uygulanmaktadır. Bu çalışmada ölçümler ülminit maseralleri üzerinde yapılmıştır. Ülminit reflektans ölçümleri için mikroskop % R değeri 0.551 olan safir ile kalibre edilmiştir. Her örnek için 50 farklı noktada rastgele vitrit yansımaları ölçülmüştür. Yansıma ölçümlerinin ortalaması alınarak (% Ro) kömürleşme dereceleri saptanmıştır.

2.1.2.3. TOK ve Rock-Eval Piroliz Analizleri

Piroliz ve TOK analizleri Rock-Eval II cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TOK değerleri cihazın içerdii bir TOK modülü ile otomatik olarak hesaplanmıştır.

Analiz yöntemi 100 mg öğütölmüş kömür örneğinin helyum atmosferinde 3 dakika boyunca ısıtılması prensibiyle çalışmaktadır. Cihaz bir piroliz ölçü birimi, bir oksidasyon

ölçü birimi ve ayrıca örneği önce S₁, S₂, S₃'ü elde etmek için piroliz ölçü birimi içerisine ve sonra da buradan oksidasyon ölçü birimi içerisine yerleştiren otomatik bir örnek taşıyıcı içermektedir.

Rock-Eval II cihazının piroliz ölçü birimi tamamen helyum atmosferinde çalışmakta olup bir mikro fırın içermektedir. Bu mikro fırın ayrılan hidrokarbonların yoğunlaşmasını engelleyen, 500°C'de tutulan bir ayırıcı tarafından takip edilmektedir. Ayırıcı, piroliz ürünlerinin bir kısmını S₁ ve S₂'nin hesaplanabilmesi için FID (Flame Ionisation Dedector)'e , bir kısmını da kerojenin parçalanmasıyla oluşan CO₂ (S₃)'i ölçmek için TCD (Thermal Conductivity Dedector)'ye göndermektedir.

Cihazın oksidasyon ölçü birimi iki mikro fırından oluşmaktadır. Bunlardan biri örneğin okside olabileceği oksijen atmosferinde 600°C'de ısıtılan izoterm bir mikro fırın ve diğeri ise, CO/CO₂ karışımının CO₂'e dönüştüğü bir miktar CuO içeren 400°C'de ısıtılan ikinci bir mikro fırındır. Oluşan CO₂ 5 A° moleküler elekte kapanlanmakta ve kapan ısıtıldığında CO₂ bir TCD dedektörüne gönderilmektedir.

2.1.2.4. Özütleme (Ekstraksiyon) Analizi

Bu analizin amacı, kayaç içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonları (bitüm) ayırmaktır.

Öğütülerek toz haline getirilen örnekler özel krozeler içerisine konularak kroze ekstraksiyon soksileti içerisine yerleştirilmektedir. Ekstraksiyon düzeneği alt ucu diklorometan (CH₂Cl₂) içeren balona üst ucu ise soğutucuya bağlı olan soksilet içermektedir. Balona ısı verilerek diklorometanın buharlaşması ve bu buharlaşan diklorometan içerisine serbest hidrokarbonların çözünmesi ve balona boşalması sağlanmaktadır. Bu işlem yaklaşık 40 saat devam etmektedir. Bu sürenin sonunda kroze soksilet içerisinden alınmakta ve işleme devam edilmektedir. Analiz sonucunda çözücü azot gazı yardımıyla uçurularak bitüm (serbest hidrokarbonlar) elde edilmektedir.

2.1.2.5. Kolon Kromatografi Analizi

Bu analiz tekniğinin kullanılmasındaki amaç, petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon gruplarının ayrılmasını sağlamak ve GC ile GC-MS analizleri için örnek elde etmektir.

Kolonda dolgu maddesi olarak silika ve alümina kullanılmaktadır. Öncelikle silika ve alümina, porselen krozelere yerleştirilerek 240°C'de 12 saat yakılarak aktif hale getirilmektedir. Kolon içerisine öncelikle bir miktar hekzan katılan aktifleştirilmiş silika kolonun 2/3'ünü dolduracak şekilde yerleştirilmektedir. Daha sonra ikinci dolgu maddesi olan aktifleştirilmiş alümina hekzanla karıştırılarak kolona ilave edilmektedir. Alümina miktarı kolonun yaklaşık 1/3'ü kadardır. Dolgu maddelerinin yerleştirilmesinden sonra petrol yada bitüm örneği az miktarda hekzan ile çözülerek kolonun üst kısmına yerleştirilmektedir. Daha sonra çözücü kabın ve kolonun musluğu açılarak kromatografiye başlanmaktadır. Öncelikle hekzan yardımıyla doymuş hidrokarbonların ayrılması sağlanmaktadır. Daha sonra çözücü olarak toluen kullanılarak aromatik hidrokarbonlar numuneden ayrılmaktadır.

Elde edilen doymuş hidrokarbonlar moleküler elek içine konularak dallanmış ve cyclo alkanlar elde edilir. Böylece GC ve GC-MS analizleri için örnekler hazır hale getirilmiş olur.

2.1.2.6. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Gaz kromatografi analizi petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımlarını görmek amacıyla yapılır.

Bu analiz yöntemiyle doymuş hidrokarbon bileşenleri, bir flame fotometrik dedektör (FPD) ve bir flame ionization dedektör (FID) ile donatılmış bir Varian 3400 gaz kromatografi kullanılarak analiz edilmiştir.

Bir gaz kromatografi cihazı üç ana bölümden oluşur. Bunlar; enjeksiyon bölümü, kolon ve dedektördür. Belirli bir konsantrasyonda hazırlanan örnekler, cihaza bir enjektörle enjeksiyon bölümünden verilir. Gaz kromatografilerde yapılacak analiz yöntemindeki amaca uygun olmak üzere çeşitli kolon tipleri vardır. Bu çalışmadaki analizler için kolon olarak , cross-linked dimetilpolisiloxane (J8N, film kalınlığı 0.25µm) ile kaplanmış bir fused capillary kolon (60 m x 0.25 mm) kullanılmıştır. Kolon kısmı gaz kromatografilerin

önemli bir bölümdür. Çünkü verilen petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki bileşiklerin ayrışması kolon içinde olmaktadır. Fırın sıcaklığı 40°C’de 8 dakika bekletilip dakikada 4°C artarak 270°C’ye ulaşacak ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilecek şekilde ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Kolona uygulanan sıcaklık programı ile kolona verilen örnek içerisindeki moleküllerin kaynama noktalarının farklı olmasından dolayı ayrılma sağlanmaktadır. Kolon içerisinde ayrılan moleküller dedektör bölümünde ölçülerek, bilgiler sinyaller halinde bilgisayara ulaşır ve gaz kromatogramlar elde edilir.

GC analizi sonunda elde edilen kromatogramlardaki pik dağılımları ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanır.

2.1.2.7. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi

Bu analizin amacı, petrol-petrol, petrol-kaynak kaya deneştirmeleri yapabilmek ve organik maddenin olgunlaşma düzeyini belirleyebilmek için veri üretmektir.

GC-MS analiz yöntemi, GC analizinde olduğu gibi doymuş hidrokarbon bileşenleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. GC-MS cihazı gaz kromatografi ile kütle spektrometre cihazlarının bir arayüz ile bağlanması şeklinde dizayn edilmiştir. Analiz, Trace-2000 GC ile donatılmış Finnigan MAT GCQ-Ion Trap GC-GC/MS sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GC, 0.25µm kalınlığındaki bir film ile kaplanmış, iç çapı 0.25mm olan bir 60m DB-1 fused silika kolon ile donatılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı öncelikle 50°C ‘de 10 dakikada bekletilerek dakikada 10°C arttırılarak 200°C’ye çıkarılmıştır. 200°C’de 15 dakika bekletildikten sonra dakikada 5°C arttırılarak 250°C’ye ulaşılmıştır. 250°C’de 24 dakika bekletilmiş ve dakikada 2°C arttırılarak 280°C’ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 24 dakika bekletilmiştir. Sıcaklık 280°C’den dakikada 1°C arttırılarak 290°C’ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 37 dakika sabit tutulmuştur. Kütle spektrometresi, 230°C kaynak sıcaklığında EI modunda (70 ev) çalıştırılmıştır. Triterpan ve steran dağılımları m/z 191 ve 217 için multiple ion monitoring tarafından analiz edilmiştir.

GC-MS analizinde yapılan temel işlemleri özetleyecek olursak; örnek kolon içerisinde bileşenlerine ayrılır ve ayrılan bileşenler kolon içinde helyum gazı ile taşınarak kütle spektrometrenin iyon oluşturma bölümüne gelir. Bir filaman üzerine uygulanan akım sonucu oluşan elektron demeti ile bombardıman olurlar. Elektronlar kolondan gelen moleküllere çarparak iyonlar oluşmasına neden olurlar. Oluşan iyonlar daha önceden

bilgisayara verilen bir komutla seçilebilmektedir. İyon kaynağında iyonlaşma olduktan sonra iyonlar analizör bölümüne girerler. Analizör iyonların kütlelerine göre ayrıldığı bölümdür. Kütlelerine göre ayrılan iyonlar “electron multiplier” tarafından sayılarak, bilgiler bilgisayara sinyaller halinde ulaşır ve toplam iyon kromatogramlar elde edilir. Kromatogramdan istenilen iyon kromatogramlar tek tek de elde edilebilir. Bu kromatogramlardaki piklerin her biri bir molekülü temsil etmektedir. Bu tanımlamalar yapılarak petrol ve bitüm örneklerinin moleküler olarak analizleri yapılmış olur (Bizim, 1993). Bu çalışmada kömür örneklerinden elde edilen bitümler, m/z 191 kütleli terpanlar ve m/z 217 steranlar için analiz edilmişlerdir.

3. BULGULAR

3.1. Genel Jeoloji

3.1.1. Giriş

Bu çalışmada inceleme alanlarının jeolojik özellikleri eski çalışmalardan derlenmiş olup, bu çalışmalardan yararlanarak haritalar ve kesitler hazırlanmıştır. Arazi çalışmalarında yalnızca kömürler ve birlikte buldukları seviyeler incelenmiştir. Eosen yaşlı kömür sahalarının başlıca jeolojik özellikleri şöyledir:

3.1.2. Amasya Bölgesi

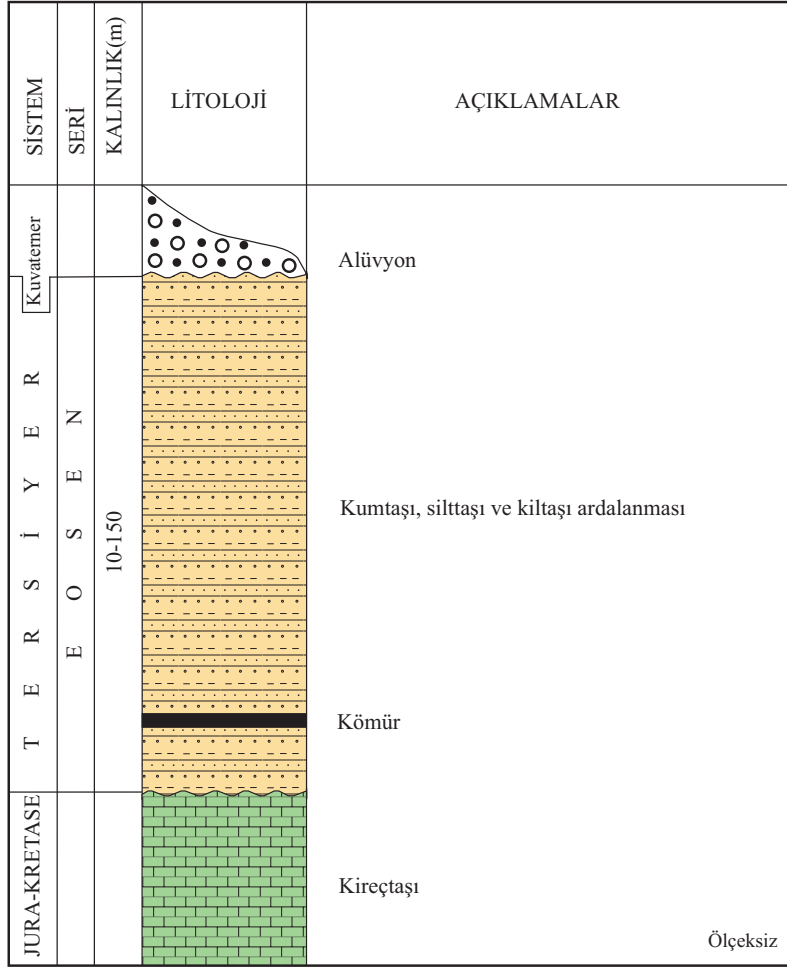
Amasya bölgesindeki kömürlü birimler dört ayrı saha yer almaktadır. Bunlardan Boğaköy madeni Boğaköy yöresinde, Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Armutlu madenleri ise Suluova yöresinde yer almaktadır.

3.1.2.1. Boğaköy Sahası

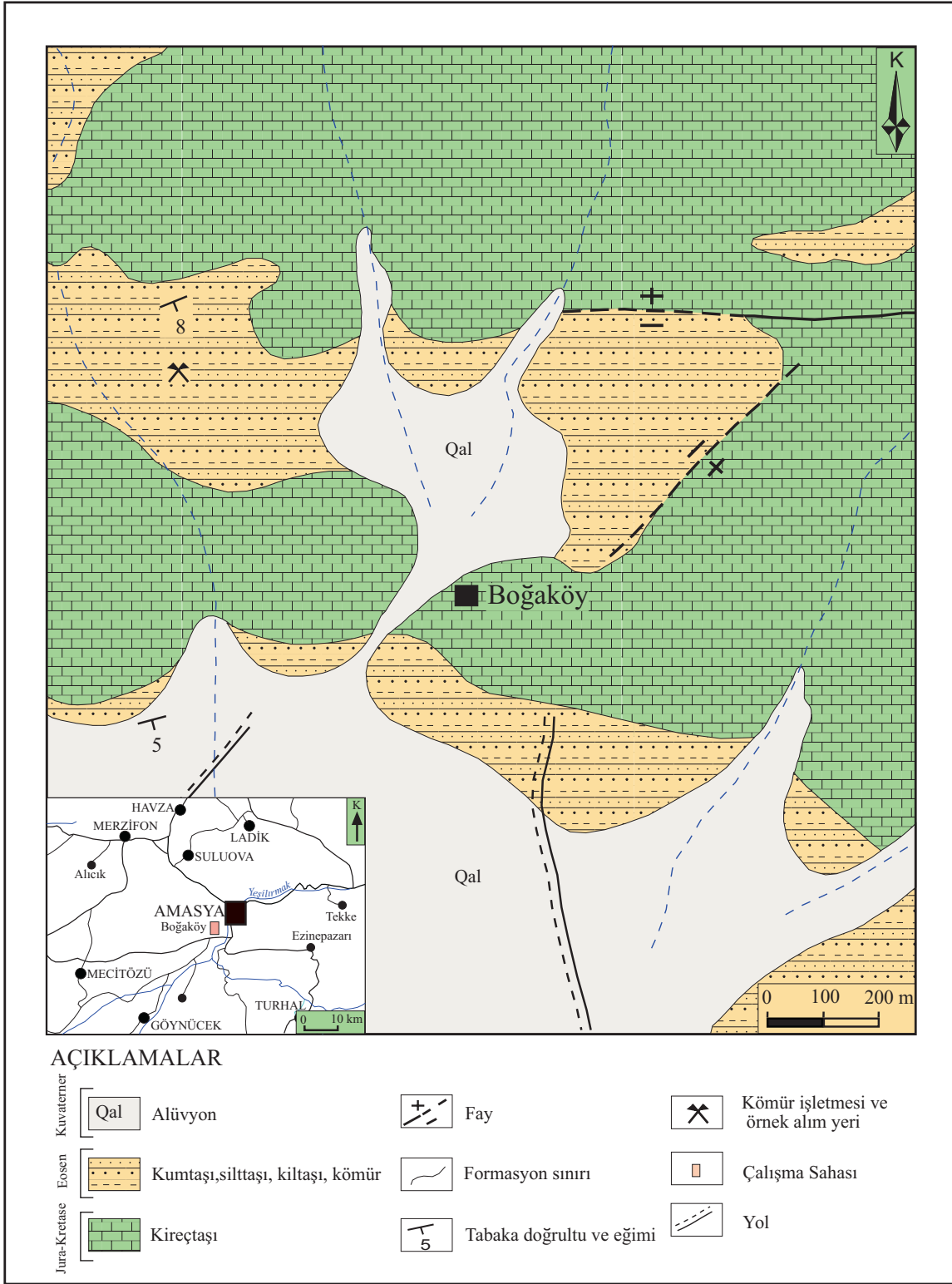
Sahanın genel jeolojik özellikleri Öz ve Göçmen (1988)'in çalışmalarından ve MTA Türkiye Linyit Envanteri kitabından derlenmiştir (Şekil 2). Bu çalışmalara göre sahanın genel jeolojik özellikleri şöyledir;

Sahada en altta Jura-Kretase yaşlı kireçtaşları yer alır. Bunun üzerine uyumsuz olarak Eosen yaşlı, sarı renkli karbonatlı kumtaşı, çakıltaşı, fosil kavkılı gri-yeşil-mavi renklerde silttaşı, kireçtaşı ve kömür istiflerinden oluşan birim gelmektedir. Karbonatlı kumtaşı ve çakıltaşları bol miktarda Nummulit fosilleri içerir. Kömürlü seviye sarı renkli karbonatlı kumtaşları altında yer alır. Tavan ve tabanında bol gastropod ve lamelli kavkılarını içeren silttaşı ve kilttaşları bulunur.

Eosen yaşlı çökeller üzerine, sahanın güneyinde oldukça geniş yayımlı olan genç alüvyonlar gelmektedir (Şekil 3).



Şekil 2. Boğaköy (Amasya) yöresi kömür sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit (Öz ve Göçmen (1988)'den yararlanılmıştır).



Şekil 3. Boğaköy (Amasya) Yöresi kömür sahasının genel jeoloji haritası (Öz ve Göçmen (1988)'in çalışmalarından sadeleştirilmiştir).

3.1.2.1.1. Boğaköy Sahası Kömürleri

Boğaköy sahası kömürleri Eosen yaşlı birimlerin tabana yakın seviyelerinde yer almaktadır. İşletmenin bulunduğu sahada kömürlü seviye sarı renkli karbonatlı kumtaşları altında bulunmaktadır. Burada kömürlü seviyenin taban ve tavanında bol gastropod ve lamelli kavkuları içeren gri-yeşil-koyu gri-mavi renk tonlarındaki silttaşı ve kilttaşları bulunmaktadır (Öz ve Göçmen , 1988).

YAŞ	KALINLIK (cm)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
E O S E N	180	Kiltaş		Kiltaş
		Kömür	● AB-4 ● AB-3 ● AB-2 ● AB-1	Kömür
		Kiltaş		Kiltaş

Şekil 4. Boğaköy kömür galerisine ait katman kesiti

Boğaköy'ün kuzeydoğusunda daha önceki yıllarda yapılan sondaj çalışmalarına göre 100.000 tonluk bir rezerv hesaplanmıştır. Bu bölgedeki kömür rezervlerinin 1969 yılından beri işletildiği için büyük bir bölümü tüketilmiştir. Rezervin bir kısmı da Boğaköy yerleşim alanının altında kaldığı için alınamamıştır. Bu alanda işletilecek olan kömür rezervi tahminen 5.000-10.000 ton kadardır (Öz ve Göçmen , 1988).

Bu çalışmada alınan örnekler, Boğaköy'ün kuzeybatısında kalan alandan, bir yıldır işletilmekte olan özel sektöre ait galeriden temin edilmiştir. Arazi çalışması esnasında bölgede işletilmekte olan başka bir galeri bulunmamaktadır. Örnek galerisinin bulunduğu alanda önceki yıllarda MTA tarafından yapılan sondaj çalışmalarında 40.000 tonluk görünür rezerv hesaplanmıştır. Bu rezervin 20.000 tonluk kısmının açık işletmeye elverişli olduğu saptanmıştır (Öz ve Göçmen, 1988).

Kömürler inceleme alanında mostra vermemektedirler. Sahada işletilmekte olan galeriden 100 m'de yapılan kesit ölçümünde 180 cm kalınlıkta kömür katmanı tespit edilmiştir (Şekil 4). Katman tabanda ve tavanda kıltaşı ile sınırlandırılmıştır. Kömür genel olarak koyu kahverengi ve siyah renklindedir. Killi kömür özelliğinde olup, parlak ara bantlar içerir. Kömür içerisinde yer yer pirit oluşumlarına rastlamak mümkündür.

3.1.2.2. Suluova Sahası

Sahanın genel jeolojik özellikleri Özdemir ve Bekmezci (1983)'ün çalışmalarından ve MTA Türkiye Linyit Envanteri kitabından derlenmiştir (Şekil 5). Bu çalışmalara göre sahanın genel jeolojik özellikleri şöyledir;

Sahada Jura-Kretase yaşlı kireçtaşları temel birimleri oluşturur (Şekil 6). Eosen ve Pliyosen'e ait çakıllar temel birimleri üzerine uyumsuz olarak gelir. Eosen tabandan itibaren Çeltek formasyonu, Armutlu formasyonu ve volkaniklerle temsil edilir.

Çeltek formasyonu, en altta kireçtaşı çakıllarından oluşan ince bir taban kongloması ile başlar. Taban konglomasının üzerine yeşilimsi gri renkte kongloma, kumtaşı ve yer yer silttaşı seviyeleri gelir. Tabandan itibaren 2.00-60.00 m. yukarıda Çeltek kömür damarı yer alır. Damarın hemen üzerinde tavan taşı olarak adlandırılan 0.30m. kalınlığında silisifiye silttaşı ve daha üstte kalınlığı 10.00-40.00 m. ler arasında değişen bitümlü şeyler bulunur. Bitümlü şeylerin üzerine de kongloma, kumtaşı ve marnlar gelmektedir. Armutlu formasyonu, Çeltek formasyonu üzerine uyumlu olarak gelir. Litolojisi marn, silttaşı ve kumtaşıdır. İçerisinde 1.00-1.50 m. kalınlığında Armutlu kömür

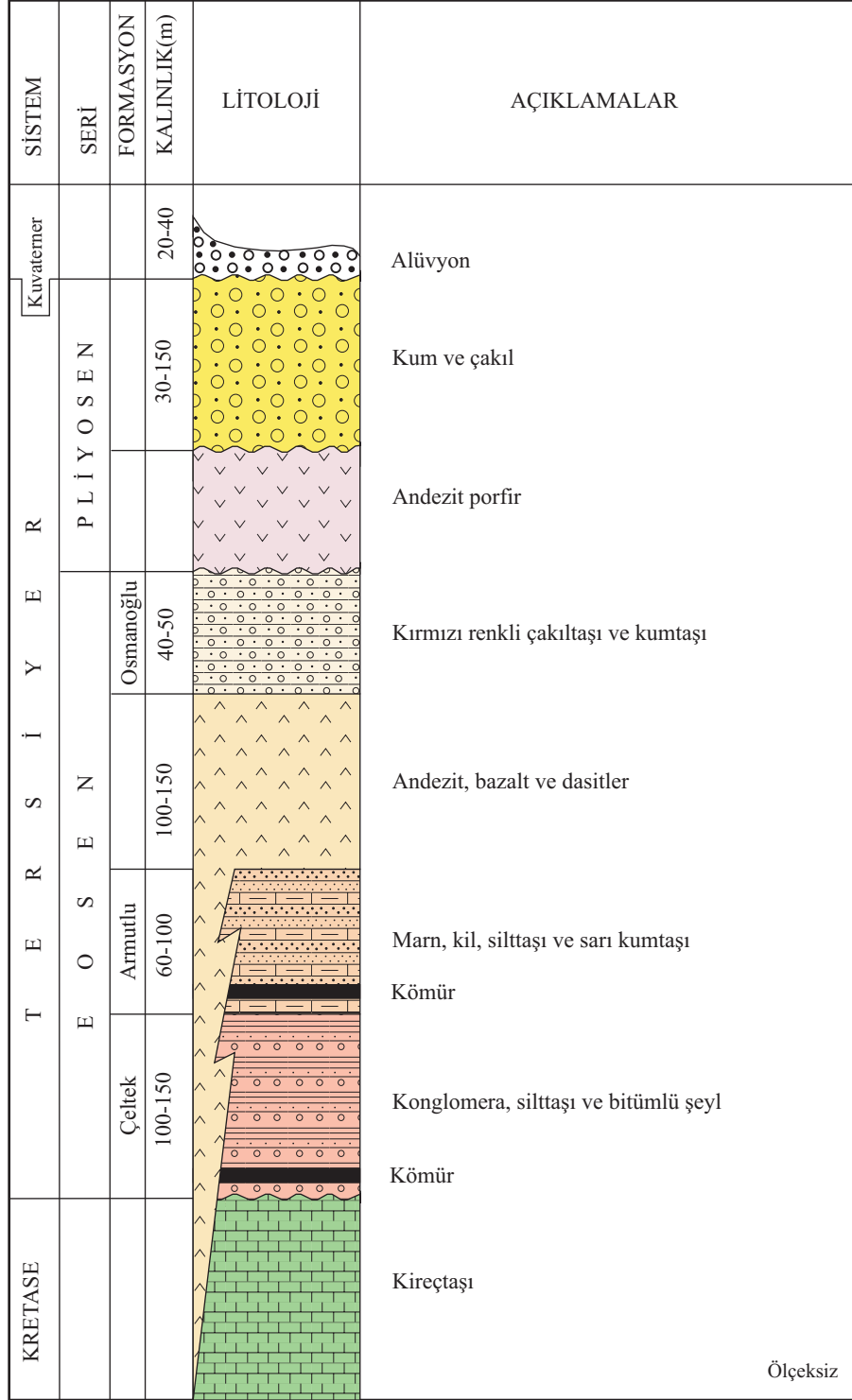
damarı bulunur. Armutlu formasyonunun üzerine yine Eosen yaşlı ve sırasıyla andezit, bazalt ve dasitlerden oluşan volkanitler, kırmızı renkli çakıltası ve kumtaşlarından oluşan Osmanoğlu formasyonu ve son olarak volkanik breş ve tüfler gelir. Pliyosen, altta andezitler , üstte kumtaşı ve çakıltaları ile temsil edilmiştir. Çalışma sahasının en genç birimleri Kuvaterner yaşlı alüvyonlardır. Bölgedeki tektonik hareketler, bir taraftan tabakaların kırılması ve kıvrımlanmasını etkilerken, diğer taraftan volkanik aktivitenin artmasına neden olmuştur. Temel kayaçları etkileyen büyük faylar kireçtaşı sırtlarına uygun olarak, genellikle KB-GD ve KD-GB doğrultuludur. Diğer küçük faylar bu doğrultuya verev olup, kömür işletmelerini etkilemektedir.

3.1.2.2.1. Çeltek Sahası Kömürleri

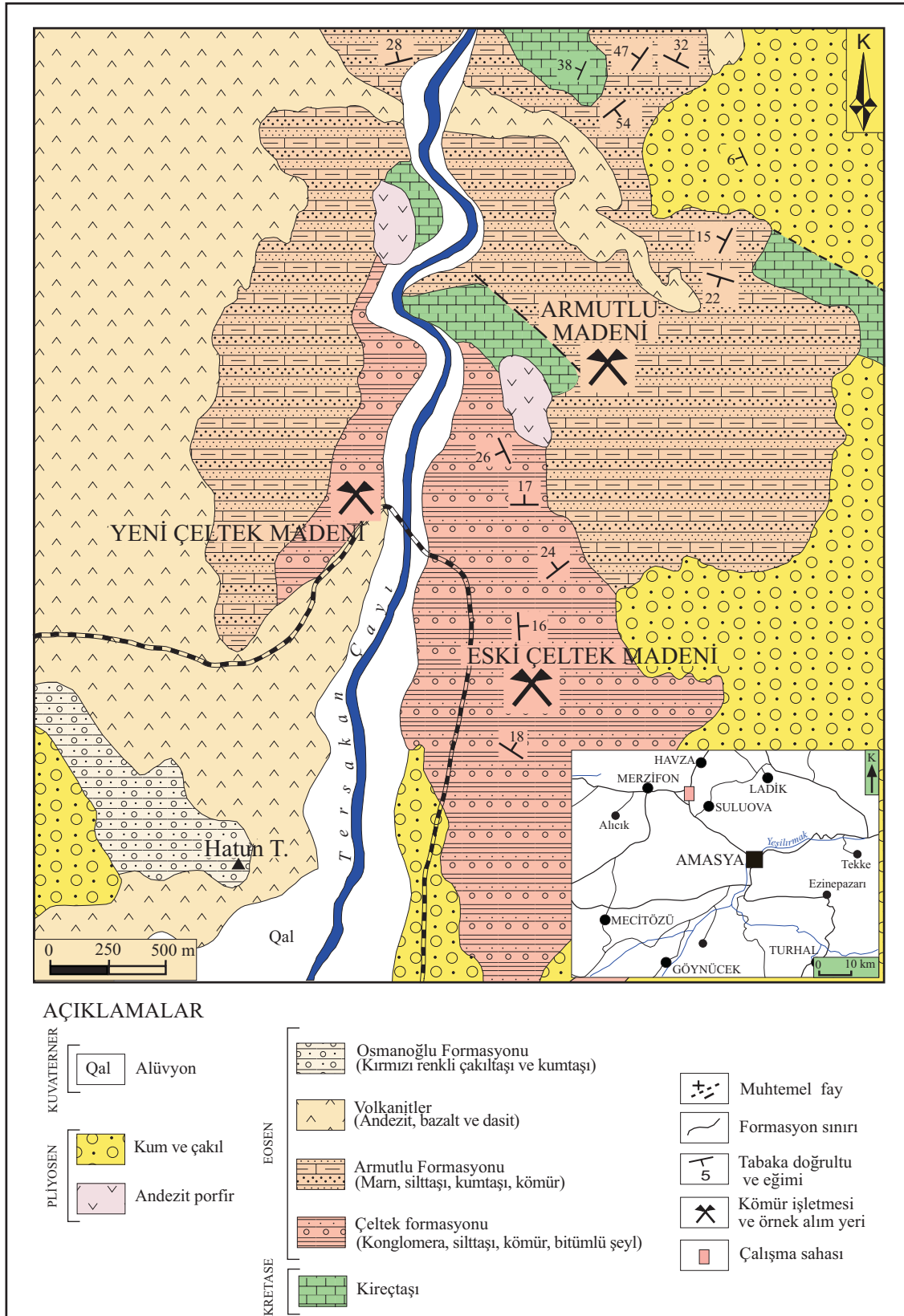
Çeltek kömürleri Eosen yaşlı formasyonlar içinde yer almaktadırlar. Kömürün tabanında kilttaşlarından oluşmuş seviyeler bulunmaktadır. Kömür damarları ocaklarda çeşitli seviyeler halinde görülmekte ve değişik kalınlıklar göstermektedir. Kömür damarı çeşitli ara kesmelere uğramış ve çatallanmıştır. Tektonik etkiler kömürün bazı kesimlerde toplanmasına neden olmuştur. Tektonik etkiler kısmen kömürün kalitesine de etki etmiştir. Kömürün üzerinde meydana getirdiği baskı kuvveti ısının artmasına ve kömürün kalitesinin yükselmesine neden olmuştur. Tektonizmanın daha yoğun olarak izlenebildiği Yeniçeltek kömür madeninde kömürleşme Eskiçeltek kömürlerine oranla daha ileri durumdadır. Fakat bu tektonik olayların olumsuz yanı; çatlak ve yarıklardan çevreye yayılan patlamalara ve kömürün yanmasına neden olan renksiz ve kokusuz bir gaz karışımı olan grizu oluşmasına uygun ortamlar hazırlaması ve sık sık ölümle sonuçlanan kazalara neden olmasıdır. Grizu patlamaları tektonik olaylar açısından daha sakin olan Eskiçeltek kömür madeninde fazla görülmemektedir (Gümüşsu, 1980).

Eskiçeltek kömür madeninde açık ve kapalı işletme yapılmakta olup, örnekler açık işletme sahasından alınmıştır (Şekil 7). Açık işletmede kömürün Çeltek Formasyonu içerisinde yer aldığı ve üzerinde bu formasyona ait sarı-gri renklerde tabakalanması net bir şekilde görülen kumtaşı, kiltası, siltaşlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Eskiçeltek kömür sahasından yapılan damar kesit ölçümlerinde kömür katmanında tabanında gri renkli kil tabakalarının tavanında ise bitümlü şeylerin yer aldığı görülür. Katman kesitinde 500 cm'lik bir kömür katmanı ölçülmüştür (Şekil 8). Kömür killi kömür niteliğinde, siyah

ve mat renklerdedir. Kömür parçalandığında tabaka düzlemlerine paralel olarak kolayca ayrılabilir. Kömür parçalandığında tabaka düzlemlerine paralel olarak kolayca ayrılabilir.



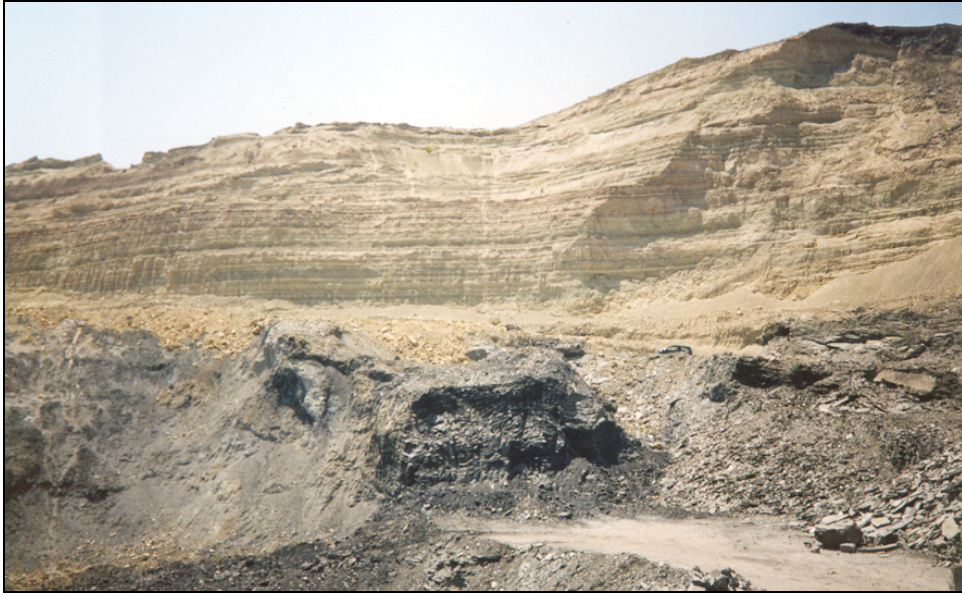
Şekil 5. Suluova (Amasya) yöresine ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit (Özdemir ve Bekmezci (1983)'den yararlanılmıştır).



Şekil 6. Suluova (Amasya) yöresi kömür sahalarının genel jeoloji haritası (Özdemir ve Bekmezci'nin (1983) çalışmalarından sadeleştirilmiştir).

Eskiçeltek madeninde MTA tarafından yapılan sondajlı çalışmalarda 4.000.000 ton muhtemel ve mümkün rezerv hesaplanmıştır. Bu rezervin % 30-40'lık kısmı kapalı işletme yöntemiyle çıkarılmıştır. Kapalı işletmeyle çıkarılamayan kısmı açık işletme yöntemiyle çıkarılmaya çalışılmaktadır.

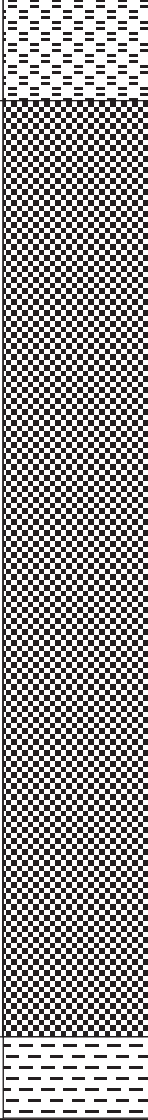
Yeniçeltek madeninde kapalı işletme yöntemi kullanılmaktadır. İşletme 1956 yılından beri çalışmaktadır. İşletmenin yıllık üretimi 150.000 ton civarındadır. MTA tarafından 1989 yılında yapılan rezerv ölçümlerine göre; 2.736.000 ton görünür rezerv, 17.055.000 ton muhtemel rezerv hesaplanmıştır.



Şekil 7. Eskiçeltek (Suluova-Amasya) açık işletme sahası ve Eosen yaşlı kömürlü birimler

Yeniçeltek kömür madenine ait örnekler 375m derinlikteki galeri aynasından alınmıştır. Madende grizu tehlikesi bulunduğundan galeri aynası fotoğraflanamamıştır.

Yeniçeltek madeninden alınan kömür örneklerinin koyu siyah renkli ve Eskiçeltek madenine göre daha az killi ve daha parlak olduğu görülmüştür. Ölçülen galeri kesitinde 40, 130 ve 30 cm kalınlığında killerle aralanmalı kömür katmanlarına rastlanmıştır. Kömür katmanları tabanda killerle, tavanda ise bitümlü şeyllerle sınırlandırılmıştır (Şekil 9).

YAŞ	KALINLIK (cm)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
E O S E N	500		● AEÇ-4 ● AEÇ-3 ● AEÇ-2 ● AEÇ-1	Bitümlü şeyl Kömür Kiltası

Şekil 8. Eskiçelttek kömür galerisine ait katman kesiti

YAŞ	KALINLIK (cm)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
E O S E N				Bitümlü şeyl
	30		● AYÇ-7	Kömür
	28		● AYÇ-6	Kiltaşı
	130		● AYÇ-5	Kömür
	20		● AYÇ-3	Kiltaşı
	40		● AYÇ-2	Kömür
			● AYÇ-1	Kiltaşı

Şekil 9. Yeniçelttek örnek galerisine ait katman kesiti

3.1.2.2.2. Armutlu Sahası Kömürleri

Armutlu kömür katmanı Çelttek Formasyonu üzerine uyumlu olarak gelen Eosen yaşlı Armutlu Formasyonunun taban kesiminde yer almaktadır. Armutlu Formasyonu başlıca marn, silttaşı, kiltası ve kumtaşlarından oluşmaktadır (Şekil 10). Armutlu kömür katmanı 100-150 cm kalınlığındadır. Yüzeyle mostra vermemektedir.



Şekil 10. Armutlu (Suluova-Amasya) Sahasında yüzeyleyen Armutlu Formasyonu

Armutlu kömür madeni özel işletme tarafından kapalı işletme yöntemiyle işletilmektedir. Kömür sığ derinliktedir. Örnekler galeri içinden 160 m'den alınmıştır.

Galeri kesit ölçümlerine göre 70 ve 20 cm'lik kömür katmanları tespit edilmiştir. Kömür katmanları killer ile ardalanmalıdırlar. Katman kesiti taban ve tavanda da killer ile sınırlanmıştır. 70 cm'lik katman killi kömür özelliğinde, 20 cm'lik tavan katmanı ise temiz kömür özelliğindedir (Şekil 11). Armutlu kömür sahası için MTA tarafından yapılan sondajlarla belirlenen muhtemel rezerv 1983 yılında 769.000 ton civarındadır.

YAŞ	KALINLIK (cm)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
E O S E N				Killi kumtaşı
	20		● AA-4	Kömür
	20			Kiltaşı
	70		● AA-3 ● AA-2	Kömür
	50		● AA-1	Kiltaşı

Şekil 11. Armutlu kömür galerisine ait katman kesiti

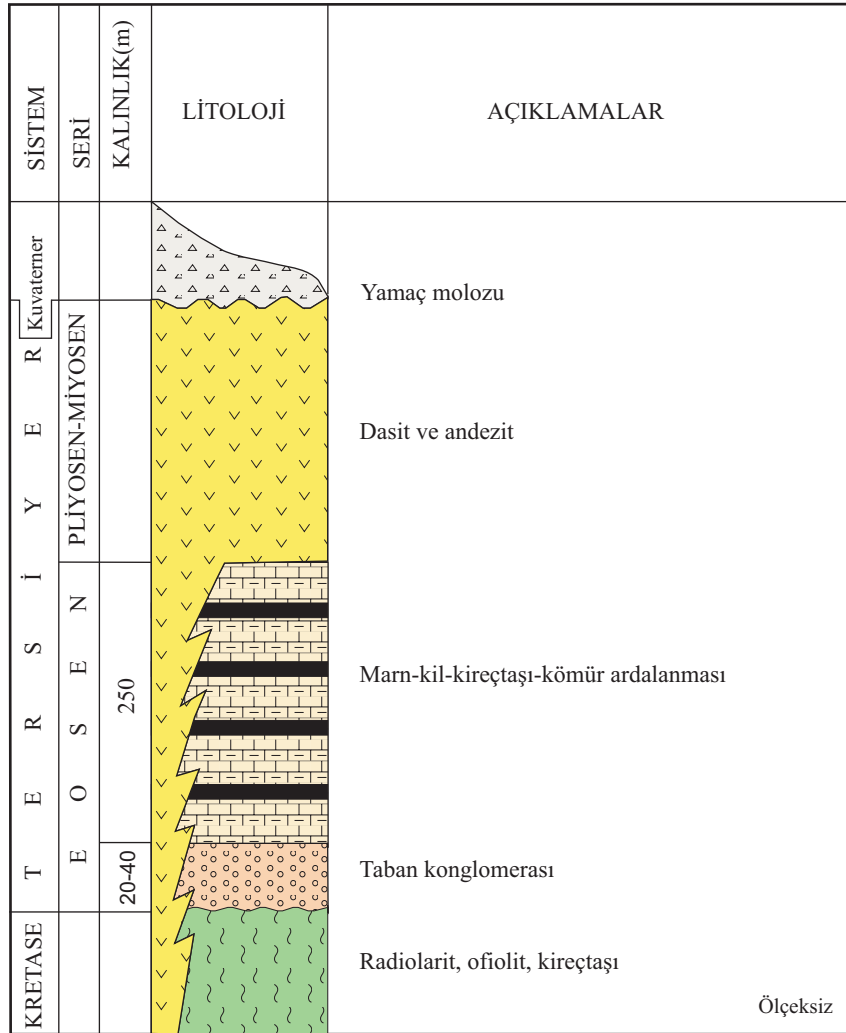
3.1.2.3. Kastamonu Sahası

Sahanın genel jeolojik özellikleri Özen'in (1975) çalışmalarından ve MTA Türkiye Linyit Envanteri kitabından derlenmiştir (Şekil 12). Bu çalışmalara göre sahanın genel jeolojik özellikleri şöyledir;

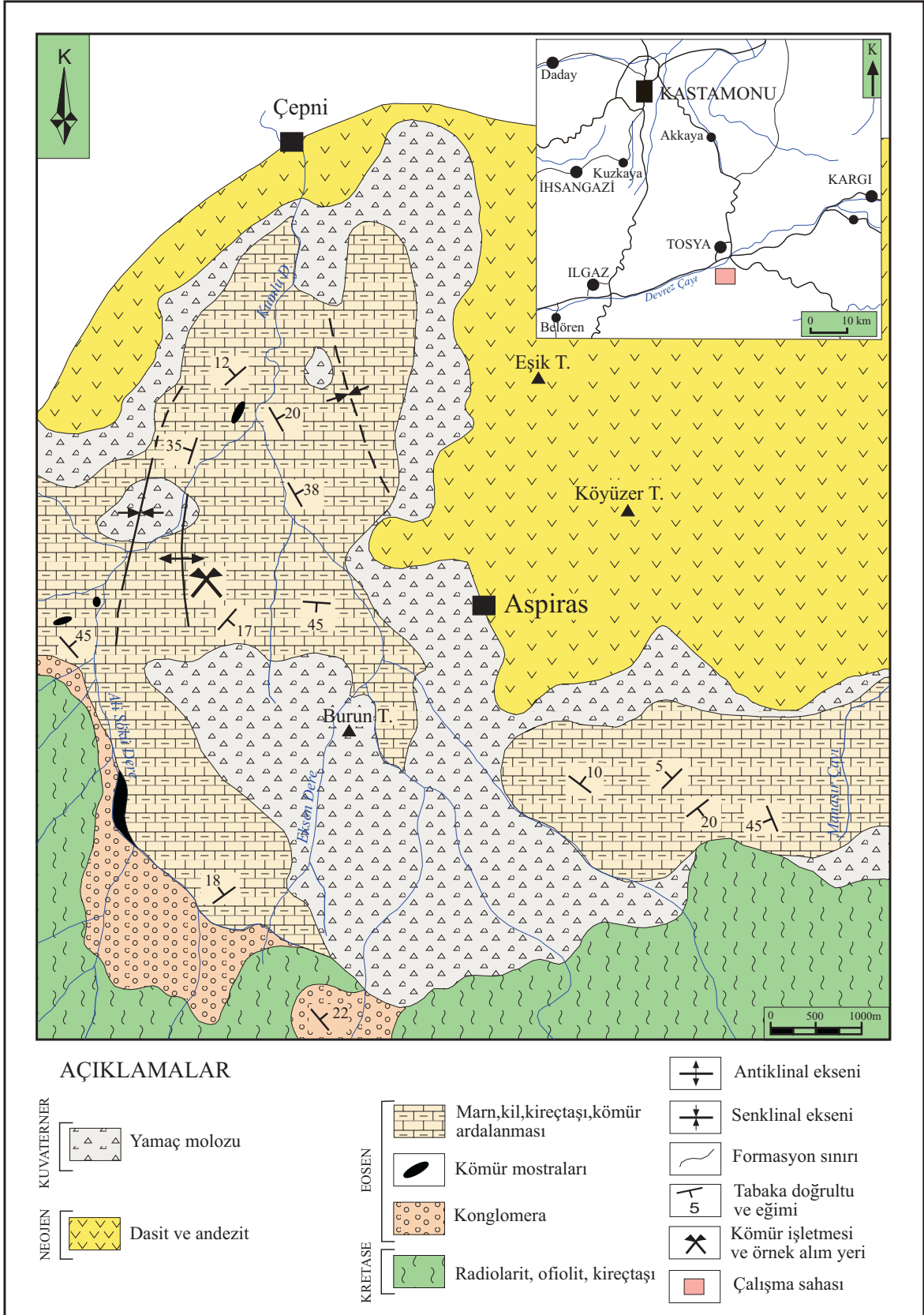
Eosen, Kretase yaşlı temel kayaçları üzerine uyumsuz olarak gelir ve taban konglomerası ile başlar. Bu konglomeranın çakılları temel kayaçlarından oluşmuştur (Şekil 13). Taban konglomerası üzerinde, koyu sarı renkli kireçtaşı bantları, gri- yeşil renkli kil-kiltaşı-marn-kumlu kireçtaşı ve çeşitli kömür damarları araldanmasından oluşan kömürlü marn-kireçtaşı serisi bulunmaktadır. Neojen kayaçları, volkanitlerle temsil edilmiştir. Sahada tüfler, andezit ve dasitler geniş alanlar kaplar. Neojen sonrası kayaçlar, güneyde temele yakın kısımlarda radyolarit ve ofiyolit molozları, kuzeyde ise Neojen volkanitlerine ait dasit ve andezit molozları ile temsil edilir.

Çalışma sahasında, genellikle kıvrım tektoniği hakim görülmektedir. Tabakalar KD

ve KB yönünde eğimli olup eğimleri 10°- 45° arasında değişmektedir.



Şekil 12. Aspiras-Çepni (Kastamonu-Tosya) yöresine ait stratigrafik dikme kesit (Özen'in (1975) çalışmasından yararlanılmıştır).



Şekil 13. Aspiras-Çepni (Kastamonu-Tosya) kömür sahalarının genel jeoloji haritası (Özen'in (1975) çalışmasından sadeleştirilmiştir).

3.1.2.3.1. Aspiras Sahası (Kastamonu) Kömürleri

Çalışma alanı içerisindeki kömürler Aspiras-Çepni yörelerinde Eosen yaşlı birimler içerisinde, kil-kireçtaşı-marn ile ardalanmalı olarak bulunmaktadır. Kömür mostraları Ali Sökü deresi boyunca görülebilmektedir (Şekil 14). Kömürlü seviyenin kalınlığı yaklaşık olarak 250 m kadardır.



Şekil 14. Aspiras (Kastamonu-Tosya) sahasında yüzeyleyen kömürlü birimler



Şekil 15. Aspiras (Kastamonu-Tosya) sahası galeri aynası

Çalışma kapsamındaki kömür örnekleri Ali Sökü derenin karşısında henüz açılmakta olan, özel sektöre ait galeriden alınmıştır. Galeri aynası 14 m’de bulunmaktadır. Galeri kesitinde bölgedeki kıvrımlanmayı izlemek mümkündür. Katman kesiti antiklinalin sol kanadı şeklinde ve kömür-kil, killi kömür ardalanmasından oluşmaktadır. Kesit yüzeyinde yoğun oksitlenme görülmektedir (Şekil 15).

Örnek galeri kesitinde taban taşını bitümlü şeyler oluşturmaktadır (Şekil 16). Kömür damarları killerle ardalanmalı olarak bulunmaktadır. Kesitin tavanını ise tavan kili oluşturmaktadır.

YAŞ	KALINLIK (cm)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
E O S E N				Kiltaşı
	42		● KTA-8	Killi kömür
	12		● KTA-7	Kömür
	8		● KTA-6	Kiltaşı
	9		● KTA-5	Mat kömür
	23		● KTA-4	Kömür
	7		● KTA-3	Killi kömür
	45			Kiltaşı
	40		● KTA-2	Kömür
			● KTA-1	Bitümlü şeyl

Şekil 16. Aspiras-Çepni (Kastamonu-Tosya) kömür galerisine ait katman kesiti

Yöredeki ekonomik olabilecek katmanların birçoğu işletilmiştir. MTA'nın yapmış olduğu sondaj çalışmalarında mostralarda görülen kalınlıkların eğim yönünde kısa mesafelerde azaldığı görülmüştür. Kömür damarları ince ve kalite olarak da bozulmuştur. MTA'nın 1986 yılındaki rezerv değerlendirmesinde Karhın yöresi de dikkate alındığında 195.000 ton görünür rezerv, 117.000 ton muhtemel rezerv hesaplanmıştır.

3.1.2.4. Bolu Sahası

Sahanın genel jeolojik özellikleri Erdem ve Akalın'ın (1983) çalışmalarından ve MTA Türkiye Linyit Envanteri kitabından derlenmiştir (Şekil 17). Bu çalışmalara göre sahanın genel jeolojik özellikleri şöyledir;

İnceleme alanında Paleozoyik yaşlı metamorfik ve magmatik seri ile rekristalize kireçtaşları ve Mesozoyik yaşlı kırmızı, mikalı, sert kumtaşı ile rekristalize kireçtaşları temel birimlerini oluşturur (Şekil 18).

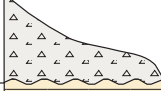
Eosen, iki bölüme ayrılarak incelenmiştir. İpresiyen, kireçtaşı ve marnlardan oluşur. Kireçtaşları genellikle kumlu ve denizel fosillidir. Lütseyen, 7 birime ayrılarak incelenmiştir. Birim tabanda nummulitli kireçtaşı ile başlar, bunun üzerine gri-yeşil renkli marnlar, daha sonra bitümlü kireçtaşı seviyesi gelir. Taban kısmına yakın yerlerde kömür damarı bulunan kırmızı-yeşil renkli birim ile devam eden Lütseyen birimleri, bitümlü kireçtaşı, bol fosilli marn-kireçtaşı ve plaket marnlar ile sona erer.

Kuvaterner yamaç molozları ve alüvyonlar ile temsil edilir.

Kuzeydeki Paleozoyik yaşlı Bolu masifi ile güneydeki Arkot Dağı Paleozoyik masifi ve granit kütlelerinin KB-GD yönlü sıkıştırmaları sonucu inceleme alanında bindirme ve ters faylar, ayrıca gerilim kuvvetleri etkisi altında bir takım normal faylar oluşmuştur. Sıkışma zonlarında tabaka eğimleri oldukça fazladır. Bu sıkışmaya paralel olarak sahada antiklinal ve senklinaller gelişmiştir.

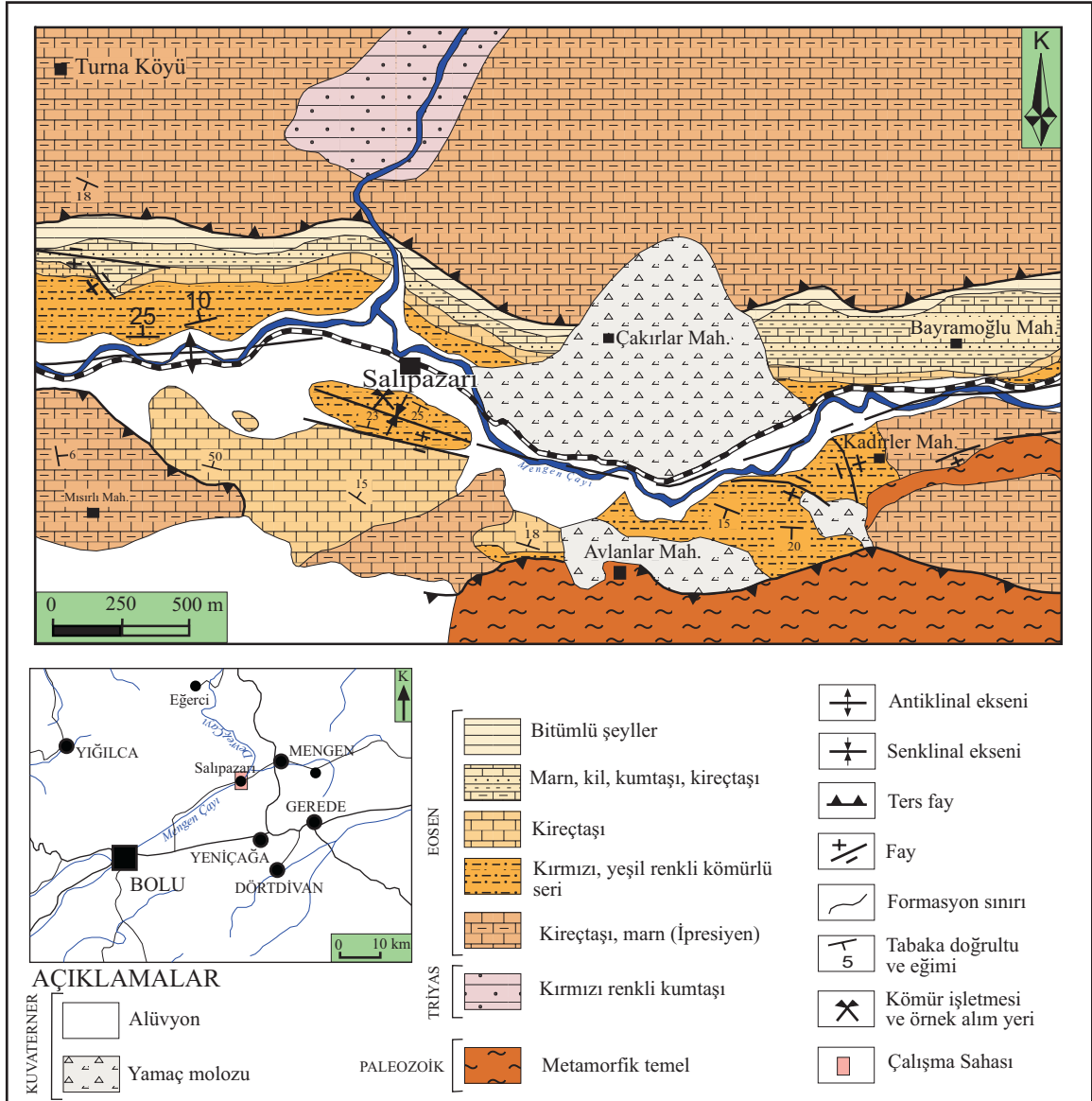
3.1.2.4.1. Salıpazarı Sahası (Bolu) Kömürleri

Çalışma kapsamındaki kömürler Bolu-Mengen-Salıpazarı yöresindeki Eosen yaşlı formasyonlar içerisinde yer alan kömürlerden seçilmiştir. Kömür, konglomera ve kireçtaşı bantları içeren kırmızı, yeşil renkli birim içerisinde tek katman şeklinde bulunmaktadır.

SİSTEM SERİ	KALINLIK(m)	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR	
				Kuvaterner
Kuvaterner	50		Alüvyon	
	50		Yamaç molozu	
	200			
	E R E N	50-200		Bitümlü şeyller ve kireçtaşı
		200-600		Marn, kil, kumtaşı ve kireçtaşı ardışığı
		20-60		Bol çatlaklı, fosilli, bitümlü kireçtaşı
300-450			Konglomera ve kireçtaşı bantları içeren kırmızı, yeşil renkli seri	
E R E N	300-500		Kömür	
	300-500		Marn, kil ve yer yer ince kumtaşı ve konglomera ara katkılı, yanal fasiyes geçişli kalın kireçtaşı seviyeleri	
TRİYAS	150		Marn arabantlı, kırmızı renkli, mikalı, ince tabakalanmalı ve ince taneli kumtaşı	
			Metamorfik temel	

Ölçeksiz

Şekil 17. Salıpazarı (Bolu-Mengen) yöresine ait stratigrafik dikme kesit (Erdem ve Akalın'ın (1983) çalışmasından yararlanılmıştır).



Şekil 18. Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömür sahasının genel jeoloji haritası (Erdem ve Akalın'ın (1983) çalışmasından sadeleştirilmiştir).

Önceki çalışmalarda yörede üç ayrı kömür damarı varmış gibi görünmesine rağmen kömürün tek damar olduğu, tektonik durum göz önüne alındığında tek damarın üç sıra halinde görüldüğü söylenmiştir (Uysallı, 1961). Eosen yaşlı kırıntılı çökeller örnek madenin hemen yakınında yol yarmalarında izlenebilmektedir (Şekil 19).



Şekil 19. Salıpazarı (Bolu) sahasındaki Eosen yaşlı kırıntılı çökeller

Bu çalışmada örnekler, Salıpazarı'nda özel işletmeye ait galeriden alınmıştır .Örnek galerisinde 80 m yer altından ölçülen katman kesitinde kömürün tabandan kıltaşı ile, tavandan ise kireçtaşı ile sınırlandırılmış olduğu görülmüştür (Şekil 20). Kömür katmanının kalınlığı 250 cm'dir. Kömür parlak siyah renkte, kilsiz ve kil arakesmesiz görünümündedir.

Salıpazarı-Merkeşler (Bolu-Mengen) Sahası içerisinde yer alan Eosen yaşlı kömürlerin rezervi alt ve üst damar olarak toplam 98.088.732 ton olarak hesaplanmıştır (Erdem ve Akalın, 1983). Bu rezervin bir kısmı çıkarılmıştır. İşletmeler açık ve kapalı işletme şeklinde çalışmıştır.

YAŞ	KALINLIK (cm)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
E O S E N	250		● BMS-4	Kireçtaşı
			● BMS-3	Kömür
			● BMS-2	
		● BMS-1	Kiltaşı	

Şekil 20. Salıpazarı (Bolu) galerisine ait katman kesiti

3.2. Kaba (Proximate) Kimyasal Analizler

3.2.1. Giriş

Kaba kimyasal analizler kapsamında; Boğaköy (Amasya), Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu (Suluova-Amasya), Aspiras (Tosya-Kastamonu) ve Salıpazarı (Mengen-Bolu) sahalarında bulunan kömür madenlerinden alınan kömür örneklerinin kaba nem, nem, uçucu madde, kül, bağlı karbon, toplam kükürt ve üst ısıl değer analizleri yapılmıştır. Kaba kimyasal analizler, incelenen kömürlerin kimyasal özellikleri belirlemek ve farklı sahalar arasındaki kimyasal benzerlik ve farklılıkları korele etmek amacıyla yapılmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda her bir sahadan ikişer örnek seçilmiş ve kaba analizler Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Kömür Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.2. Amasya Bölgesi Kömürlerinin Kimyasal Özellikleri

3.2.2.1. Boğaköy Sahası

Kimyasal analizi yapılan AB-1 ve AB-2 nolu örnekler Boğaköy'ün kuzeybatısında bulunan özel işletmeye ait kömür galerisinden alınmıştır.

Tablo 1. Boğaköy (Amasya) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları

Saha/Örnek No	Orjinal Kömürde	Havada Kurutulmuş Kömürde					Üst Isıl Değer (kcal/kg)
	Kaba Nem (%)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Kül (%)	Bağlı C (%)	Toplam S (%)	
Amasya-Boğaköy							
AB-1	9.52	4.69	24.73	56.31	14.27	4.71	2081
AB-4	10.38	5.29	31.60	46.57	16.54	4.86	2982
Ortalama	9.95	4.99	28.17	51.44	15.41	4.79	2532

AB-1 ve AB-2 nolu örneklerin kaba kimyasal analizleri sonucu ortalama kaba nem % 9.95, nem % 4.99, uçucu madde % 28.17, kül % 51.44, bağlı karbon % 15.41, toplam kükürt % 4.79 olarak hesaplanmıştır. Üst ısıl değer bu iki örnek için ortalama 2532 kcal/kg bulunmuştur (Tablo 1). Boğaköy madeninden alınan bu örnekler inceleme alanlarındaki

kömürler ile karşılaştırıldığında en düşük kalori değerine sahiptirler. Söz konusu örneklerin kül içerikleri incelendiğinde ortalama % 51.44 gibi yüksek bir değerde olduğu ve kül içeriği arttıkça kalori değerinin azaldığı görülmektedir. İncelenen tüm sahalar içinde en yüksek kül değeri Boğaköy sahasına aittir.

3.2.2.2. Suluova Sahası

3.2.2.2.1. Yeniçeltek Sahası

Yeniçeltek sahası kapalı işletmesinden alınan AYÇ-1 ve AYÇ-4 nolu kömür örnekleri üzerinde yapılan kaba kimyasal analiz sonuçları Tablo 2’de verilmiştir. AYÇ-1 ve AYÇ-4 nolu örneklerin kaba kimyasal analiz sonuçlarına göre ; ortalama kaba nem % 3.64, nem % 2.13, uçucu madde % 34.75, kül % 28.07, bağlı karbon % 35.06, toplam kükürt % 1.86 olarak hesaplanmıştır. Üst ısıl değer bu iki örnek için ortalama 5310 kcal/kg bulunmuştur.

Tablo 2. Yeniçeltek (Amasya-Suluova) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları

Saha/Örnek No	Orjinal Kömürde	Havada Kurutulmuş Kömürde					Üst Isıl Değer (kcal/kg)
	Kaba Nem (%)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Kül (%)	Bağlı C (%)	Toplam S (%)	
Amasya-Yeniçeltek							
AYÇ-1	2.97	1.86	31.22	38.03	28.89	1.96	4468
AYÇ-4	4.31	2.39	38.28	18.1	41.23	1.76	6151
Ortalama	3.64	2.13	34.75	28.07	35.06	1.86	5310

3.2.2.2.2. Eskiçeltek Sahası

Eskiçeltek sahası açık işletme sahasından alınan AEÇ-1 ve AEÇ-4 nolu kömür örnekleri üzerinde yapılan kaba kimyasal analiz sonuçları Tablo 3’te verilmiştir. AEÇ-1 ve AEÇ-4 nolu örneklerin kaba kimyasal analiz sonuçlarına göre ; ortalama kaba nem % 5.77, nem % 2.98, uçucu madde % 45.10, kül % 9.27, bağlı karbon % 42.66, toplam kükürt % 1.01 olarak hesaplanmıştır. Üst ısıl değer ortalama 6947 kcal/kg olarak bulunmuştur.

Tablo 3. Eskiçelttek (Amasya-Suluova) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları

Saha/Örnek No	Orjinal Kömürde	Havada Kurutulmuş Kömürde					Üst Isıl Değer (kcal/kg)
	Kaba Nem (%)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Kül (%)	Bağlı C (%)	Toplam S (%)	
Amasya-Eskiçelttek							
AEÇ-1	6.04	2.87	45.29	9.40	42.44	0.97	6986
AEÇ-4	5.49	3.09	44.91	9.13	42.87	1.04	6907
Ortalama	5.77	2.98	45.10	9.27	42.66	1.01	6947

3.2.2.2.3. Armutlu Sahası

Kimyasal analizi yapılan AA-2 ve AA-4 nolu örnekler özel işletmeye ait kömür galerisinden alınmıştır.

AA-2 ve AA-4 nolu örneklerin kaba kimyasal analizleri sonucu ortalama kaba nem % 7.12, nem % 3.25, uçucu madde % 27.00, kül % 42.25, bağlı karbon % 27.51, toplam kükürt % 1.55 olarak hesaplanmıştır. Ortalama üst ısıl değer bu iki örnek için 3868 kcal/kg olarak bulunmuştur (Tablo 4).

Tablo 4. Armutlu (Amasya-Suluova) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları

Saha/Örnek No	Orjinal Kömürde	Havada Kurutulmuş Kömürde					Üst Isıl Değer (kcal/kg)
	Kaba Nem (%)	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Kül (%)	Bağlı C (%)	Toplam S (%)	
Amasya-Armutlu							
AA-2	6.55	3.12	26.89	43.61	26.38	2.33	3723
AA-4	7.69	3.37	27.10	40.89	28.64	0.77	4013
Ortalama	7.12	3.25	27.00	42.25	27.51	1.55	3868

3.2.3. Kastamonu Bölgesi Kömürlerinin Kimyasal Özellikleri

3.2.3.1. Aspiras-Çepni (Tosya) Sahası

Aspiras-Çepni sahası kapalı işletmesinden alınan KTA-1 ve KTA-4 nolu kömür örnekleri üzerinde yapılan kaba kimyasal analiz sonuçları Tablo 5'te verilmiştir. KTA-1 ve

KTA-4 nolu örneklerin kaba kimyasal analiz sonuçlarına göre ; ortalama kaba nem % 11.68, nem % 5.88, uçucu madde % 38.94, kül % 15.07, bağlı karbon % 40.11, toplam kükürt % 6.29 olarak hesaplanmıştır. Üst ısıl değer bu iki örnek için ortalama 5149 kcal/kg olarak bulunmuştur.

Tablo 5. Aspiras-Çepni (Tosya-Kastamonu) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları

Saha/Örnek No	Orjinal Kömürde	Havada Kurutulmuş Kömürde					Üst Isıl Değer (kcal/kg)
	Kaba Nem (%)	Uçucu Nem (%)	Madde (%)	Kül (%)	Bağlı C (%)	Toplam S (%)	
Kastamonu-Tosya-Aspiras							
KTA-1	11.27	5.99	38.50	16.13	39.38	7.49	4992
KTA-4	12.09	5.77	39.38	14.01	40.84	5.08	5306
Ortalama	11.68	5.88	38.94	15.07	40.11	6.29	5149

3.2.4. Bolu Bölgesi Kömürlerinin Kimyasal Özellikleri

3.2.4.1. Salıpazarı (Mengen) Sahası

Kaba kimyasal analizleri yapılan BMS-1 ve BMS-3 nolu örnekler özel işletmeye ait kömür galerisinden alınmıştır.

BMS-1 ve BMS-3 nolu örneklerin kaba kimyasal analizleri sonucu ortalama kaba nem % 3.93, nem % 2.17, uçucu madde % 51.62, kül % 3.37, bağlı karbon % 42.85, toplam kükürt % 13.82 olarak hesaplanmıştır. Üst ısıl değer ortalama 7250 kcal/kg olarak bulunmuştur (Tablo 6).

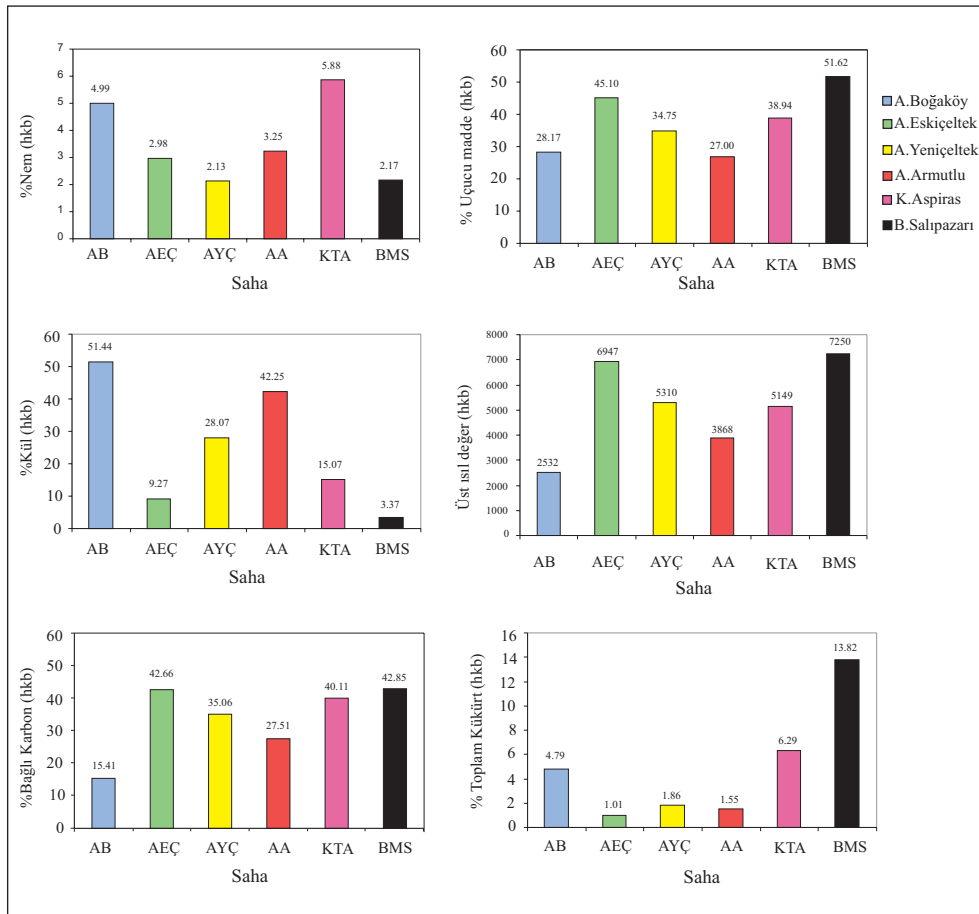
Tablo 6. Salıpazarı (Mengen-Bolu) sahası kömürlerine ait kaba kimyasal analiz sonuçları

Saha/Örnek No	Orjinal Kömürde	Havada Kurutulmuş Kömürde					Üst Isıl Değer (kcal/kg)
	Kaba Nem (%)	Uçucu Nem (%)	Madde (%)	Kül (%)	Bağlı C (%)	Toplam S (%)	
Bolu-Mengen-Salıpazarı							
BMS-1	3.89	2.16	51.60	3.38	42.86	13.53	7247
BMS-3	3.69	2.18	51.63	3.35	42.84	14.10	7252
Ortalama	3.93	2.17	51.62	3.37	42.85	13.82	7250

Salıpaazarı sahasına ait örneklerin % uçucu madde, % toplam kükürt ve üst ısıl değer açısından diğer inceleme alanları arasında en yüksek, % kül değerleri açısından ise en düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür.

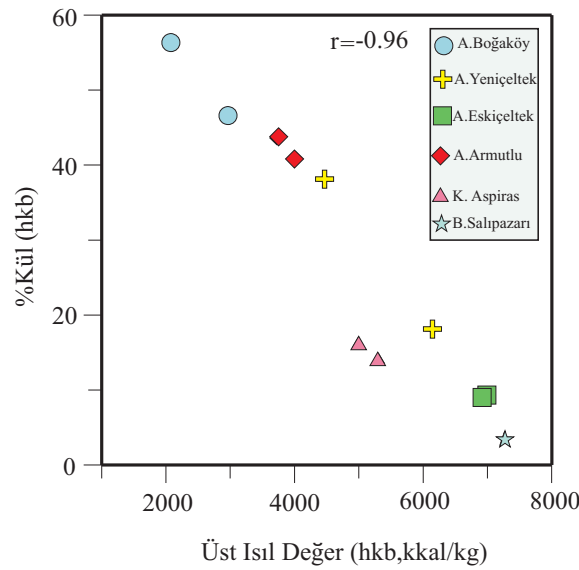
3.2.5. Kömür Sahalarının Karşılaştırılması

İnceleme alanlarının kaba analiz sonuçları karşılaştırıldığında, havada kuru bazda ortalama nem değerlerinin tüm alanlarda düşük olduğu görülmüştür (Şekil 21). En düşük ortalama nem içeriği (% 2.13) Yeniçelttek sahasında, en yüksek ortalama nem içeriği (% 5.88) ise Aspiras sahasında gözlenmiştir. Ortalama uçucu madde miktarı Armutlu sahasında en düşük (% 27.00), Salıpaazarı sahasında en yüksek (% 51.62) degerde ölçülmüştür.



Şekil 21. Tüm sahalara ait kaba analiz sonuçları (hkb: havada kuru bazda)

Ortalama kül değerleri sahalarda % 3.37'den % 51.44'e kadar geniş bir aralıkta değerler vermiştir. En düşük ortalama kül değerine sahip olan Salıpazarı sahasında üst ısıl değer 7250 kcal/kg ile sahalarda en yüksek kalori değerine sahip olduğu, en yüksek kül değerine sahip olan Boğaköy sahasının ise 2532 kcal/kg ile en düşük kalori değeri gösteren saha olduğu görülmüştür. Tüm sahalarda kül miktarının artmasıyla ısıl değerlerin azaldığı, kül ile ısıl değerler arasında negatif bir ilişki olduğu görülmüştür (Şekil 22).



Şekil 22. Farklı sahalarda üst ısıl değer - % kül ilişkisi

En yüksek ortalama bağlı karbon değeri (% 42.85) Salıpazarı sahasında , en düşük ortalama bağlı karbon değeri (%15.41) Boğaköy sahasında ölçülmüştür. Diğer sahalarda belirgin farklılık bulunmamaktadır.

Havada kuru bazda ölçülen toplam kükürt değerleri sahalarda arasında belirgin farklılıklar göstermektedir. Sahalar karşılaştırıldığında, en düşük ortalama toplam kükürt değerleri Eskiçelttek (% 1.01), Armutlu (% 1.55) ve Yeniçelttek (% 1.86) sahalarda, en yüksek ortalama kükürt değerleri ise Salıpazarı (% 13.82), Aspiras (% 6.29) ve Boğaköy (% 4.79) sahalarda ölçülmüştür.

Çalışmanın konusunu oluşturan Eosen yaşlı kömürlerin tüm sahalarda yüksek kükürt içeriğine sahip olması ilk bakışta deniz suyu etkisini işaret etmektedir. Ancak bu görüş jeolojik ve jeokimyasal verilerle desteklenmelidir.

Kömürlerdeki yüksek kükürt içeriği, turbanın oluşumu esnasında deniz suyuna olan yakınlığı ile açıklanır. Deniz suyundaki sülfat iyonları kükürt kaynağıdır (Casagrande vd., 1977; Cohen vd., 1984; Given ve Miller, 1985). Kömürlerdeki saçınımlı piritlerin deniz suyundaki sülfatların kükürt bakterileri tarafından indirgenmesi sonucu oluştuğu ve bu yüzden kömürlerdeki yüksek pirit içeriğinin turba oluşumu sırasındaki deniz suyu etkisiyle doğrudan ilişkili olabileceği ifade edilmiştir (William ve Keith, 1963; Yurovski, 1974). ABD’de yapılan bir çalışmada karasal bölgede oluşmuş kömürlerde ortalama kükürt miktarının %0.81 iken denizden etkilenmiş bölgedeki kömürlerde %1.17 olduğu tespit edilmiştir (Collao vd., 1987)

Denizel olmayan koşullarda da sülfür içeriği yüksek olabilmektedir (Bechtel vd., 2003). Markic ve Sachsenhofer (1997)’ye göre; göreceli olarak yüksek sülfür içeriği ve değişkenliği kalsiyumca zengin yüzey suları ve değişen pH değerlerinin bir sonucudur. Kömür damarlarının, kireçtaşları ve sapropelik kayaçlar tarafından üzerlenmesi, damarlardaki sülfür içeriğinin artmasına neden olmaktadır (Bechtel vd., 2001). Tatlı sulu göllerde organik madde içinde sülfür birliktelikleri için uygun şartların olduğu bilinmektedir (Brown, 2004). Yüksek sülfürlü ve metanca zengin kömürlerin zayıf asidik şartlardan-nötr şartlara kadar sülfat üreten (hafif tuzlu, acı sulu) ortamlardaki anaerobik bakterilerin yüksek aktivitesi nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir (Sachsenhofer, 2000 a,b).

Denizle irtibatlı olmayan ortamlarda oluşan kömürlerdeki yüksek kükürt içeriği turbanın depolanma ortamındaki yüksek pH ve düşük Eh şartlarındaki yüksek su tablası ile ilişkili olabilir (Stach vd.,1982; Roberts,1988). Bu şartlarda organik kükürt ve sinjenetik (eş zamanlı) piritin yüksek miktarda bakteriyel aktiviteler nedeniyle ve bol miktarda proteince zengin maddelerden sağlandığı söylenebilir. Bakteri aktivitesinin artmasıyla kömürleri oluşturan turbada kükürt içeriğinin nispeten arttığı ifade edilmiştir (Stach vd., 82). Biyolojik bozunma da kükürt seviyesini oldukça arttırmaktadır (Waples, 1985).

Bu çalışmada Eosen kömürlerinin biyolojik bozunmaya uğradıkları tespit edilmiştir. Ayrıca kükürt içeriği oldukça yüksek olan bazı sahalarda denizel ortam belirteci olan biyomarkere rastlanmamıştır.

3.3. Organik Jeokimya

3.3.1. Giriş

Kömürlerin organik jeokimyasal özelliklerine yönelik çalışmalar dünyada olduğu gibi ülkemizde de oldukça yenidir. Son yıllarda gelişen organik jeokimyasal analiz teknikleri kömürlere de uygulanmaya başlanmıştır. Bu konuda ülkemizde yapılan araştırmalar arasında Mann vd., (1998), Korkmaz ve Kara Gülbay (2007) bulunmaktadır. Kuzey Anadolu'daki Eosen kömürlerini konu alan bu çalışma ülkemizde bu konuda yapılmış ilk tez çalışması olacaktır.

Çalışma kapsamında, Kuzey Anadolu'da bulunan Boğaköy (Amasya), Yeniçeltik Eskiçeltik, Armutlu (Amasya-Suluova), Aspiras (Kastamonu-Tosya) ve Salıpazarı (Bolu-Mengen) yörelerinde yer alan Eosen yaşlı kömürlerin organik madde miktarı, organik madde tipi, organik madde olgunluğu, hidrokarbon potansiyeli ve çökeltme ortamı gibi özellikleri, organik jeokimyasal analizler ve vitrinit yansıması analizi ve bu analizlerden elde edilen çeşitli parametreler vasıtasıyla ortaya konularak yorumlanması amaçlanmıştır. Ayrıca bu parametrelerin, aynı yaşlı fakat farklı sahalarda yer alan kömürlerdeki benzerlik ve farklılıkları ortaya konularak sahalara arası karşılaştırmalar yapılmıştır.

Organik jeokimyasal analizler kapsamında, sahalara ait galerilerden yada açık işletme sahasından katman kesitlerinden sistematik olarak alınan kömür örnekleri üzerinde Toplam Organik Karbon (TOK) ve Piroliz (Rock-Eval) analizleri gerçekleştirilmiştir. Her sahadan seçilen birer örneğe de Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi –Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi uygulanmıştır.

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

3.3.2.1. Toplam Organik Karbon Analizi

Bu çalışmada, Toplam Organik Karbon (TOK) analizleri, TOK ölçü birimi ile donatılmış Rock-Eval II cihazı kullanılarak yapılmıştır. Rock Eval/TOK metodu piroliz ve oksidasyon işlemlerini bir araya getirmektedir. TOK analizi kaya içerisinde bulunan organik karbon miktarını belirlemek amacıyla yapılmaktadır. Bu analiz sonucunda kömürler içerisindeki organik karbon miktarı % ağırlık cinsinden hesaplanmıştır.

TOK değeri üç çeşit karbon değerini içermektedir. Bunlar; organik maddedeki çıkarılabilir karbon (EOM carbon:S₁), dönüştürülebilir karbon (convertible carbon:S₂) ve kalıntı karbon'dur (residual carbon:KK). EOM karbon, petrol ve gaz içinde daha önce oluşmuş karbondur. EOM karbon kerojenin termal olarak parçalanmasıyla türemiştir. Bu karbon TOK'un oldukça küçük bir parçasını oluşturmaktadır. TOK içeriğinin ikinci ögesi, kerojeni kapsayan dönüştürülebilir karbondur. Kerojen, genellikle olağan organik çözücülerde çözilemeyen, kaynak kayalar içerisinde bulunan organik materyallerdir. Dönüştürülebilir karbon, petrol ve gaz oluşturabilmek için bir sediman örneğinin potansiyelini göstermektedir. Kalıntı karbon ise kerojenin ayrı bir kısmını oluşturmakta ve kimyasal yapısı ve bileşiminden dolayı petrol ve gaz oluşturmaya potansiyeli olmayan organik karbonu göstermektedir. Bunun nedeni, bu organik karbonun oldukça düşük hidrojene sahip olan yüksek oranda yoğunlaştırılmış kimyasal yapıya sahip olmasıdır (Jarvie, 1991).

3.3.2.2. Piroliz Analizi

Piroliz analizi kaynak kaya içerisindeki organik madde tipini, olgunlaşma düzeyini ve petrol türüm potansiyelini tespit etmek için en yaygın kullanılan analiz yöntemidir. Piroliz analizi hızlı, ucuz, çok az miktarda materyal gerektiren ve genellikle güvenilir veriler üreten bir metottur (Espitalie, 1986). Cihazın çalışma prensibine göre analiz iki kısımda gerçekleşmektedir. İlk kısım piroliz kısmıdır ve Rock-Eval (Source Rock Characterization and Evolution) aleti ile öğütülmüş kaya örneklerinin özel bir ısı programı altında oksijensiz bir ortamda helyum gazı atmosferinde belirli bir ısı programı uygulanarak 1000°C'ye kadar ısıtılması şeklinde gerçekleştirilir. Bu işlem sonucunda 300°C'ye kadar ortaya çıkan hidrokarbon miktarı, kaya içerisindeki serbest hidrokarbon miktarını göstermekte olup S₁ piki ile simgelenmektedir. 300-600°C arasında açığa çıkan hidrokarbonlar kerojenin ısısal parçalanması sonucu oluşmakta ve S₂ piki ile gösterilmektedir. S₂ değerinin (kerojen) ısısal parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarının maksimuma ulaştığı sıcaklık ölçülerek T_{max} değeri olarak tanımlanmaktadır (Tissot ve Welte,1984; Philp ve Galvez-Snibaldi, 1991; Bordenave vd., 1993; Harput, 1993). 300-390°C sıcaklıklar arasında kaydedilen S₃ değeri ise kerojenin ısısal olarak parçalanması sonucu açığa çıkan CO₂'yi temsil etmektedir. İkinci kısımda S₂ değeri kaydedildikten sonra geri kalan organik karbon, oksijen atmosferinde 600°C'de

oksidasyonla ölçülmekte ve elde edilen CO₂, S₄ olarak kaydedilmektedir. TOK'un ilk bölümü olan Rock-Eval'dan S₁ ve S₂ piki normalleştirilmiş karbon içeriğinden hesaplanmaktadır. Normalleştirilmiş S₁ ve S₂ değerleri sırasıyla EOM karbon ve dönüştürülebilir karbonun eş değeridir. TOK'un kalıntı kısmı pirolizi izleyen ikinci bir fırın içindeki örneğin oksidasyonundan bulunmaktadır. TOK'un bu kısmı kalıntı karbon olarak bilinmektedir (Şekil 23).

GAZ/PETROL	KEROJEN	
EOM	DÖNÜŞTÜRÜLEBİLİR	KALINTI
KARBON	KARBON	KARBON
S₁	S₂	S₄
TOPLAM ORGANİK KARBON		

Şekil 23. TOK'un Rock-Eval sonucunda elde edilen veriler ile ilişkisi (Jarvie, 1991 Espitalie 1982'den geliştirmiştir)

Toplam organik karbon değerleri ve piroliz analizi sonucunda elde edilen S₁, S₂, S₃ ve T_{max} değerleri kullanılarak kaya içerisindeki organik maddenin çeşitli özelliklerini saptamada kullanılan parametreler hesaplanmaktadır.

S₂ değerinin TOK değerine bölünmesi ile organik maddenin hidrojen zenginliğini ifade eden Hidrojen İndeksi (Hİ) değeri, S₃ değerinin TOK değerine bölünmesiyle organik maddenin oksijen zenginliğini temsil eden Oksijen İndeksi (Oİ) değeri elde edilmekte ve bu parametreler organik madde (kerojen) tipinin belirlenmesinde kullanılmaktadır.

S₁ ve S₂ değerinin toplanmasıyla Potansiyel Ürün (PÜ) değeri elde edilmekte ve bu değer kayanın hidrokarbon türüm potansiyelini yorumlamada kullanılmaktadır. S₁ değerinin, S₁ ile S₂ toplam değerine bölünmesiyle Üretim İndeksi (Üİ) parametresi hesaplanmakta ve bu parametre kullanılarak kayanın olgunlaşma süreci hakkında yorum yapılabilmektedir. T_{max} değeri ise kayanın ısıl gelişimini ve olgunluğunu yorumlamada kullanılmaktadır. S₂'nin S₃'e bölünmesiyle Kerojen Tipi İndeksi (S₂/S₃) elde edilmektedir. Bu indeks kayanın ne kadar hidrokarbon türetebileceği hakkında bilgi vermektedir.

3.3.2.2.1. Organik Madde Miktarı

Organik madde miktarı Toplam Organik Karbon parametresiyle (TOK) ifade edilmektedir. Toplam organik karbon miktarı, kaya içindeki kerojene ilişkin organik karbon miktarı ile kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonların toplamına eşittir (Tissot ve Welte, 1984; Barker, 1986; Jarvie, 1991).

Kaya içerisindeki organik madde miktarı; birincil biyolojik üretkenlik, fiziko-kimyasal koşullar, sedimantasyon hızı, tane boyu ve kaya cinsi gibi birçok faktöre bağlıdır. Organik maddelerin bozulup yok olmaması için ortamın asidik ve anoksik olması, organik madde miktarının fazla olabilmesi için de tortulların çökeldiği ortamın organizmalarca zengin olması gerekmektedir. Kömürler için yoğun bitki topluluğu, nemli ve sıcak iklim, turbaların korunabilmesi için yeraltı su seviyesinin devamlı ve yavaş yükselmesi, ayrıca denizin ve nehirlerin taşıyıcı etkisinden turba bataklıklarının korunması gerekir. Sübsidans (çökme) çok hızlı olursa bataklıklar gölsel veya denizel çökellerle dolar ve turba yerine bu çökeller depolanır. Eğer çökme çok yavaş olursa bitkilerin çürümesi havada gerçekleşir ve böylece turba ve dolayısıyla kömür oluşumu gerçekleşemez. Orta hızdaki bir sedimantasyon (0.01-1m/1000 yıl) organik maddenin korunması için idealdir.

Kömürler çok yüksek organik karbon içeriğine sahiptirler. Fakat termal bozunma sırasında ilk olarak gaz türetmektedirler. Bu, organik maddenin yapısı, bileşimi ve aynı zamanda da hidrojen azlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca kömürler genellikle III. Tip kerojen içerdiklerinden dolayı TOK değeri içerisinde kalıntı karbon (KK) hakimdir (Jarvie, 1991).

Olgunlaşma verileri olmayan (Rock-Eval T_{max} veya vitrinit yansıması) TOK değerleri potansiyel kaynak kayaların belirlenmesi için yeterli olmamaktadır (Jarvie, 1991).

3.3.2.2.2. Organik Madde Tipi

Organik maddenin/kerojenin tipi, kaynak kayaların üretmiş oldukları hidrokarbonların petrol ve/veya gaz oluşturabilmesi açısından oldukça önemlidir (Hunt, 1979). Rock-Eval ve TOK analizlerinden elde edilen verilerle organik madde tipi tespit edilebilmektedir. Bu organik madde/kerojen tipi üç gruba ayrılmaktadır (Espitalie vd., 1977; Hunt, 1979, Tissot ve Welte, 1984; Korkmaz, 1990; Bordenave vd., 1993).

1. Tip Kerojenler: Denizel ve gölsel kökenli alglerden veya mikrobiyal aktivitelerle lipid oranı yükselmiş organik maddelerden türemişler. Atomik H/C oranları yüksek, atomik O/C oranları ise düşüktür. Bunlar lignin ve selüloz içermezler. Bu tip kerojenler genellikle yüksek oranlarda alkanlar ve yağ asitleri içerirler ve bu yüzden hidrojen zengindirler. Petrol ve gaz üretirler.

2. Tip Kerojenler: Bu kerojenler lipidlerden (yağ ve parafin) ve özellikle de polen tanelerinin parafinli dış kabuklarından, spordardan ve planktonlardan oluşurlar. Tip II kerojenler çoğunlukla bakteri topluluklarından oluşmakta yada bunları içermektedirler ve hidrojen zengindirler. Bu tip kerojenlerin atomik H/C oranları ve petrol ve gaz türetme potansiyelleri Tip I'e göre daha düşüktür. Genellikle denizel ortamlarda oluşurlar.

3. Tip Kerojenler: Odunsu materyallerden oluşur. Bunlar oksijen zengin olan hem selüloz ve hem de ligninden meydana geldikleri için algal kerojenlerden daha fazla oksijen içerirler. Atomik H/C oranları nispeten düşük, O/C oranları ise yüksektir. Karasal bitki artıklarının karasal ortamlarda (Denizel ve gölsel deltalar, paralik ortamlar vs.) çökmesi ile oluşurlar. Yüksek bitkilerdeki ligninlerin aromatikliğinden dolayı Tip III kerojenler daha aromatik karakterdedir. Bu tip kerojenler yalnızca gaz türetirler.

Vitrinitçe zengin organik madde Tip III kerojeni, liptinitçe zengin organik madde ise Tip I veya Tip II kerojeni oluşturur (Hunt, 1979).

Sapropelik kerojenler Tip I ve Tip II kerojenlerden oluşmakta olup, çoğunlukla petrol üreten algal, amorf ve otsu materyallerden oluşurlar. Algal ve amorf organik maddeler Tip I ve Tip II kerojenlerden, otsu (sporinit, kütinit ve rezinit) kerojenler ise Tip III kerojenlerden oluşur. Algal ve amorf organik maddelerden oluşan Tip I ve Tip II kerojenlerin organik kaynakları denizel/gölsel iken, otsu organik maddelerden oluşan Tip III kerojenlerin kaynakları ise karasaldır (Hunt, 1979).

Genellikle Tip III kerojen içeren hümik kömürler esas olarak gaz türetebilirler. Fakat 300 mgHK/gTOK HI değerine sahip olan ve daha çok Tip II kerojen içeren sapropelik kömürler yeterli gömülme ve ısınmaya maruz kaldıklarında petrol türetebilme kabiliyetine sahip olabilirler (Bordenave vd., 1993).

Bu çalışmada TOK ve Rock-Eval analizleri kullanılarak organik maddenin tipini belirlemeye yönelik yapılan çalışmalarda S₂-TOK, H_I-T_{max} grafikleri kullanılmıştır. Yine organik madde tipini belirlemede kullanılan H_I-O_I diyagramı üzerinde de kömür örneklerinin kerojen tipi belirlenmeye çalışılmıştır. Ancak dedeksiyon modlarındaki farklılıklar belli kömürler için anormal düşük O_I değerleri ortaya çıkarabilir ve bunun

sonucunda da Hİ-Oİ diyagramları organik maddenin tipini yanlış yansıtabilirler. Düşük olgun kömürler ($R_o < \% 0.6$) piroliz boyunca büyük miktarda karbondioksit açığa çıkarırlar. Bunların Oİ değerleri genellikle atomik O/C ile uyumludur. Bununla birlikte, daha olgun kömürler atomik O/C'ye dayanarak beklenenden daha düşük Oİ değerleri gösterirler. Olgunluğun daha üst seviyelerinde nispeten daha pirolitik oksijen Rock-Eval tarafından analiz edilmeyen karbon monoksit olarak ortaya çıkar (Peters, 1986). Çalışma konusunu oluşturan kömürlerin uygulandığı Hİ-Oİ diyagramlarında da bunlara benzer problemlerle karşılaşıldığı ve S_2 -TOK ve Hİ- T_{max} diyagramları ile uyum sağlanmadığı için bu diyagramlar kullanılmamıştır. Organik madde miktarından bağımsız olan Oİ ve Hİ parametreleri kerojenin elemental bileşimi ile yakından ilişkilidir. Hİ ile H/C oranı ve Oİ ile O/C oranı arasında çok iyi bir korelasyon vardır. Bu iki parametre kerojenin elemental bileşimine göre sınıflandığı Van Krevelen diyagramına uygulanabilmekte ve kerojen tipleri Hİ ve Oİ'ne göre tespit edilebilmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995).

S_2 -TOK diyagramları Rock-Eval verilerini açıklamak için kullanılan en iyi uygulamalardan biridir (Langford ve Blanc-Valleron, 1990). Bu diyagram kerojen tiplerini ve petrol potansiyelini de gösterir. Espitalie vd., (1985)'e göre Tip I kerojenin piroliz esnasında hidrokarbonların ağırlıkça % 80'in üzerinde ürün verebildiğini (Bu Hİ'nin 800 mgHK/gTOK'a karşılık gelir), Tip II kerojenin hidrokarbonların ağırlıkça % 50-60 ürün verebildiğini (Hİ=500-600 mgHK/gTOK) ve Tip III kerojenin de hidrokarbonların ağırlıkça en çok % 15-30 ürün verebildiğini belirtmişlerdir. S_2 -TOK diyagramında Tip I- Tip II arasına çizilen eğimi 7 olan doğru, 700 mgHK/gTOK'u (organik maddenin ağırlıkça % 70 hidrokarbon içeriği) temsil etmektedir. Tip II ile Tip III kerojen arasına çizilen doğrunun eğimi 2'dir ve 200 mgHK/gTOK'u (organik maddenin ağırlıkça %20 hidrokarbon içeriği) ifade etmektedir. S_2 -TOK değerleri kullanılarak diyagrama yerleştirilen örneklere ait regresyon doğrusunun eğimi kaya içerisindeki piroliz edilebilir hidrokarbon yüzdesini vermektedir. S_2 -TOK değerlerinden elde edilebilecek diyagrama ait noktaların çizilen regresyon eğrisinin uzağında yer alması mineral matriks etkisine bir kanıttır (Langford ve Blanc-Valleron, 1990).

Kerojen tipini belirlemede kullanılan bir diğer diyagram Hİ- T_{max} diyagramıdır. T_{max} değeri kerojenin olgunluğuna ve kerojen tipine bağlı olarak da değişmektedir (Hunt, 1995). Özellikle olgunlaşmamış örneklerde T_{max} değerinin organik madde tipine göre değiştiği, aşırı olgun örneklerde bu farklılığın belirsizleştiği belirtilmiştir (Peters, 1986).

Kerojen tipi parametresi olan S_2/S_3 oranı kullanılarak kerojenin türetebileceği

ürünler tespit edilebilmektedir. $S_2/S_3 > 5$ olduğu durumlarda petrol türetebilecek bir kerojen, 3-5 arasında olduğu durumda petrol-gaz, 3'ten düşük oran ise yalnızca gaz türetebilecek kerojeni göstermektedir (Merrill, 1991). Ancak kömürler tipik olarak 300 mgHK/gTOK'tan daha düşük Hİ değerleri ve 5'ten büyük S_2/S_3 değerleri gösterirler (Peters, 1986). Bu nedenle petrol ve gaz türümüne ilişkin yorumlar diğer verilerle desteklenmelidir.

3.3.2.2.3. Organik Madde Olgunluğu

Sedimanter bir havzada tortuların çökmesi ile birlikte tortular ve içerdikleri organik maddeler ısı, basınç, gömülme ve zaman gibi etkiler altında fiziksel ve kimyasal değişimlere uğramaktadırlar. Bu değişimler esnasında hidrokarbon bileşikleri meydana gelmekte ve bu süreç organik maddenin olgunluğu olarak tanımlanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984).

Organik maddenin olgunluğunu tespit edebilmek için uygulanan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Olgunluk, ısısal olgunluk (T_{max}), palinomorfaların (spor, polen yada mikrofossil) renk değişimi (TAİ: Termal Alterasyon İndeksi) miktarı ve vitrinit yansıması ile optik olarak belirlenebilmektedir (Anders, 1991).

Bu çalışmanın konusunu oluşturan Eosen yaşlı kömürlerin olgunluğunu tespit edebilmek için bu bölümde Rock-Eval analizi ile tespit edilen T_{max} , Üİ değerleri ve hüminit yansımasından elde edilen %Ro değerleri yorumlanacaktır.

Organik maddenin tipi ve miktarı dikkate alınmadığında, eğer kerojeni parçalayabilecek termal güç yetersiz ise hidrokarbon üretilemeyecektir (Anders, 1991). Üretim İndeksi (Üİ) $[S_1/(S_1+S_2)]$ ve kerojenin hidrokarbona dönüşüm miktarının maksimum olduğu durumda ölçülen sıcaklık (T_{max}) organik maddenin ısısal olgunluğu ile direk bir ilişki göstermektedir. Bu iki değer olgunlukla birlikte artmaktadır. 0.1'den küçük Üİ değeri ve $435^{\circ}C$ 'dan daha düşük T_{max} değeri genellikle ısısal olarak olgunlaşmamış diyajenez evresi, 0.1-0.4 arasındaki Üİ değeri ve $435-460^{\circ}C$ arasındaki T_{max} değeri katajenez evresi olarak düşünülmektedir. Aşırı olgun örneklerde T_{max} 'ın daha yüksek değerleri petrol oluşum zonu üstü metajenez evresi olarak düşünülmektedir. Olgunlaşmanın erken evrelerinde I. Tip kerojen için T_{max} değerleri II. ve III. Tip kerojenlerden daha yüksektir. Bununla birlikte olgunluk arttıkça kerojen tipleri arasındaki T_{max} farklılıkları gittikçe azalmakta ve petrol oluşum noktasında hemen hemen eşit olmaktadır (Teichmüller ve Durand, 1983; Waples, 1985).

Olgunlaşmamış kerojenler için Üİ değeri % 5'ten daha düşükken, olgunlaşmanın artması ile kaynak kayadan açığa çıkan serbest hidrokarbonların temsil ettiği S₁ piki değeri artmakta ve dolayısıyla üretim indeksi değeri de artmaktadır (Yurtsever vd., 2000).

Bu çalışmada olgunlukla ilgili yorumlamalarda kullanılan parametrelerden biri de vitrinit yansımadır.

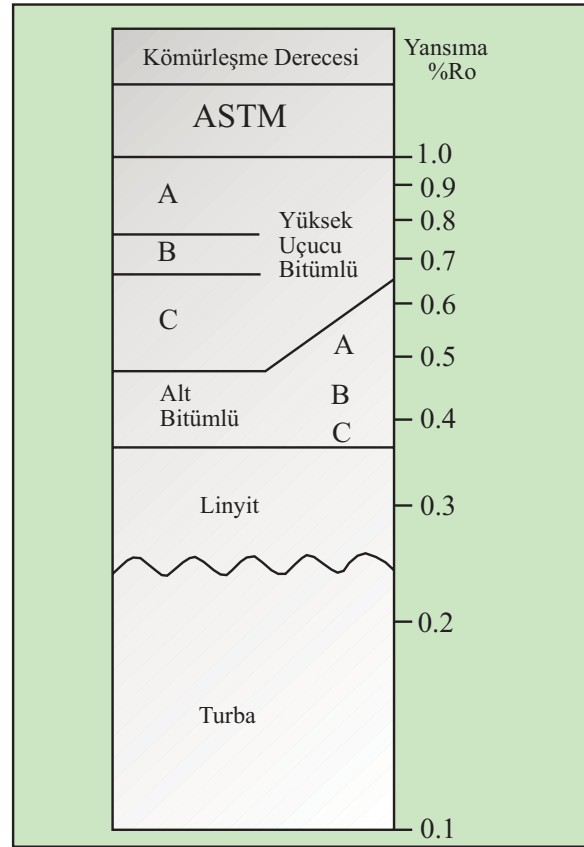
Vitrinit yansıma değeri (linyitler için hüminit), parlatılmış bir yüzey üzerine düşürülen normal ışığın yansımalarının yüzde olarak ifade edilmesiyle belirlenmektedir (Kilby, 1988).

Vitrinit yansımaları sedimanter kayaçların termal olgunluğunu ölçmede en sık kullanılan yöntemdir. Vitrinit yansımaları değerleri ile karşılık geldiği ısıl olgunluk safhaları Tablo 7'de verilmiştir. (Dow, 1977; Tissot ve Welte, 1984; Bayliss ve Magoon, 1988). Organik maddece zengin tortul kayaçlar bünyelerinde daima belli oranda vitrinit bulundurlar. Parlatılmış yüzeylerden itibaren gerçekleştirilen vitrinit yansıması miktarı bir fotometre aracılığı ile sayısal değerlere dönüştürülebilmekte ve kayacın olgunluk derecesi hakkında kesin sonuçlara varılabilmektedir (Raynaud ve Robert, 1976; Urban, 1976; Tissot ve Welte, 1978; Bostick, 1979; Teichmüller, 1979; Robert, 1980).

Tablo 7. Vitrinit yansıması değerleri ile karşılık geldiği ısıl olgunluk safhaları

Vitrinit Yansıması Değeri	Termal safha
<%0.5-0.7	Diyajenez
%0.7-1.3	Katajenez yada petrol aralığı
%1.3-2.0	Geç diyajenez yada ana gaz zonu
>%2.0	Metajenez

Vitrinit yansıması değerleri kullanılarak kömürlerin kömürleşme dereceleri (rank) saptanabilmektedir. Bu çalışmada Eosen yaşlı kömürlerin kömürleşme dereceleri ASTM (American Society for Testing and Materials) standartları kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 24).



şekil 24. Düşük ranklı kömürlerin yansırma değerlerine göre oluşturulmuş ASTM sınıflama sistemi

3.3.2.2.4. Kaynak Kaya Potansiyeli

Rock-Eval analizinden elde edilen verilerle yapılan hidrokarbon potansiyelini belirlemeye yönelik çalışmalarda Potansiyel rn (P:S₁+S₂) parametresi kullanılmaktadır. Potansiyel rn, kayaa çerisinde önceden oluşmuş olan hidrokarbonları ve kerojenin ısısıl parçalanmasıyla açığa çıkan hidrokarbonların toplamını içermektedir. (Tissot ve Welte, 1984). Potansiyel rn değerleri kullanılarak yapılan kaynak kaya sınıflamalarında Potansiyel rn değeri 2 mgHK/gkaya'dan düşük olanlar zayıf, 2-6 mgHK/gkaya arasında olanlar orta, 6 mgHK/gkaya 'dan yüksek olan kaynak kayalar ise çok iyi hidrokarbon potansiyeline sahip kaynak kayalar olarak değerlendirilmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Merrill, 1991). Bazen 100-200 mgHK/gkaya gibi oldukça yüksek Potansiyel rn parametresi değerlerine sahip kayaa lar olabilmektedir. Bunlar bol miktarda Tip I yada Tip II kerojen içermekte ve önemli derecede bir gmlme varsa mükemmelen bir kaynak kaya, sığ bir gmlme varsa organik maddece zengin şeyllerden oluşmaktadırlar (Tissot ve

Welte, 1984).

Kömürün potansiyel petrol kaynak kayası olabilmesi için, içerisinde minimum %15-20 liptinit bulunması gerekmektedir. Liptinit ile petrol türüm potansiyeli arasında doğrudan bir ilişki vardır (Hunt, 1991; Fowler vd., 1991).

Kömürler ticari anlamda gaz türetebilirler. Bununla birlikte, hiçbir ticari petrol birikimi kömür kaynağından elde edilmemiştir. Çok az miktarda sıvı hidrokarbonun kömürün katajenezi sırasında oluştuğuna dair deliller bulunmaktadır. Kömürde potansiyel petrol türümü sağlayacak yüksek miktarda hidrokarbonlar tümüyle yok olmasına rağmen sınırlıdır. Kömürün potansiyel türümü Tip III kerojenle büyük benzerlikler gösterir. Tip III kerojen petrolden çok gaz üretir. Kömürdeki ticari anlamda petrol birikimi için sıvı hidrokarbonların türümüne olanak sağlayacak olan atılım ve göç mekanizmasının yetersizliği söz konusudur. Kömürden dışarı atılan ağır hidrokarbonların birincil göçünün sınırlanması; kömürlerin yüksek absorbe etme kapasitesi, ölçülebilir mikro porozitesi, kömürün genellikle masif, sürekli ve katı organik fazlardan oluşması nedeniyledir. Kömür başlıca karasal yüksek bitkilerin birikiminden meydana gelir. Kömürlerin birçoğu denizel olmayan (karasal) veya paralik şartlar altında oluşmuşlardır. Tersine, sıvı hidrokarbonların oluşumu aquatik (sucul) bitkiler ve bakterilerin baskın olduğu ve onlardan oluşan organik maddelerin bulunduğu denizel ortamlarda meydana gelir (Tissot ve Welte, 1984).

Petrol kaynak kayası olarak kömür üzerinde hala anlaşmaya varılamamış bir konu olmakla birlikte, kömürün önemli bir sıvı petrol kaynağı ve ticari anlamda ham petrol rezervuarı için kaynak kaya olabileceği konusunda artan miktarda dökümantasyon çalışmaları bulunmaktadır (Petersen, 2002; Boreham ve Powell, 1993). Petersen (2002), Karbonifer ve Tersiyer kömürlerini kullanarak, vitrinit yansıması % Ro:0.6-0.85 olan kömürlerden atılma ile % Ro~0.85-0.90 ve devamında da % Ro:1.6 ve daha büyük vitrinit yansımasına sahip kömürlerde petrol türümünün gerçekleşebildiğini belirtmişlerdir.

3.3.3. Özütleme (Ekstraksiyon) Analizleri

Bitüm terimi organik çözücülerde çözünen, ince taneli sedimanter kayaçların organik maddesini tanımlamak için kullanılmaktadır. Bitüm, termal olgunluk ve sübsidans süresince kaynak kayadan atılmamış yerli organik bileşiklerdir. Bitüm için kullanılan eş anlamlı terimler özümlenebilen organik madde (EOM), çözülebilir organik madde (SOM) ve toplam çözülebilir ekstrakttır (TSE) (Noble, 1991).

Bitüm, bir çok çözücü ayırma (ekstraksiyon) teknikleri ile sedimanlardan ayrılabilir. Ayırma işleminden sonra çözücü, damıtma ile ortadan kaldırılmakta ve bitüm elde edilmektedir. Bu ayırma metodu ile, 15'den daha az karbon atomu içeren buharlaşabilir bileşenlerin çoğu ortadan kaldırılmakta ve bundan dolayı bitümün ürünleri ppm olarak kaydedilmektedir (Noble, 1991).

Elde edilen bitüm, kolon kromatografi vb. gibi analizler yardımıyla doymuş hidrokarbonlar, aromatikler ve hetero bileşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmaktadır. Bu çalışmada GC ve GC-MS analizleri doymuş hidrokarbonlar üzerinde gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Organik jeokimyanın temel analizlerinden biridir. Gaz kromatogramları olgunluk, organik madde tipi ve çökme ortamları hakkında bilgi edinmek için kullanılır.

Gaz kromatogramları organik madde girdisine, biyolojik bozunma gibi ikincil süreçlere ve ısısal olgunluğa karşı duyarlıdır. Bundan dolayı gaz kromatogramları kullanılarak, petrol ya da bitümün ilişkili olduğu sedimanın çökme ortamı, organik madde tipi, ısısal olgunluğu ve biyolojik bozunma gibi özellikleri yorumlanabilmektedir (Tablo 8).

Gaz kromatogramlarından elde edilen verilerden yararlanılarak n-alkan dağılımları, CPI ve OEP indeksleri, Pr/Ph oranları, İzoprenoid/n-alkan oranları hesaplanabilmekte ve bu dağılımlar ve oranlar yardımıyla ortam hakkında yorumlamalar yapılabilmektedir.

3.3.4.1. n-Alkan Dağılımları

Gaz kromatogramından elde edilen n-alkan dağılımlarına bakılarak organik maddenin çökme ortamı, organik madde tipi, biyolojik bozunma ve ısısal olgunluk hakkında bilgi edinilebilmektedir. Kromatogramda karasal bitki kökenli n-alkanların varlığı tek ve yüksek karbon numaralı n-alkanlarla (23, 25, 27, 29 ve 31) anlaşılır. Baskın n-alkanları karasal organik maddenin oluşturması durumunda yüksek karbon numaralı n-alkanlara ve sağa doğru (ünimodal) çarpık bir n-alkan dağılımı görülür. C₁₅, C₁₇, C₁₉ numaralı n-alkanlar denizel veya gölsel algleri temsil etmektedirler. Denizel alglerden

türeyen n-alkanlarda C₁₅ ve C₁₆ gibi düşük molekül ağırlıklı alkanlar hakimdir ve kromatogramda bu diziyeye ve sola çarpık (ünimodal) bir dağılım görülmektedir. Birçok sediman hem denizel ve hem de karasal kaynaklı n-alkanları bulundurabilir. Bu durumda her iki diziyeye de çarpık olabilen çift merkezli (bimodal) dağılım görülmektedir (Waples, 1985).

Tablo 8. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olan halkasız biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd., 2005).

BİLEŞİK	BİYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
nC ₁₅ , nC ₁₇ , nC ₁₉	Alg	Göl, deniz
nC ₁₅ , nC ₁₇ , nC ₁₉	~Ordovisiyen, <i>G.prisca</i>	Tropikal deniz
nC ₂₇ , nC ₂₉ , nC ₃₁	Yüksek bitki	Karasal
nC ₂₃ -nC ₃₁ (tek)	Denizel olmayan alg	Göl
2-metildokosan	Bakteri?	Aşırı tuzlu
Orta-zincirli monometil alkanlar	Cyanobacteria	Sıcak kaynaklar, deniz
Pristan/fitan (düşük)	Phototrop, Archaea	Anoksik, yüksek tuzlu
PMI, 2,6,10,15,19-pentameteleikosan	Archaea, metanojenler, methanotroplar	Aşırı tuzlu, anoksik
C ₂₀ HBI, 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)-dodekan	Diatomlar	Denizel, gösel
C ₂₅ HBI, 2,6,10, 14 tetrametil-7-(3-metilpentil) pentadekan	Diatomlar	Denizel, gösel
Squalan	Archaea	Aşırı tuzlu?
C ₃₁ -C ₄₀ baş -baş isoprenoidler	Archaea	Tanımlanmamış
Botryococcan	Yeşil alg (<i>Botryococcus</i>)	Göl-Acı (hafif tuzlu)-tuzlu
16-Desmetil- Botryococcan	Yeşil alg (<i>Botryococcus</i>)	Göl-Acı (hafif tuzlu)-tuzlu
Polymetilsqualan	Yeşil alg (<i>Botryococcus</i>)	Göl-Acı (hafif tuzlu)-tuzlu

C₁₇ ve C₃₁ alkanlar sığ ortamlarda oluşmuş örneklerde baskındır. C₁₇ alkan gösel plankton veya bakterilerden oluşmuştur. C₂₇, C₂₉ ve C₃₁ kara bitkilerinden, kıyı sedimanlarından oluşan kömür ve petrolde aygın şekilde bulunmaktadır. C₁₅, C₁₇, C₁₉ derin deniz sedimanlarından ve petroldeki planktonlardan oluşan hidrokarbonları göstermektedir (Hunt, 1995). Ayrıca C₂₀-C₃₀ dizisindeki çift karbon numaralı n-alkanların baskınlığının anoksik karbonat ya da evaporitlerle ilişkili olduğu belirtilmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Moldowan vd., 1985; Peters ve Moldowan, 1993, Hunt, 1995).

n-alkanların yokluğu ayrışma olayını doğrular (Cmiel ve Fabianska., 2004). Kısa zincirli n-alkanlar (<C₂₀) baskın olarak algler ve mikroorganizmalarda bulunur (Cranwell, 1977). Yüksek numaralı n-alkanlar yüksek karasal bitkiler için tipiktir ve ana bileşenlerini bitki mumları oluşturur (Eglinton ve Hamilton, 1967). Kömür damarlarında baskın olarak uzun zincirli ve tek numaralı n-alkanların bulunması turba oluşumunda, muhtemelen ağaç, ağaç kabuğu ve köklerin yapraklara kıyasla katkısının daha fazla olmasından

kaynaklanmaktadır. Ayrıca tipik olarak olgun olmayan kömürlerdeki uzun zincirli n-alkanların kısa zincirli n-alkanlara olan baskınlığının özellikle kütiküler mumlardan (Eglinton ve Hamilton, 1967) oluşan yüksek karasal bitkilerden kaynaklandığı bilinmektedir (Wang ve Simoneit, 1990; Stout, 1992; Zhang vd., 1993; Petersen vd., 2001; Bechtel vd., 2003).

Gaz kromatogramından elde edilen n-alkanlardan yararlanılarak karbon tercih indeksi (CPI) ve tek karbon numaralı n-alkanların çift karbon numaralı n-alkanlara baskınlığı (OEP) değerleri hesaplanarak ısısal olgunluk ile ilgili yorumlamalar yapılabilmektedir. CPI veya OEP değerlerinin 1'in üstünde (tek tercih) veya altında (çift tercih) olması petrol veya bitüm örneğinin olgun olmadığını gösterir. Değerin 1 olması istenir. Fakat bu petrol veya bitümün olgun olduğunu kanıtlamaz. CPI ve OEP değerlerinin 1'den az olması ender görülen bir durumdur ve tipik olarak petrol ve bitümün karbonat veya aşırı tuzlu ortamlarda oluştuğunu gösterir (Peters vd., 2005). Waples, 1985'e göre olgunluğun artması ile bu değer 1'e yaklaşmaktadır. Karasal organik maddeden türeyen bitümlerde CPI ve OEP değerleri genellikle 1'den büyüktür (Waples, 1985).

Bu çalışmada çeşitli yazarların önerdiği CPI ve OEP değerlerinin hesaplanabildiği formüller kullanılmıştır. Bu değerler değişik karbon aralıkları için hesaplanmaktadır. Aşağıda bu çalışmada kullanılan formüller ve formülleri öneren yazarlar bulunmaktadır

$$CPI = \frac{1}{2} \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right] \text{ (Bray ve Evans, 1961) (1)}$$

$$CPI^* = 2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / [C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}] \text{ (Peters vd., 2005) (2)}$$

$$OEP = (C_{21} + 6C_{23} + C_{25}) / (4C_{22} + 4C_{24}) \text{ (Scalan ve Smith, 1970) (3)}$$

$$OEP^* = (C_{25} + 6C_{27} + C_{29}) / (4C_{26} + 4C_{28}) \text{ (Scalan ve Smith, 1970) (4)}$$

3.3.4.2. Pristan(C₁₉)/Fitan(C₂₀) Oranları

İzoprenoidler bitüm ve petrolün biyojenik kökenini anlayabilmek için iyi birer işaretçidirler. Yaygın olarak kullanılan iki izoprenoid olan pristan ve fitanın kaynağı klorofil-a'dır. Ancak oluşumları özel depolanma şartlarında mümkündür. Pristan ve fitan diyajenez sırasındaki oksijen seviyesinin bir işareti olarak kullanılır. Pristan yüksek Eh(oksik-suboksik), Fitan, düşük Eh (anoksik) koşullarında oluşur. Yüksek Pr/Ph oranı

oksik ortamı işaret eder (Waples, 1985). Pr/Ph oranı turba bataklıkları ve güçlü indirgen şartların düşük olduğu daha okside ortamlarda yüksektir (Powell ve McKirdy, 1973). Petrol oluşturan organikçe zengin anoksik karbonat sekanslarındaki Pr/Ph oranı 2'den küçüktür (Connan ve Cassou, 1980). Organik maddece fakir göller, flüviyal ve deltaik sedimanların çökeldiği karasal ortamda oluşan petrol yada bitümlerde Pr/Ph oranı 3'ten yüksektir ve oksik şartları işaret eder. Pr/Ph oranının 1'den küçük olması aşırı tuzlu ve anoksik ortamları karakterize etmektedir.

Kaynak sedimanların Pr/Ph oranlarından redoks potansiyeli hesaplanırken diğer jeokimyasal ve jeolojik bilgiler ile desteklenmelidir. Sülfür içeriği veya C₃₅ homohopan indeksi bu oranlar ile birlikte değerlendirilmelidir. Örneğin; Düşük Pr/Ph(<1), yüksek sülfür (ağırlıkça %1.6) ve yüksek C₃₅ homohopan indeksi tipik olarak anoksik depolanma şartlarındaki kaynak kayayı gösterir (Hunt, 1995). Pr/Ph oranı olgunluktan etkilenmektedir (Tissot ve Welte, 1984). Düşük termal örneklerde Pr/Ph oranlarının paleortamı tanımlamada kullanılması önerilmemektedir (Volkman ve Maxwell, 1986).

Kömürler genellikle yüksek Pr/Ph oranlarına sahiptirler. Bu kömürlerin karasal ortamlardaki oksidasyon ve dekarboksilasyon olaylarına maruz kalması ile açıklanabilir (Didyk vd.,1978). Diğer taraftan bazı araştırmacılar Pr/Ph oranının yüksek olmasının kömürlerin depolanma ortamındaki çok yüksek oksijenli depolanma şartlarını değil, organik maddedeki damarlı bitki materyalinin yüksek girdisini işaret ettiğini belirtmişlerdir (Ten Haven vd., 1987). Pristan ve fitanın çok düşük bollukta kaydedilmesi karşılaştırmada hatalara neden olabilmektedir. Pristan/Fitan oranının 0.6-2.5 arasında olduğu örnekler için yorumlama yapılırken dikkatli olunmalıdır (Bechtel, 2007). Didyk vd., (1978)'e göre Pr/Ph oranının 1'in altında olması erken diyajenez aşamasındaki anaerobik şartları, 1-3 arasındaki değerler ise dysaerobik ortamları karakterize etmektedir.

Puttmann vd., (1986), yaptıkları çalışmada algal organik maddece zengin boghead kömürlerinin Pr/Ph oranlarının yaklaşık 2.2 olduğunu, fakat aynı yaşlı ve ranklı hümik ve vitrinitik kömürlerin çoğunlukla 9.5 gibi yüksek bir orana sahip olduklarını belirtmişlerdir.

3.3.4.3. İzoprenoid/n-Alkan Oranları

Gaz kromatogramlarında pristan n-C₁₇ ile fitan da n-C₁₈ ile çok yakın ve tıpkı çift pikler gibi olmaları nedeniyle Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ oranları kullanılmaktadır. İzoprenoid/n-alkan oranı, kırılma ile kerojenden daha çok n-alkan serbest kaldığı için olgunluğun artması ile azalmakta olup biyolojik bozunmaya uğramamış örneklerde olgunluğun bir ölçüsü olarak kullanılabilir. Biyolojik bozunma ile n-alkanlar daha kolay yok olduğu için izoprenoid/n-alkan oranı artmaktadır. Organik madde girdisi, biyolojik bozunma ve ikincil olaylar bu oranı etkilemektedir (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995).

GC analizlerinden elde edilen n-alkan ve izoprenoid verileri yorumlanırken dikkat edilmesi gereken noktalardan biri olan biyolojik bozunma, aerobik bakteriler tarafından gerçekleştirilmektedir. Aerobik bozunma ürünleri organik asitler ve oksijendir. Anaerobik bakteriler aerobların metabolizmalarında yaşayabilirler, fakat hidrokarbonlar üzerinde gelişemezler. Bu yüzden anaerobik bakterilerin petrol veya bitüm üzerinde etkisi oldukça zayıftır. Biyolojik bozunma, 1220-1830 m veya daha sığ derinliklerde ve yüzeye yakın alanlarda meydana gelir. Özellikle oksijen girdisini arttıran etmenlerden biri de sudur ve biyolojik bozunma için gereklidir. Biyolojik bozunmaya ve su yıkamasına uğramış bitüm ve petroler C₁₅'ten küçük hidrokarbonlarca tüketilmiş, sülfürce zenginleşmişlerdir. Bakteriler korelasyonda kullanılan hidrokarbonları (n-alkan, pristan, fitan, steran, triterpan) tüketirler. Mikrobiyal çalışmalar aromatik hidrokarbonların bile biyolojik bozunmaya uğrayabileceğini göstermiştir (Palmer, 1984).

3.3.5. Biyomarker (GC-MS) Analizi

Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi kompleks hidrokarbon karışımlarındaki özel organik bileşen oluşumlarını ve dağılımlarını çalışmak için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu teknik, iki analitik metodun (gaz kromatografi ve kütle spektrometri) bir kombinasyonudur. Bu iki teknik birleştirilerek çok küçük miktarda sedimanter organik madde jeokimyasal bileşenleri kusursuz bir şekilde analiz edilebilmektedir. GC-MS tekniğinin ana avantajlarından biri, analiz için çok az miktarda malzeme gerektirmesi, diğeri ise örneğin saklanma süresi yada fiziksel şartlardaki değişimlere karşı duyarlı olmamasıdır (Noble, 1991).

Petrol ve bitüm ekstraktlarının GC-MS analizleri, öncelikle biyolojik marker

bileşenleri olarak adlandırılan iz organik maddelerin dağılımlarını karakterize etmek için kullanılmaktadır. Bu biyomarkerlar karbonat iskeletleri ve yaşayan organizmaların kalıntılarında sediman içine alınan iz moleküller ile direkt olarak ilişkide bulunan organik bileşenlerdir. Bundan dolayı biyomarkerlar kimyasal fosil olarak da tanımlanmaktadır. Ham petrol ve kaynak kayalarda bulunan biyomarker örnekleri, hem yeraltındaki gömülme boyunca oluşan kimyasal değişikliklere ve hem de sedimantasyon boyunca dahil olunan organik maddenin tipine bağlı olmaktadır. Bunlar, bir depolanma alanından diğerine önemli derecede değişen kompleks işlevler olduğu için, sonuç olarak oluşan biyomarker dağılımları genellikle çok farklıdır ve jeolojik örneklerin parmak izleri anlamında bir kullanım sağlamaktadırlar. Belli biyomarker türleri aynı zamanda ayrışma işlevlerine karşı çok dayanıklıdır ve örneklerin korelasyonlarına izin vermektedirler (Noble, 1991).

Biyomarkerlar, organik maddeyi oluşturan fitoplankton, zooplankton ve bakteriler gibi denizel; spor, polen ve mumsu maddeler gibi karasal organik maddelerde var olan moleküllerdir. Karakteristik özellikleri; ısıl olgunlaşma, göç ve biyolojik bozunma gibi alterasyon olaylarına dirençli olmaları ve organizma içindeki orijinal kimyasal yapı iskeletini hidrokarbon içinde de korumalarıdır. Bu nedenle biyomarkerlar depolanma ortamı, kaynak ve paleoortam belirteci olarak kullanılabilirler (Hunt, 1995).

Sedimenter organik madde içerisinde oluşan çok farklı tipte biyomarkerlar bulunmaktadır. En sık rastlanılan türler genellikle temel karbon iskeletlerine göre sınıflandırılmaktadırlar. Örneğin bu çalışmada kullanılan hopanlar ve steranlar yaygın olarak kullanılan biyomarkerlardır. Her bir sınıf, aynı temel karbon iskeletlerine sahip olan fakat karbon atom sayılarında ve dizilimlerinde çok az farklılıklar gösteren bir çok farklı üyeye sahiptirler. Biyomarker grupları genellikle organik madde tipi ve çökmenin olduğu ortam hakkında bilgi elde etmek için kullanılabilen belli bilgi verici organizmalarla ilişkili olabilmektedirler (Noble, 1991).

GC-MS analizlerinden elde edilen biyomarker verileri kullanılarak organik maddenin çökme ortamı, çökme ortamının çeşitli özellikleri ve organik maddenin kökeni hakkında bilgi edinilebilmektedir (Tablo 9, 10).

Bu çalışmada GC-MS analizleri ile m/z 191 triterpan ve m/z 217 steran dağılımları belirlenmiş ve bu dağılımlardan yararlanılarak yapılan hesaplamalarla da çalışma konusunu oluşturan Eosen yaşlı kömürlerin çökme ortamları, organik madde içerikleri ve olgunluk düzeyleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında organik fasiyes ve çökme ortamı biyomarkerları ve biyomarker olgunluk parametreleri

değerlendirilmiştir. Bu çalışmadaki m/z 191 triterpan ve m/z 217 steranlara ait pik tanımlamaları Tablo 11 ve 12’de verilmiştir.

Tablo 9. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd., 2005).

BİLEŞİK	BIYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
Doygunlar		
C ₂₅ -C ₃₄ uzun halkalı alkanlar	Yeşil alg (<i>Botryococcus</i>)	Göl-Acı (hafif tuzlu)
C ₁₅ -C ₂₃ (tek) sikloheksil alkanlar	~Ordovisiyen, <i>G. prisca</i>	Denizel
β-Karotan	Cyanobakteri, alg	Kurak, aşırı tuzlu
Fillokladanlar	Kozalaklı ağaç	Karasal
4β(H)-Eudesman	Yüksek bitki	Karasal
C ₁₉ -C ₃₀ trisiklik terpanlar	<i>Tasmanites</i> ?	Denizel
C ₂₄ tetrasiklik terpan	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
C ₂₇ -C ₂₉ steran	Alg ve yüksek bitkiler	Değişken
23,24-Dimetil-kolestanlar	Dinoflagellatlar?, haptophytes	Denizel
C ₃₀ 24-n-propil-kolestan(4-desmetil)	Chrysophyte alg	Denizel
4-metilsteran	Dinoflagellatlar/bazı bakteriler	Göl yada deniz
Pregnan, homopregnan	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
Diasteranlar	Alg/yüksek bitki	Kilce zengin kayaçlar
Dinosteranlar	Dinoflagellatlar	Denizel, Triyas yada daha genç
25,28,30-trisnorhopan	Bakteri	Anoksik deniz, upwelling?
28,30-bisnorhopan	Bakteri	İndirgen-anoksik
C ₃₅ 17α,21β(H)-hopan	Değişken	Karbonat/evaporit
Norhopan (C ₂₉ hopan)	Cyanobakteri	Enclosed basin
2-metilhopan	Metanotrofik bakteri	Gölsel?
3β- metilhopan	Yüksek bitki	Karasal
23,28-bisnorlupan	Yüksek bitki	Karasal
Bikadinan	Bakteriler üzerinde beslenen tetrahymanol	Tabakalı su, sülfat indirgeyen aşırı tuzlu (düşük steroller)
Gamaseran	Kretase veya daha genç yüksek bitkiler	Paralik
18α(H)-oleanan	Bakteri	Anoksik, karbonat-anhidrit
Hekzahidrobenzohopanlar	Bakteri	Anoksik, karbonat-anhidrit
Aromatikler		
Benzotiyofen, alkildibenzotiyofen	Bilinmiyor	Karbonat/evaporit
¹³ C-zengin 2,3,6, trimetil-yerine geçen aril isoprenoidler, isorenieraten	<i>Chlorobiaceae</i> , anaerobik yeşil sülfür bakterisi	Anoksik fotik zon
Metil <i>n</i> -pristan ve metil <i>i</i> -butil maleimides	<i>Chlorobiaceae</i> , anaerobik yeşil sülfür bakterisi	Anoksik fotik zon
Isorenieratane	<i>Chlorobiaceae</i> , anaerobik yeşil sülfür bakterisi	Anoksik fotik zon
Trimetil kroman (2-metil-2-(4,8,12-trimetil-tridesil)	Fitoplankton	Tuzlu fotik zon?

3.3.5.1. Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Biyomarkerları

3.3.5.1.1. m/z 191 Triterpanlar

Petrol ve bitümlerdeki terpanların birçoğunun kökenini bakteriyel (prokaryotik) lipid zarlarında bulunan bakteriohopantetrol oluşturur (Peters ve Moldowan, 1991). Bazı trisiklik terpanlar karasal yüksek bitki kaynaklı organik maddeyi işaret eder (C₁₉-C₂₀).

Hopanlar pentasiklik triterpanlardır. Yaygın olarak 4 tane 6 üyeli halka ve 1 tane 5 üyeli halkanın birleşmesiyle oluşurlar. Homohopanlar ise 30'dan fazla C atomu içeren ve yalnızca mikroorganizmalardan oluşan hopanlardır.

Tablo 10. Biyolojik bozunmaya uğramamış denizel, karasal ve gölsel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol ve bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri (Peters vd., 2005).

Özellik	Denizel	Karasal	Gölsel
Sülfür (ağırlıkça %)	Yüksek (anoksik)	Düşük	Düşük
C ₂₁ -C ₃₅ n-alkanlar	Düşük	Yüksek	Yüksek
Pristan/Fitan	<2	>3	~1-3
Pristan/nC ₁₇	Düşük (<0.5)	Yüksek (>0.6)	-
4-metil steran	Orta	Düşük	Yüksek
C ₂₇ -C ₂₉ steran	Yüksek C ₂₈	Yüksek C ₂₉	Yüksek C ₂₇
C ₃₀ 24-n- propilkolestan	Düşük	Yok yada düşük	Yok
Steran/hopan	Yüksek	Düşük	Düşük
Bisiklik sesquiterpanlar	Düşük	Yüksek	Düşük
Trisiklik diterpanlar	Düşük	Yüksek	Yüksek
Tetrasiklik diterpanlar	Düşük	Yüksek	Düşük
28,30- Bisnorhopan	Yüksek (anoksik)	Düşük	Düşük
Lupanlar, bisnorlupanlar	Düşük	Yüksek	Düşük
Oleananlar	Düşük yada yok	Yüksek	Düşük
β-Karotan	Yok	Yok	Yüksek(kurak)
Botryococcan	Yok	Yok	Yüksek (hafif tuzlu)
V/(V+Ni)	Yüksek (anoksik)	Düşük yada yok	Düşük yada yok

C₂₉ ve C₃₀ hopan ortamsal belirleyici olarak yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Fakat, organikçe zengin karbonat ve evaporitlerden elde edilen bitüm ve petrolerde C₂₉ hopan alışılmamış yüksek değerlere sahip olduğu ileri sürülmüştür (Waples ve Machihara, 1991). Riva vd., (1989), C₂₉/C₃₀ hopan oranının, karbonatlılığın bir ölçütü olarak kullanılabileceğini işaret etmiştir .

Düşük ranklı kömürlerin birçoğunda baskın hopanoid 17α(H)-homohopanların 22S ve 22R epimerleridir ve bunlar asidik ortamlarda oluşan turba ve kömürler için

karakteristiktir (Amijaya, 2006). $17\alpha(H)$ -homohopan dağılımları örnekten örneğe önemli derecede değişmektedir ve paleoortam belirleyici olarak önemlidirler (Waples ve Machihara, 1991; Wang ve Philp, 1997). C_{31} - C_{35} homologlarının dağılımlarındaki değişiklikler kaynak kaya çökelişi boyunca oluşan değişiklikleri yansıtmaktadır (Hunt, 1995). C_{31} üyesinden C_{35} 'e doğru pik yüksekliğindeki düzenli bir azalmaya sahip dağılımlar genellikle kırıntılı fasiyesleri yansıtmaktadır (Waples ve Machihara, 1991). C_{35} homohopanların yüksek değerleri karbonat ve evaporitlerle ilişkilendirilmiştir (Philp ve Gilbert, 1986; Connan vd., 1986; Fu Jiamo vd., 1985; Mello vd., 1988; Clark ve Philp, 1989; Jones ve Philp, 1990; Riediger vd., 1990). Karbonatlılığın bir ölçütü olarak C_{35}/C_{34} homohopan oranı önerilmiştir. Peters ve Moldowan (1991), yüksek bir C_{35}/C_{34} homohopan oranını litolojiden ziyade çökeltme boyunca yüksek indirgeyici (düşük Eh) şartlar ile korele etmeyi uygun görmüştür. Hanson vd. (2001)'e göre C_{34} ve C_{35} homohopanların yüksek değerleri, kaynak kaya için yüksek indirgeyici, anoksik çökeltme ortamlarının işaret etmektedir. C_{31} - C_{35} homohopan dağılımları homohopan indeksi kullanılarak yorumlanmaktadır. Homohopan indeksi, $17\alpha(H)$, $21(H)$, $22R$ ve $22S$ konfigürasyonlu $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ homohopan oranıdır (Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1993). Yüksek bir oran bazı denizel evaporitler ve karbonatların çökeltme ortamı gibi güçlü indirgen koşulları yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan, 1991). C_{31} ve C_{32} 'nin baskın olduğu durumlarda düşük bir indeks suboksik bir ortamı karakterize etmektedir (Hunt, 1995).

Gamaseran, yüksek tuzluluğa sahip göl ve deniz sedimanları için karakteristik bir biyomarkerdir (Hunt, 1995; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Connan, 1993). Gamaseran ile Pr/Ph oranı arasında ters bir ilişki söz konusudur (Mann vd., 1987). Çökeltme alanında suyun tuzluluğundaki artış yoğunluk tabakalaşmasına neden olmakta ve buna bağlı olarak da oksijen içeriği azalmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Gamaseranın büyük miktarları, çökeltme boyunca ortamın yüksek indirgeyici ve aşırı tuzlu özelliğini yansıtmaktadır. Fakat gamaseranın olmayışı bunun aksini ispat etmemektedir (Moldowan vd., 1985; Fu Jiamo vd., 1986). Gamaseran indeksi, gamaseran/ $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopan formülü ile hesaplanmakta ve çökeltme ortamının yorumlanmasında ve farklı kaynak kaya yada bitümlerin korelasyonunda kullanılmaktadır (Hunt, 1995).

Oleanan, karasal kaynaklardan, özellikle yüksek bitkilerin angiospermlerinden (otsu bitki, ağaç ve çimen) türediği düşünülen ve karasal organik madde kaynağı için karakteristik olan bir biyomarkerdir (Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1991; Ekweozor ve Udo, 1988; Connan, 1993). Oleanan Kretase'den daha yaşlı hiçbir kaynak kayada

gözlenmemiştir ve varlığı Kretase yada daha genç bir yaşı işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1993). Bu biyomarker yaş için bir kriter olarak kullanılmamaktadır. Oleanane İndeksi hesaplanarak karasal organik madde girdisi yorumlanmaktadır. Bu indeks, oleanane/C₃₀ hopan oranıdır (Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1993). Yüksek bir indeks (>%30) güçlü bir karasal organik madde girdisini, düşük bir indeks ise (<%10) önemsiz bir karasal girdiyi işaret etmektedir (Hunt, 1995).

17 α (H)-diahopan/18 α (H)-30-norneohopan (C₃₀*/C₂₉Ts) oranları biyolojik bozunmaya dayanıklı oldukları için özellikle biyolojik bozunmanın olduğu durumlarda kullanılabilir. C₃₀* karasal kaynaklı petrol ve kömürde bulunduğu için karasal bir işaretir ve karasal organik madde girdisi açısından zengin birçok kaynak kaya oksik-yarı oksik şartlarda depolanır ve kilce zengindir. Yüksek C₃₀*/C₂₉ Ts oranları bakteriyel girdisi olan, kil içeren ve oksik-yarı oksik depolanma şartlarını karakterize etmektedir (Peters vd., 2005).

Moretanlar organik fasiyes yorumlamalarında çok yaygın olarak kullanılmamaktadır. Fakat moretanların karasal kökenli organik maddelerde daha bol oldukları (Connan vd., 1986, Mann vd., 1987; Isaksen vd., 2000) ve karbonatlarda daha düşük miktarlarda buldukları (Rullkötter vd., 1985; Connan vd., 1986) ileri sürülmüştür.

Steran/hopan (17 α (H)-hopan) oranı kaynak kayalardaki alg ve yüksek bitkilerin bakteriyel girdiye oranını göstermektedir. Yüksek bir oran (>1) tipik olarak ana katkısı planktonik ve/veya bentik alglerden olan denizel organik maddeyi işaret etmektedir (Moldowan vd., 1985). Tersine düşük steranlar ve düşük steran/hopan oranları karasal ve/veya mikrobiyal olarak yeniden işlem görmüş organik maddeyi göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984).

Kömür tip hopanlar göreceli olarak yüksek moretan, Tm (C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan) ve C₃₁-hopan ile karakterize edilmektedirler. Bunların turba oluşum şartlarındaki düşük pH ve yüksek Eh 'ın diyajenetik ürünleri olduğu belirtilmektedir (Wang, 2007).

17 α (H)-28,30-bisnorhopanın anoksisite markeri olduğu ve denizel ve deniz etkili ortamlarda yüksek miktarda bulunduğu ve tespit edilememiş olmasının organik maddenin karasal yada gölsel, oksik veya suboksik ortamda çökelmiş olabileceğini gösterdiği belirtilmiştir (Katz ve Elrod, 1983; Peters vd., 2005).

Tablo 11. m/z 191 Kütle pikini veren GC kromatogramlarındaki triterpan pik tanımlamaları

PİK	BİLEŞEN
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 (18,19-Bisnor-13β(H),14α(H) Cheilanthaneane)
6	C ₂₄ Trisiklik Terpan
7	C ₂₅ (22S+22R) Trisiklik Terpan
8	Tetrasiklik Hopan (Secohopan)
9	C ₂₆ 22(S) Trisiklik Terpan
10	C ₂₆ 22(R) Trisiklik Terpan
11	C ₂₈ Trisiklik Terpan
12	C ₂₉ Trisiklik Terpan
13	C ₂₇ 18α(H)-22,29,30-Trisnorneohopan (Ts)
14	C ₂₇ 17α(H)-22,29,30-Trisnorhopan (Tm)
15	17α(H)-29,30-Bisnorhopan
16	C ₃₀ Trisiklik Terpan
17	C ₂₈ 17α(H),21β(H)- 28,30-Bisnorhopan
18	C ₂₉ 17α(H),21β(H)-30-Norhopan
19	C ₂₉ Ts (18α(H)-30-Norneohopan)
20	C ₃₀ * (17α(H)-Diahopan)
21	C ₂₉ 17β(H),21α(H)-30-Normoretan
22	Oleanan
23	C ₃₀ 17α(H),21β(H)- Hopan
24	C ₃₀ 17β(H),21α(H)-Moretan
25	C ₃₁ 17α(H),21β(H)-30-Homohopan (22S)
26	C ₃₁ 17α(H),21β(H)-30-Homohopan (22R)
27	Gamaseran
28	Homomoretan
29	C ₃₂ 17α(H),21β(H)-30,31-Bishomohopan (22S)
30	C ₃₂ 17α(H),21β(H)-30,31-Bishomohopan (22R)
31	C ₃₃ 17α(H),21β(H)-30,31,32-Trishomohopan (22S)
32	C ₃₃ 17α(H),21β(H)-30,31,32-Trishomohopan (22R)
33	C ₃₄ 17α(H),21β(H)-30,31,32,33-Tetrakishomohopan (22S)
34	C ₃₄ 17α(H),21β(H)-30,31,32,33-Tetrakishomohopan (22R)
35	C ₃₅ 17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-Pentakishomohopan (22S)
36	C ₃₅ 17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-Pentakishomohopan (22R)

3.3.5.1.2. m/z 217 Steranlar

Steroidlerin biyolojik işaretleri steranlardır. Steranlar ökaryotik organizmalardan (algler, yüksek bitkiler, hayvanlar) oluşmuşlardır. Steroidler tüm organizmalarda vardır ancak cyanobakterilerde (mavi-yeşil algler) daha gelişmiş şekilde bulunurlar. Steroid molekülleri diyajenetik değişiklikler ile steran hidrokarbonlarına dönüşürler (Waples, 1985). En yaygın olan steranlar C_{28} steran-ergostane, C_{29} steran-stigmastane ve C_{27} steran-cholestane'dir.

C_{27} , C_{28} , C_{29} ve C_{30} steranların her birinin oranı örnekten örneğe önemli derecede farklı olabilmektedir. Bu, sedimana katkıda bulunan organik materyalin tipine bağlı olarak değişmektedir (Huang ve Meinschein, 1979). C_{27} - C_{28} - C_{29} düzenli steranların göreceli oranlarının özel ortamlarla ilişkili olduğunu ve steranların değerli paleoortamsal bilgiler vereceğini ileri sürmüşlerdir. Hemen hemen bütün yüksek bitkiler baskın sterol olarak C_{29} içermektedir ve buna bağlı olarak C_{29} steran baskınlığı karasal organik maddeyi işaret etmektedir (Czochaska vd., 1988; Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Abrams vd., 1999). Fakat C_{29} steranlar karasal etkiden uzak pelajik ortamlarda çökelen denizel sedimanlarda da gözlenmiştir (Volkman, 1986). C_{29} steroller kahverengi alglerde ve yeşil alglerin bazılarında yaygın olarak bulunmaktadır (Hunt, 1995). C_{27} steran baskınlığının denizel fitoplanktonların baskınlığını işaret ettiği ileri sürülmüştür (Huang ve Meinschein, 1979). C_{28} steran, üç steranın en az bulunanıdır ve nispeten bol olduğu durumlar göl alglerinin yoğun katılımını işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991). C_{27} , C_{28} ve C_{29} düzenli steranların dağılımlarını görmek için üçgen diyagramlar kullanılmaktadır.

C_{30} düzenli steranların varlığı denizel katkıyı işaret etmektedir fakat yokluğu aksini ortaya koymamaktadır (Moldowan vd., 1985; Hunt, 1995; Peters vd., 1986). Peters ve Moldowan (1993), C_{30} steranlar yalnızca denizel ortamlarda bulunduğunu ve C_{30} steranın sıfır olması durumunun genellikle denizel olmayan petrol yada bitümlere denk geldiğini ifade etmektedirler.

Diasteran/steran oranı yaygın olarak karbonat-kırıntılı kayaları ayırt etmek için kullanılmaktadır (Mello ve diğ., 1988b). Düşük diasteran oranları anoksik-kilce fakir karbonat kayaları için, yüksek bir oran ise bol kil içeren kayalar için tipiktir (Peters ve Moldowan, 1993). Yüksek Diasteran/steran oranlarının asidik (düşük pH) ve oksik (yüksek Eh) koşullarını işaret ettiği belirtilmiştir. Ayrıca bu oranın yüksek olması şu şekilde açıklanmaktadır; Yüksek ısısal olgunluk (Seifert ve Moldowan, 1978), ve/veya

ağır biyolojik bozunma (Peters ve Moldowan, 1993). Olgunluk arttıkça düzenli steranlar diasteranlara dönüşmekte, biyolojik bozunmada ise steranlar diasteranlara göre daha çok tahrip edilmektedir. Diasteran/steran oranları yalnız benzer ısıl olgunluk gösteren kaynak kaya örneklerinin depolanma şartlarını korele etmek için kullanılmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993).

Tablo 12. m/z 217 Kütle pikini veren GC kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

PİK	BİLEŞEN
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),14 β(H),17β(H)- Steran (20R)+C ₂₉ 13β (H),17α(H)-Diasteran (20S)
10	C ₂₇ 5α(H),14 β(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
16	C ₂₈ 5α(H),14 β(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),14 β(H),17β(H)- Steran (20R)
20	C ₂₉ 5α(H),14 β(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),14 β(H),17β(H)- Steran (20R)
24	C ₃₀ 5α(H),14 β(H),17β(H)- Steran (20S)
25	C ₃₀ 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20R)

Steranlar kömür ekstraktlarında genellikle düşük konsantrasyonlardadırlar. Steran dağılımlarında C₂₉ izomerleri baskındır ve bu da organik maddenin baskın olarak damarlı bitkilerle ilişkili olduğunu göstermektedir (Huang ve Meinschein, 1979).

3.3.5.2. Biyomarker Olgunluk Parametreleri

Isısal reaksiyonlar sonucunda bazı biyomarkerlar yeraltındaki sıcaklığa ve sıcaklığın etkilediği süreye bağlı olarak dönüşümlere uğramaktadırlar. Böylece biyomarkerler toplam ısısal tarihin ve olgunluğun bir belirleyicisi olarak kullanılabilirler (Waples ve Machihara, 1991). Bu bölümde biyomarker verileri ile yapılan olgunluk belirlemeye yönelik çalışmalarda $20S/(20S+20R)$ steran, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran, $22S/(22S+22R)$ homohopan, $Ts/(Ts+Tm)$, moretan/hopan oranları kullanılmıştır.

Steranlar biyolojik olarak yalnızca 20 R konfigürasyonuna sahip $\alpha\alpha$ formu olarak bulunmaktadır. Olgunluğun artışı ile 20 R konfigürasyonları 20 S'ye dönüşmekte ve $20S/(20S+20R)$ steran oranı 0.52-0.55 aralığında dengeye ulaşmaktadır (Mackenzie vd., 1980; Spiro, 1984; Waples ve Machihara, 1991; Seifert ve Moldowan, 1981, 1986; Peters ve Moldowan, 1993).

Steranlardan elde edilen bir diğer olgunluk parametresi $14\beta(H)$, $17\beta(H)$ ve $4\alpha(H)$, $17\alpha(H)$ formlarının oranıdır. Biyolojik olarak $\alpha\alpha$ formu bulunmaktadır ve olgunluğun artması ile birlikte $\alpha\alpha$ formları dereceli olarak $\beta\beta$ formuna dönüşmektedir (Mackenzie vd., 1980; Spiro, 1984; Seifert vd., 1981; Waples ve Machihara, 1991; Waples, 1985). C-14 ve C-17 pozisyonundaki bu izomerizasyon $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ oranında 0'dan 0.7'ye kadar bir artışa neden olmakta bu noktadan sonra dengeye ulaşmakta ve artık değişiklik kaydedilmemektedir (Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1993). $20S/(20S+20R)$ ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranları C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranların her biri için hesaplanabilmektedir. Fakat pratik olarak m/z 217 kütle kromatogramlarında daha sağlıklı tayin edilebilen C_{29} steranlar kullanılmaktadır (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993).

Hopanlar biyolojik olarak ısısal stres altında dereceli bir şekilde 22R ve 22S karışımına dönüşen 22R konfigürasyonuna sahiptirler (Waples ve Machihara, 1991; Hunt, 1995). $22S/(22S+22R)$ homohopan oranı olgunluk artışıyla 0'dan 0.6'ya kadar yükselebilmektedir. Bu oran için denge değeri 0.57-0.62 olarak tespit edilmiştir (Seifert ve Moldowan, 1986). Bu oran C_{31} - C_{35} homohopanların her biri için hesaplanabilmektedir fakat pratikte C_{31} yada C_{32} kullanılmaktadır (Peters ve Moldowan 1993; Waples ve Machihara, 1991). Bu çalışmada $22S/(22S+22R)$ homohopan oranı C_{32} homohopanlar kullanılarak hesaplanmıştır.

C_{27} $18\alpha(H)$ -22,29,30-Trisnorneohopan'ı ifade eden (Ts), ısısal olgunluğa karşı C_{27}

17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan'ını ifade eden (T_m)'den daha dayanıklıdır (Seifert ve Moldowan, 1978; Hunt,1995). Dolayısıyla Ts/(Ts+T_m) oranı olgunluğun bir belirleyicisi olarak kullanılabilir. Kömürlerde yüksek T_m/Ts oranları oksik- yarı oksik depolanma şartlarını göstermektedir (Amijaya, 2006).

Moretanlar; 17 α (H)-hopanlardan çok daha az duraylıdır. Böylece, 17 β (H),21 α (H)-moretanın, 17 α (H),21 β (H)-hopana oranı ısısal olgunlukla birlikte azalmaktadır (Kvenvolden ve Simoneit, 1990). Ayrıca moretanın dereceli olarak hopana dönüştüğü düşünülmektedir (Grantham, 1986b). Moretan ve hopan arasındaki bu ilişki moretan/hopan oranının olgunluk parametresi olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır (Seifert ve Moldowan, 1981; Cornford vd., 1983; Curiale, 1986; Grantham, 1986b; Bazhenova ve Arefiev, 1990). Bu oran, C₂₉ ve C₃₀ moretan ve hopanlar kullanılarak hesaplanabileceği gibi yalnızca C₂₉ yada C₃₀ moretan ve hopanların her hangi biriyle de hesaplanabilmektedir (Waples ve Machihara, 1991). Bu çalışmada moretan/hopan oranı C₃₀-moretan ve C₃₀-hopan kullanılarak hesaplanmıştır.

Tersiyer yaşlı kaynak kayalar (0.1-0.3 ile 0.15-0.20) daha yaşlı kaynak kayalara (0.1 veya daha düşük) göre yüksek moretan/hopan oranı gösterirler. Moretan/hopan oranı 0.15'in üzerinde olduğu örneklerin olgunluk düzeyinin Ro=% 0.6'dan düşük olduğu belirtilmiştir (Waples ve Machihara, 1991).

Biyomarker olgunluk parametreleri; litofasiyes ve organik fasiyes gibi faktörlerden etkilenebilmektedir ve bundan dolayı bu parametreler kullanılırken dikkatli olunmalıdır ve elde edilen sonuçlar diğer olgunluk parametreleri ile desteklenmelidir. Bu çalışmada sahalar arası karşılaştırma bölümünde biyomarker olgunluk parametreleri, piroliz analizlerinden elde edilen T_{max} değerleri ve vitrinit yansıması analizlerinden elde edilen yansıma değerleri ile birlikte değerlendirilmiştir.

3.3.6. Amasya Kömürlerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri

Amasya kömürlerini Amasya-Boğaköy, Amasya-Suluova-Eskiçeltek, Amasya-Suluova-Yeniçeltek, Amasya-Suluova-Armutlu madenlerinden alınan kömür örnekleri oluşturmaktadır.

3.3.6.1. Boğaköy Sahası

3.3.6.1.1. Piroliz ve TOK Analizi

Boğaköy Sahasından alınan 4 adet örneğin Piroliz ve TOK analizleri yapılmış, elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlardan hesaplanan parametreler Tablo13'te verilmiştir.

Tablo 13. Boğaköy kömürlerinin Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	TOK (%ağırlık)	S ₁ (mgHK/g kaya)	S ₂ (mgHK/g kaya)	S ₃ (mgCO ₂ /g kaya)	Kerojen Tipi S ₂ /S ₃	PÜ (S ₁ +S ₂) (mgHK/g kaya)	Üİ S ₁ /(S ₁ +S ₂)	T _{max} (°C)	Hİ (S ₂ /TOK) (mgHK/g TOK)	Oİ (S ₃ /TOK) (mgCO ₂ /g TOK)	KK
AB-4	30.34	4.04	64.60	10.31	6.27	68.64	0.06	415	212	33	24.62
AB-3	46.63	2.27	42.31	16.67	2.55	44.58	0.05	421	90	35	42.92
AB-2	39.85	2.91	44.28	13.54	3.27	47.19	0.06	420	111	33	35.92
AB-1	23.78	2.57	33.05	7.69	4.30	35.62	0.07	424	138	32	20.82
Ortalama	35.15	2.95	46.06	12.03	4.10	49.01	0.06	420	138	33	31.07

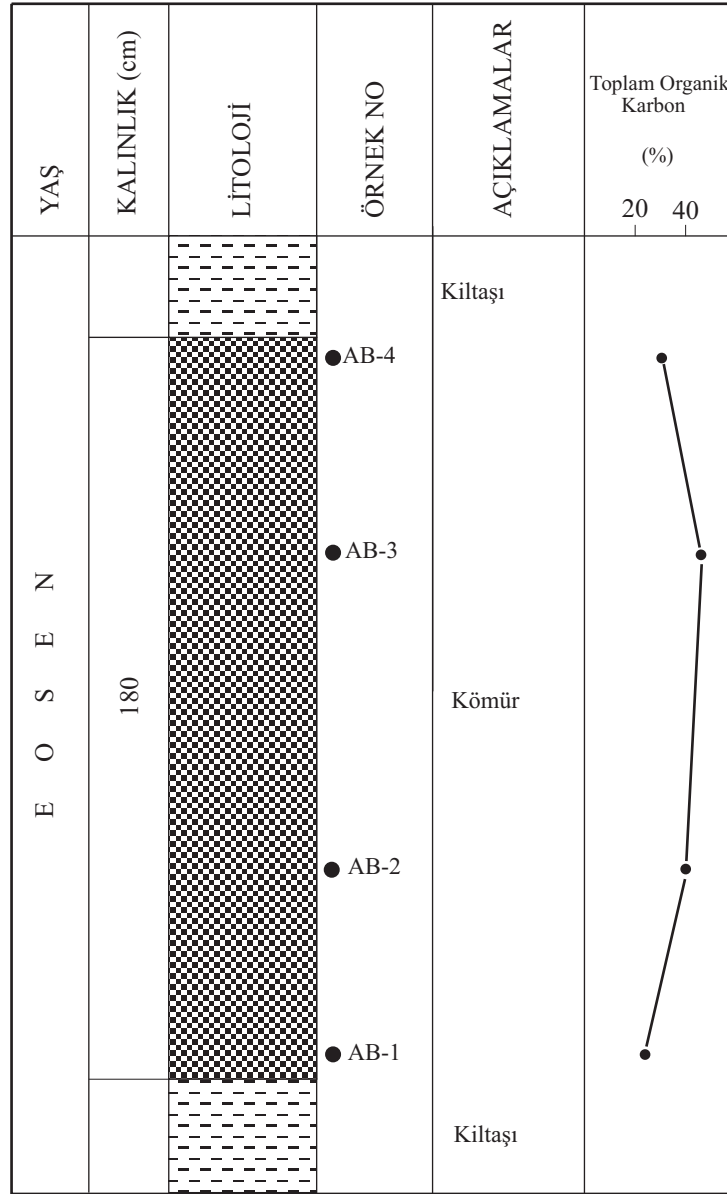
3.3.6.1.1.1. Organik Madde Miktarı

Boğaköy kömürlerinin Toplam Organik Karbon (TOK) miktarları % 23.78 ile % 46.63 arasında değişmektedir. Ortalama TOK değeri ise % 35.15 olarak hesaplanmıştır.

Galeri kesitinde, kömür formasyonları içerisinde TOK değerlerinin dağılımını görebilmek amacıyla katman kesitinde kömür örneklerine göre TOK değişim değerleri grafiği çizilmiştir (Şekil 25). Kesitte 180 cm'lik kömür katmanının taban ve tavanında TOK değerlerinde bir azalma, orta kesiminde ise bir artış söz konusudur.

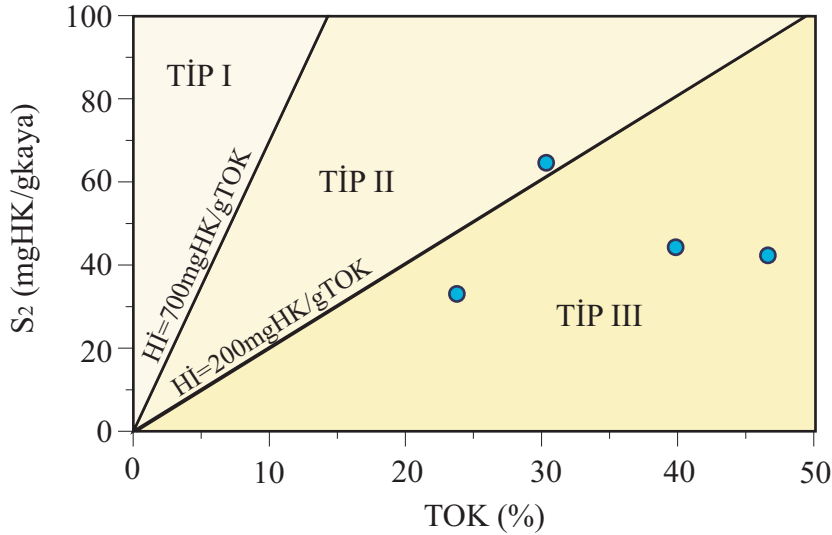
3.3.6.1.1.2. Organik Madde Tipi

Boğaköy kömürlerinin organik madde tiplerini belirlemek amacıyla S₂-TOK ve H₁-T_{max} grafikleri kullanılmıştır.



Şekil 25. Boğaköy (Amasya) Yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı

S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valeron, 1990) yöreye ait 4 adet örneğe ilişkin veriler kullanıldığında 1 örneğin Tip II kerojen alanında, diğer 3 örneğin ise Tip III kerojen alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 26).



Şekil 26. Boğaköy (Amasya) kömür örneklerinin S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı

Hİ-T_{max} kerojen sınıflama diyagramında (Mukhopadhyay vd., 1995) yöreye ait 4 örnekten 1 tanesi Tip II kerojen alanında, diğer 3 tanesi ise Tip III kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 27).

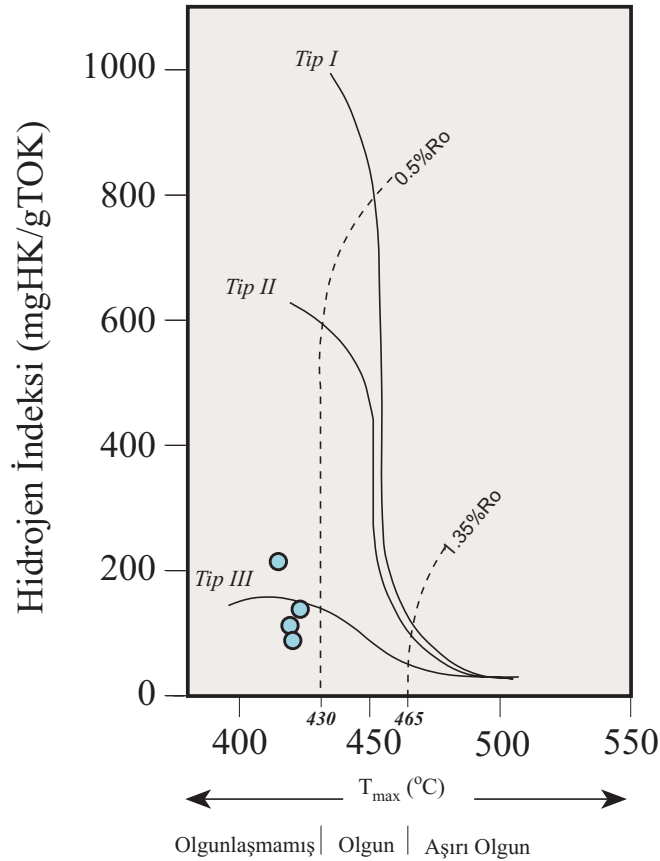
S₂/S₃ kerojen tipi parametreleri 2.55-6.27 arasında değişmektedir. Ortalama S₂/S₃ değeri ise 4.10 olarak hesaplanmıştır. Bu değer petrol ve gaz karışımı üretebilecek özellikteki bir kerojeni işaret etmektedir (Merrill, 1991).

3.3.6.1.1.3. Organik Maddenin Olgunluğu

Boğaköy kömürlerinin T_{max} değerleri 415 ile 424 °C arasında değişmektedir. T_{max} değerlerine göre olgunluk sınıflaması yapıldığında (Peters ve Moldowan, 1993) tüm örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğu görülmektedir. Bu olgunluk sınıflamasında 435'den az T_{max} değerleri olgunlaşmamış kaynak kayayı temsil etmektedir. Merrill (1991)' e göre de yine örnekler olgunlaşmamış düzeydedir. Şekil 27'de organik maddenin olgunluğu ve kerojen tipini belirlemek amacıyla Hİ-T_{max} diyagramı kullanılmıştır. T_{max}

değerleri organik maddenin olgunluğu ve kerojen tipine göre değişmektedir (Hunt,1995). Bu diyagrama göre de yine örnekler olgunlaşmamış düzeydedir.

Boğaköy sahasından seçilen AB-2 numaralı örnekten parlatma biriketi hazırlanmış ve örnek üzerinde rastgele hüminit yansımaları ölçümleri yapılmıştır. Vitrinit yansımaları ölçümleri 50 noktada yapılmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak %Ro değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümler neticesinde %Ro değerinin 0.39 olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Boğaköy sahası kömürlerinin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini ve termal olarak diyajenez safhasında olduklarını göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984). ASTM standartları kullanılarak yapılan kömürleşme derecesi (rank) hesaplamalarında Boğaköy kömürlerinin Alt-bitümlü C aşamasında oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 27. Boğaköy (Amasya) kömür örneklerinin HI-T_{max} kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı

Yöre kömürlerinin Üretim İndeksi değerleri 0.05 ile 0.07 arasında değişmektedir. Ortalama Üretim İndeksi değeri ise 0.06 olarak hesaplanmıştır. Üretim İndeksinin < 0.1

olduğu değerler olgunlaşmamış düzeydeki organik maddeyi işaret etmektedir (Merril, 1991). Bu veriler de örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu desteklemektedir.

3.3.6.1.1.4. Kaynak Kaya Potansiyeli

Boğaköy kmrlерinin Potansiyel rn değerleri (S_1+S_2), 35.62-68.64 mgHK/g kaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel rn değeri ise 49.01 mgHK/g kaya olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre Boğaköy kmrlерinin hidrokarbon potansiyellerinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

Genellikle Tip III kerojen içeren hümik kmrlер esas olarak gaz türetebilirler (Bordenave vd., 1993). HI değerlerinin (ortalama 138 mgHK/gTOK) 200 mgHK/gTOK'dan düşük olması ve yalnızca bir örnekten Tip II kerojen, diğer 3 örnekten Tip III kerojen özelliği göstermeleri nedeniyle yalnız gaz türetme özelliğine sahip oldukları söylenebilir.

Yapılan analizler sonucu örneklerde genellikle düşük S_1 değerlerine karşılık daha yüksek S_2 değerleri tespit edilmiştir. Bunun anlamı kayaç içerisinde hidrokarbonların kerojene bağlı olarak buldukları ve termal parçalanmayla oluşabilecekleridir (Altunsoy vd., 2003).

3.3.6.1.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

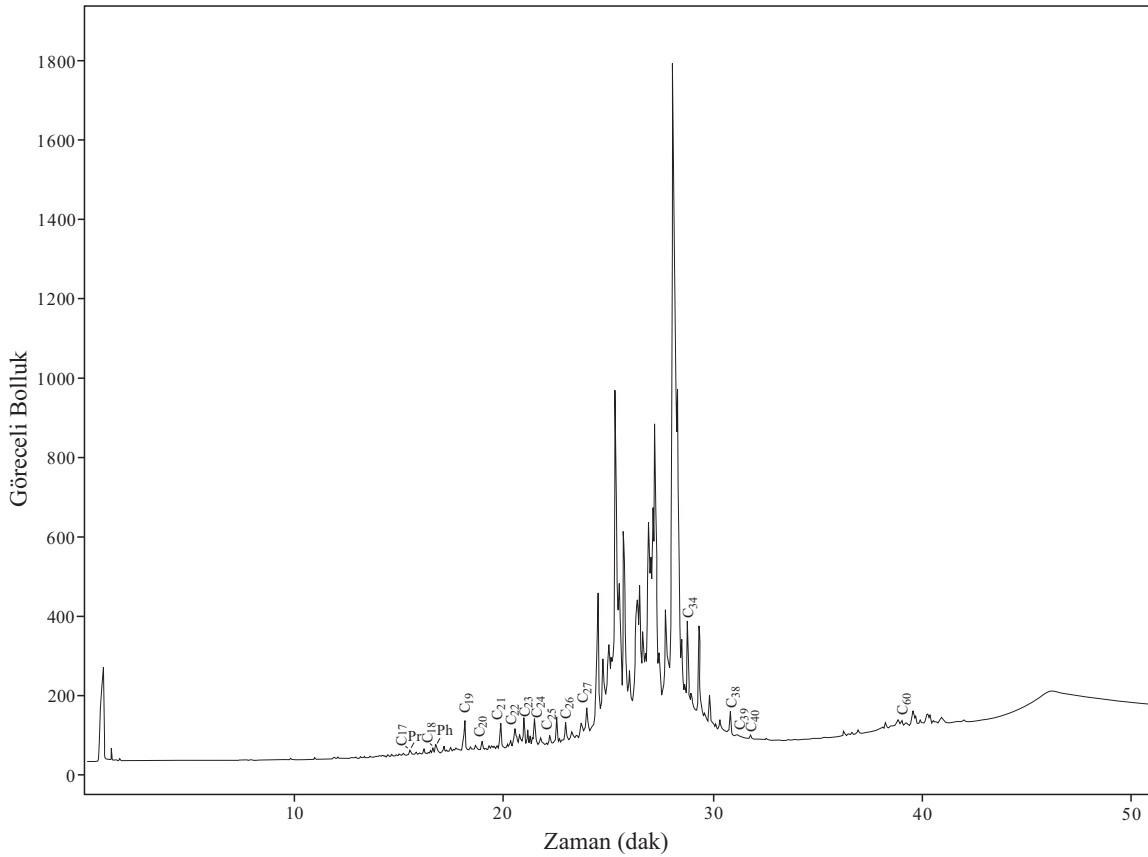
Boğaköy (Amasya) kömür galerisine ait AB-2 nolu örnekten elde edilen özütün doğun fraksiyonları üzerinde GC ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Gaz kromatogramından ve GC-MS analizinden elde edilen veriler ve bu verilerden elde edilen çeşitli parametreler ile organik fasiyes, çökelme ortamı ve organik madde olgunluğu yorumlanmıştır.

3.3.6.1.2.1. n-Alkanlar ve İzoalkanlar

Boğaköy (Amasya) sahası kömür örneğinden (AB-2) elde edilen özütün doğun fraksiyonları üzerinde uygulanan Gaz Kromatografisi (GC) analizi sonucunda elde edilen gaz kromatogramı Şekil 28'de verilmiştir. Gaz kromatogramında n-alkanların C_{17} ile C_{60}

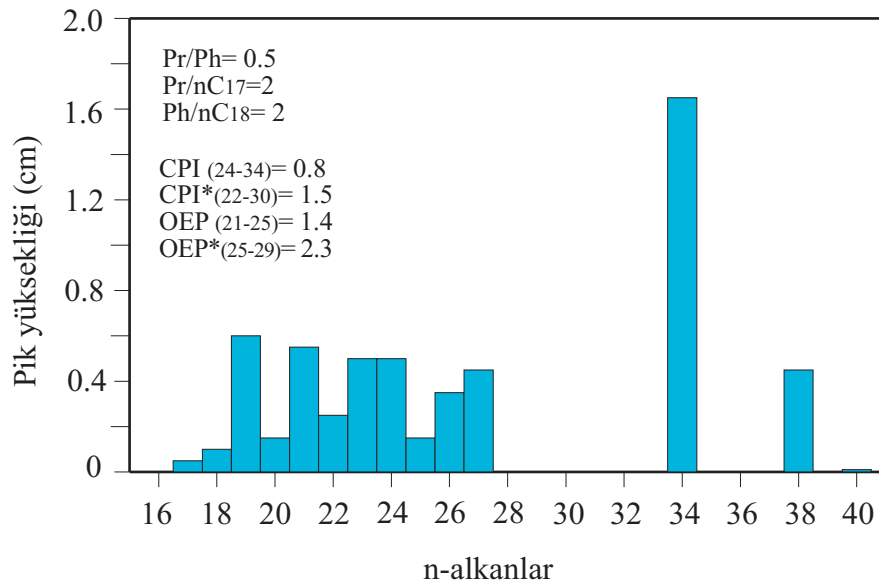
aralığında kaydedildiği bir dağılım gözlenmiştir. Yüksek numaralı n-alkanların baskın olduğu bir dağılım söz konusudur. İzopirenoitlerin kromatogramda oldukça bol oldukları görülmektedir. Bu olgunluğun düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984). Örneğe ait gaz kromatogramında görülen UCM (Unresolved Complex Mixture) organik maddenin düşük olgunluğunu ve biyolojik bozunmayı göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Ayrıca kromatogramda görüldüğü gibi bazı n-alkanlar yok olmuştur.

Gaz kromatogramında maksimum n-alkan pikini C_{34} oluşturmaktadır. Yüksek numaralı n-alkanların baskın olduğu böyle bir dağılım karasal organik madde girdisini işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993). Boğaköy kömürlerinin baskın olarak karasal organik maddeden türediği az oranda da algal katkının olduğu söylenebilir.



Şekil 28. Boğaköy (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AB-2) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı

Boğaköy kömürlerine ait gaz kromatogram verilerinden yararlanılarak çizilen n-alkanların pik yüksekliklerine göre dağılım grafiği Şekil 29’da verilmiştir. GC kromatogramından Pr/Ph oranı 0.5 olarak hesaplanmıştır. Bu oran Boğaköy kömür örneğinin anoksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ oranlarının her ikisi de 2 olarak tespit edilmiştir. Düşük termal olgunluktaki örneklerde Pr/Ph oranlarının paleoortamı tanımlamada kullanılması önerilmemektedir (Volkman ve Maxwell, 1986). Kaynak sedimanların redox potansiyeli üzerindeki Pr/Ph oranlarından sonuç çıkarabilmek için diğer jeokimyasal veriler ve jeolojik bilgilerle desteklenmelidir. Örneğin; 1’den küçük Pr/Ph oranı yüksek sülfür ve yüksek C₃₅ homohopan indeksi tipik bir anoksik şartlarda oluşan kaynak kayayı işaret eder (Walters ve Cassa, 1985). Boğaköy sahasında ölçülen % S değeri ortalama 4.79 olarak tespit edilmiştir. Sahanın GC-MS analizlerinde m/z 191 kromatogramında hiçbir triterpan tanımlanamamıştır. Pr/Ph ve %S değerleri dikkate alındığında Boğaköy kömürlerinin anoksik şartlar altında oluştuğu söylenebilir.



Şekil 29. Boğaköy (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AB-2) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri

Boğaköy kömür örneğinden elde edilen özüte ait gaz kromatogramından elde edilen n-alkanlardan karbon tercih indeksi (CPI) ve tek-çift baskınlığı (OEP) değerleri hesaplanmıştır. CPI değeri, C₂₄-C₃₄ dizisindeki n-alkanlardan 0.8 (Bray ve Evans, 1961),

CPI* değeri C₂₂-C₃₀ dizisindeki n-alkanlardan 1.5 (Peters ve Moldowan, 1993) olarak hesaplanmıştır. OEP değeri, C₂₁-C₂₅ dizisindeki n-alkanlardan 1.4 (Scalan ve Smith, 1970), OEP* değeri C₂₅- C₂₉ dizisindeki n-alkanlardan 2.3 (Scalan ve Smith, 1970) olarak hesaplanmıştır. CPI ve OEP değerlerinin birden büyük olduğu değerler dikkate alındığında, tek numaralı n-alkanların baskın olduğu bir dağılım göstermektedir. Tek ve yüksek C numaralı n-alkanlar linyitlerde bol miktarda bulunmaktadır. Karasal organik madde C₂₇, C₂₉ ve C₃₁ ile temsil edilmektedir (Brooks ve Smith, 1967; Philp, 1985b). CPI ve OEP indekslerinin 1'den düşük yada yüksek değerler vermesi olgunlaşmamış organik maddeyi işaret etmektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).

3.3.6.1.2.2. Biyomarkerlar

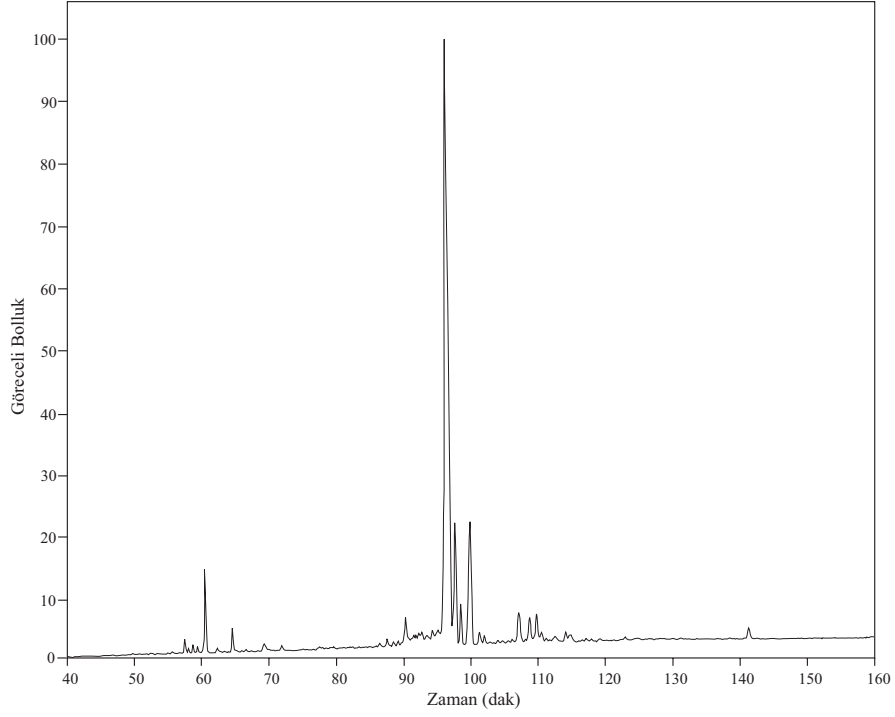
3.3.6.1.2.2.1. m/z 191 Triterpanlar

Sahaya ait örneğin özütünden elde edilen m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında hiçbir triterpan tanımlanamamıştır (Şekil 30).

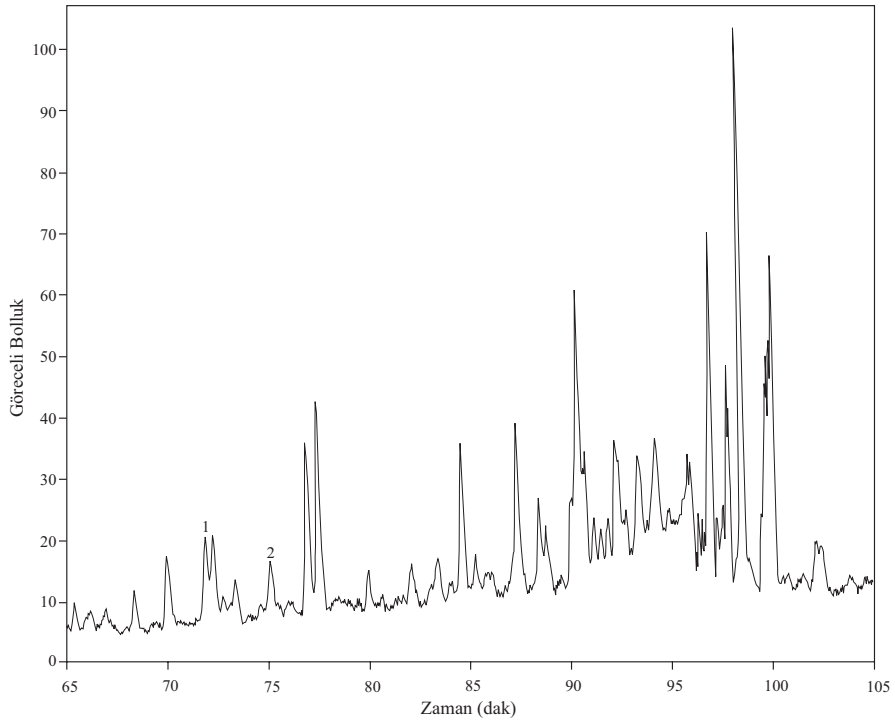
3.3.6.1.2.2.2. m/z 217 Steranlar

Boğaköy sahasına ait m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramında yalnızca C₂₇ 13 β (H), 17 α (H)-Diasteran (20S) ve (20R) tanımlanmıştır (Şekil 31).

m/z 191 ve m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramlarında organik fasiyes, çökeltme ortamı ve olgunlukla ilgili hesaplamalarda kullanılacak biyomarkerlar tayin edilemediği için bu parametreler hesaplanamamış ve biyomarkere ilişkin yorumlamalar yapılamamıştır. Bunun kömürlerin yüksek absorbe etme kabiliyetiyle ve özütleme işlemlerindeki yetersizlikler ile ilişkili olabileceği düşünülmektedir. Bazı hidrokarbonlar kömür tarafından absorbe edilebilmekte ve ekstraktta elde edilememektedir.



Şekil 30. Boğaköy (Amasya) kömür örneğinden (AB-2) elde edilen özütün doymun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı



Şekil 31. Boğaköy (Amasya) kömür örneğinden (AB-2) elde edilen özütün doymun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı

Tablo 14. Boğaköy kömür örneğine (AB-2) ait özütün doymun fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

Organik Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri		Biyomarker Olgunluk Parametreleri	
$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi	TE	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{32})	TE
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	TE	Ts/(Ts+Tm)	TE
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	TE	Moretan/Hopan Oranı	TE
Gamaseran/ C_{30} Hopan (Gamaseran İndeksi)	TE	20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29})	TE
[(Oleanan/ C_{30} Hopan) x100] (Oleanan İndeksi)	TE	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C_{29})	TE
C_{31}/C_{32} hopan	TE	Tm/Ts	TE
$C_{30}^*/C_{29}Ts$	TE	Tm/ C_{30} hopan	TE
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tricyclic terpan	TE		
Steran/Hopan Oranı	TE		
Diasteran/Steran Oranı	TE		
C_{27} , C_{28} , C_{29} Steran Bollukları	TE		
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	TE		

$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi: $C_{31}-C_{35}$ 17 α (H), 21 β (H)-22S+22R= (35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı: $C_{34}-C_{35}$ 17 α (H), 21 β (H)-22S+22R= (35+36)/(33+34) piklerinin yüksekliği(m/z 191)
 C_{29}/C_{30} Hopan Oranı: C_{29} 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopan/ C_{30} 17 α (H), 21 β (H)-hopan (18/23)piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 $C_{30}^*/C_{29}Ts$: C_{30} 17 α (H)-diahopan/ $C_{29}Ts$ 18 α (H)-30-norneohopan= (20/19)piklerinin yüksekliği(m/z 191)
Diasteran/Steran Oranı: C_{27} 13 β (H), 17 α (H)-(20S+20R)diasteran/ C_{27} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-(20S+20R)steran= [(1+2)/(8+11)]x100 piklerinin yüksekliği (m/z 217)
Steran/Hopan Oranı: $C_{27}-C_{29}$ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-steran (20S+20R)/ $C_{29}-C_{30}$ 17 α (H), 21 β (H)hopan, $C_{31}-C_{33}$ 17 α (H), 21 β (H)-(22S+22R)homohopan= (8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21) (m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)p.y.(m/z 191)
22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi: C_{32} 17 α (H), 21 β (H)= 29/(29+30) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
Moretan/Hopan Oranı: C_{30} moretan ve hopan =(24/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
20S/(20S+20R) Steran Oranı: C_{29} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)=18/(18+21)piklerinin yüksekliği (m/z 217)
 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı: C_{29} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- (20S+20R)/ C_{29} 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)- (20S+20R) (19+20)/(19+20+18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)
TE:Tayin edilemedi

3.3.6.2. Suluova Bölgesi

3.3.6.2.1. Yeniçelték Sahası

3.3.6.2.1.1. Piroliz ve TOK Analizi

Yeniçelték Sahası kömürlerini, Yeniçelték yöresinden kapalı işletmeden alınan örnekler oluşturmaktadır. Bu galeriden alınan 7 adet örneğin Piroliz ve TOK analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 15'te verilmiştir.

Tablo 15. Yeniçelték (Amasya-Suluova) kömürlerinin Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	TOK (%ağırlık)	S ₁ (mgHK/g kaya)	S ₂ (mgHK/g kaya)	S ₃ (mgCO ₂ /g kaya)	Kerojen Tipi	PÜ (S ₁ +S ₂) (mgHK/g kaya)	Üİ S ₁ /(S ₁ +S ₂)	T _{max} (°C)	Hİ (S ₂ /TOK) (mgHK/g TOK)	Oİ (S ₃ /TOK) (mgCO ₂ /g TOK)	KK
AYÇ-7	47.81	4.06	140.27	3.94	35.60	144.33	0.03	423	293	8	35.79
AYÇ-6	48.85	3.26	136.26	3.69	39.93	139.52	0.02	424	278	7	37.23
AYÇ-5	45.40	2.90	123.78	3.54	34.97	126.68	0.02	426	272	7	34.85
AYÇ-4	63.22	5.09	189.57	3.73	50.82	194.66	0.03	420	299	5	47.00
AYÇ-3	47.68	3.51	133.24	3.90	34.16	136.75	0.03	420	279	8	36.29
AYÇ-2	46.21	3.70	131.10	3.85	34.05	134.80	0.03	422	283	8	34.98
AYÇ-1	48.51	4.41	157.34	4.10	38.38	161.75	0.03	423	324	8	35.04
Ortalama	49.67	3.85	144.51	3.82	38.27	148.36	0.03	423	290	7	37.31

3.3.6.2.1.1.1. Organik Madde Miktarı

Yeniçelték kömürlerinin Toplam Organik Madde (TOK) miktarları % 45.40 ile % 63.22 arasında değişmekte olup, ortalama TOK değeri % 49.67 olarak hesaplanmıştır (Tablo 15).

Galeri kesitinde, kömür formasyonları içerisinde TOK değerlerinin dağılımını görebilmek amacıyla katman kesitinde kömür örneklerine göre TOK değişim değerleri grafiği çizilmiştir (Şekil 32). 40, 130 ve 30'ar cm'lik 3 ayrı kömür katmanında kömür katmanlarının taban ve tavanında TOK değerlerinin yaklaşık aynı olduğu görülmüştür. 130 cm'lik kömür katmanının orta kesiminde ölçülen TOK değerinin aynı katmanda taban ve tavanda ölçülen TOK değerlerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

3.3.6.2.1.1.2. Organik Madde Tipi

Yeniçelttek Yöresi kömürlerinin organik madde tiplerini belirlemek amacıyla S_2 -TOK (Langford ve Blanc-Valeron, 1990) ve $H\dot{I}$ - T_{max} (Mukhopadhyay vd., 1995) grafikleri kullanılmıştır.

S_2 -TOK kerojen sınıflama diyagramında yöreye ait 7 adet örneğe ilişkin veriler kullanıldığında tüm örneklerin Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmüştür (Şekil 33).

$H\dot{I}$ - T_{max} sınıflama diyagramında yöreye ait 7 adet örnek kullanıldığında yine örneklerin tümünün Tip II kerojen alanında yer aldığı gözlenmiştir (Şekil 34).

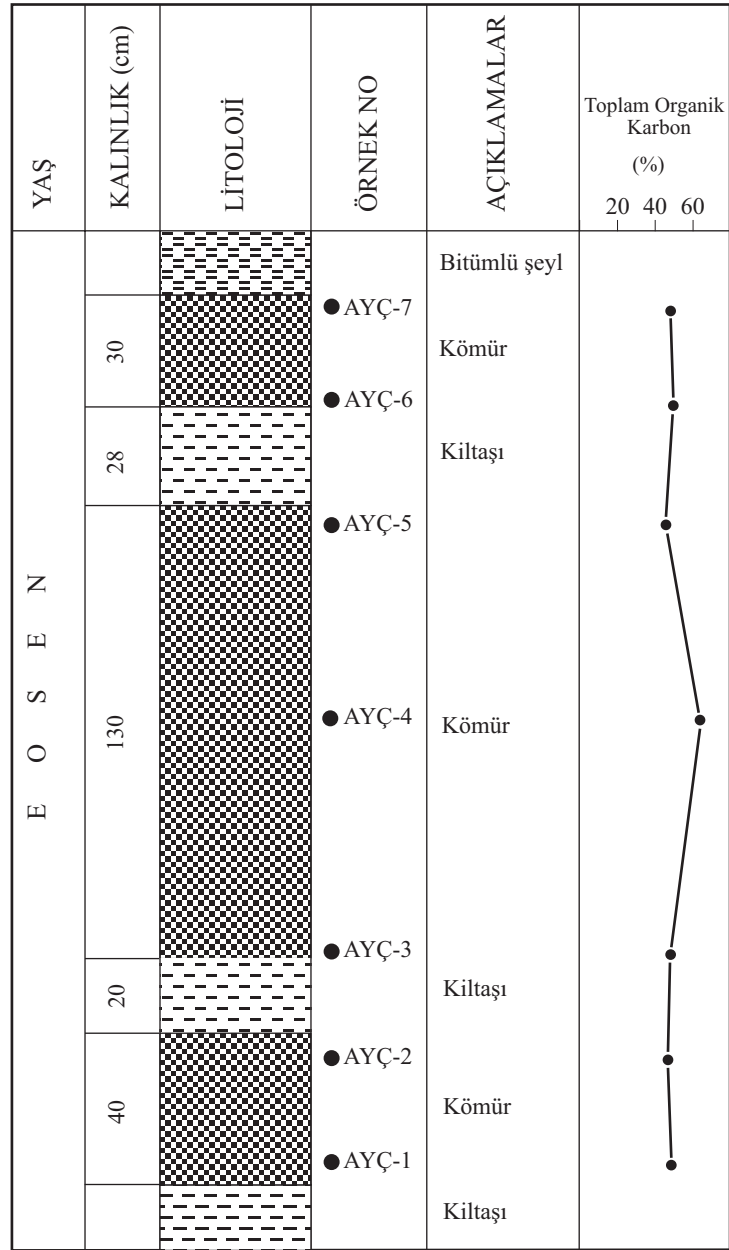
S_2/S_3 kerojen tipi parametreleri 34.05 ile 50.82 arasında değişmektedir. Ortalama S_2/S_3 değeri ise 38.27 olarak hesaplanmıştır. 5'ten büyük S_2/S_3 değeri petrol üretebilecek özellikteki kerojeni işaret etmektedir (Merrill, 1991).

3.3.6.2.1.1.3. Organik Madde Olgunluğu

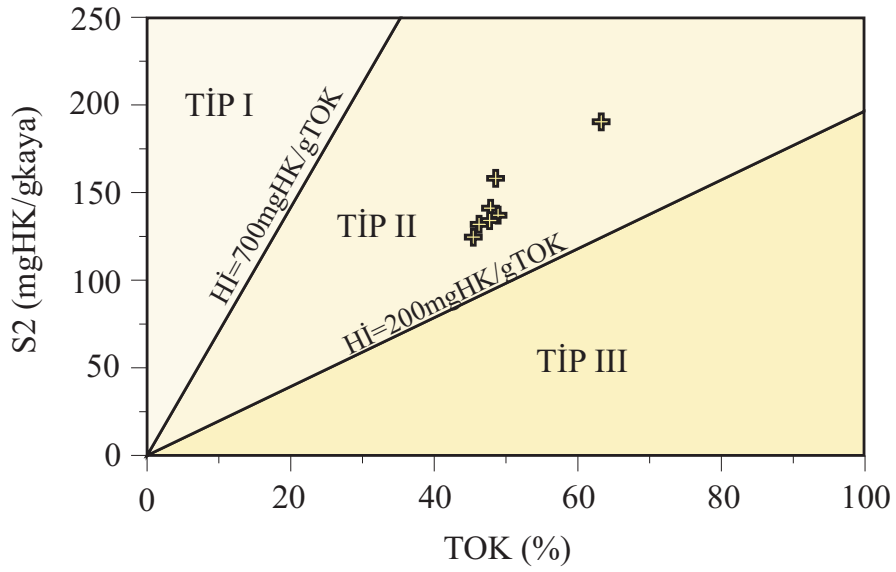
Yeniçelttek kömürlerinin T_{max} değerleri 420-426°C arasında değişmektedir. T_{max} değerlerine göre olgunluk sınıflaması yapıldığında (Peters ve Moldowan, 1993) tüm örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğu görülmektedir. Şekil 34'te organik maddenin olgunluğu ve kerojen tipini belirlemek amacıyla $H\dot{I}$ - T_{max} diyagramı kullanılmıştır. T_{max} değerleri organik maddenin olgunluğu ve kerojen tipine göre değişmektedir (Hunt,1995). Bu diyagrama göre yine örnekler olgunlaşmamış düzeydedirler.

Yöre kömürlerinin Üretim İndeksi değerleri 0.02-0.03 arasındadır. Ortalama Üretim İndeksi değeri 0.03'tür. Bu değerler Yeniçelttek kömürlerinin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir (Merrill, 1991).

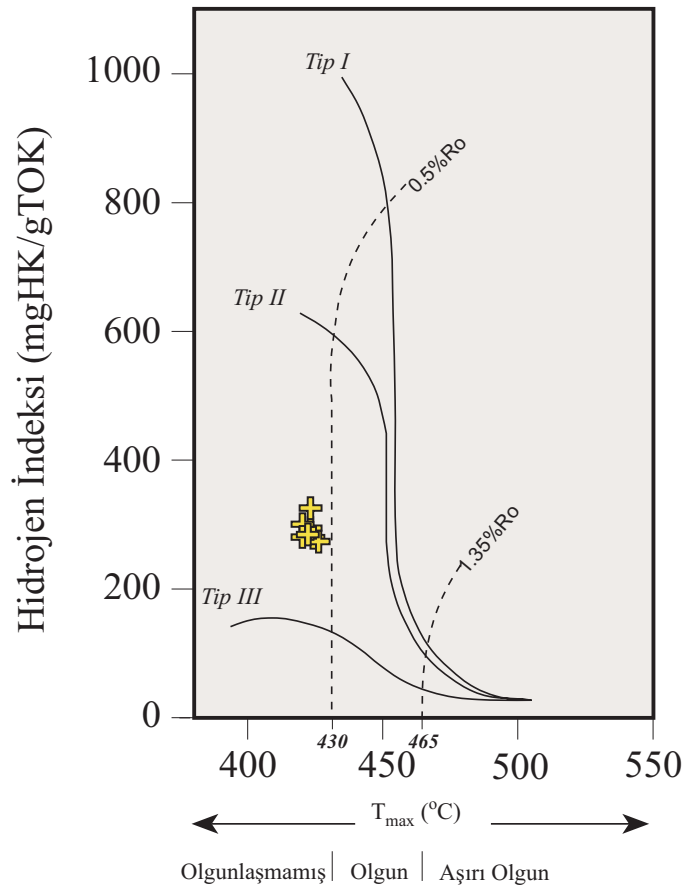
Yeniçelttek sahasından seçilen AYÇ-7 numaralı örnekten hazırlanan parlatma biriketi üzerinde rastgele vitrinit yansımaları ölçümleri yapılmıştır. Vitrinit yansımaları ölçümleri 50 noktada yapılmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak %Ro değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümler neticesinde %Ro değerinin 0.55 olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Yeniçelttek sahası kömürlerinin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini ve termal olarak diyajenez safhasında olduklarını göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984). ASTM standartları kullanılarak yapılan kömürleşme derecesi (rank) hesaplamalarında Yeniçelttek kömürlerinin Alt-bitümlü A yada Yüksek Uçucu Bitümlü C aşamasında oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 32. Yeniçelték (Amasya-Suluova) yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı



Şekil 33. Yeniçelttek (Amasya-Suluova) kömür örneklerinin S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı



Şekil 34. Yeniçelttek kömür örneklerinin Hİ-Tmax kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı

3.3.6.2.1.1.4. Kaynak Kaya Potansiyeli

Yeniçelttek kömürlerinin Potansiyel Ürün değerleri 126.68-194.66 mgHK/gkaya arasında değişmektedir. Ortalama değer 148.36 mgHK/gkaya olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre Yeniçelttek kömürlerinin hidrokarbon potansiyellerinin yüksek olduğu ve yeterli olgunluğa ulaştıklarında petrol türümü gerçekleştirebilecekleri sonucuna varılmıştır.

Daha çok Tip II kerojen içeren ve 300 mgHK/gTOK Hİ değerine sahip olan sapropelik kömürler yeterli gömülme ve ısınmaya maruz kaldıklarında petrol türetebilme özelliğine sahip olabilirler (Bordenave vd., 1993). Ayrıca 200 mgHK/gTOK'dan daha yüksek Hİ değerine sahip olan kömürlerin asıl türüm potansiyelleri gaz ve kondanse olmasına rağmen petrol türetebilirler (Mann vd., 1998). Yeniçelttek kömürlerinin Hİ değerleri 272-324 mgHK/gTOK arasında değişmektedir. Ortalama Hİ değeri ise 290 mgHK/gTOK olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Yeniçelttek kömür örneklerinin tümü Tip II kerojen özelliği göstermektedir. Bu veriler ışığında, Yeniçelttek kömürlerinin hidrokarbon potansiyelleri de dikkate alındığında, yeterli gömülme ve ısınmaya maruz kaldıklarında petrol türetebilecek kabiliyette oldukları söylenebilir.

3.3.6.2.1.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

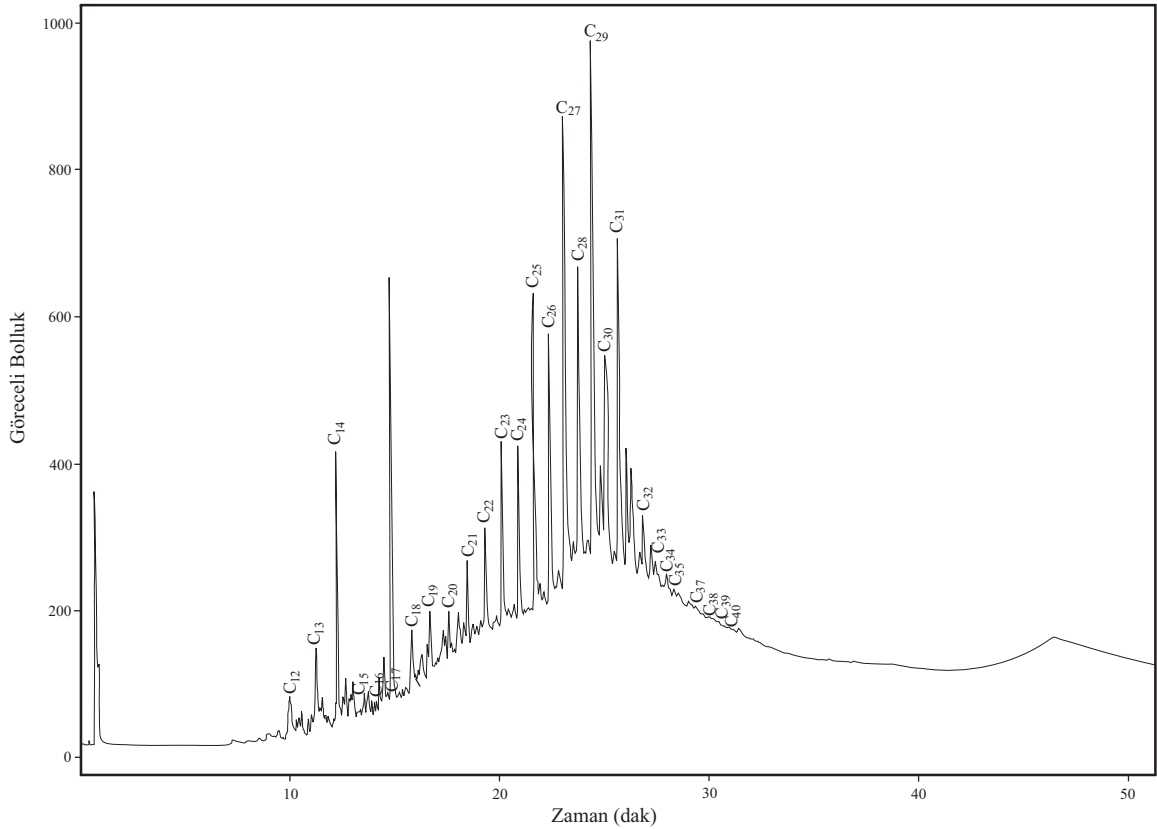
Yeniçelttek (Amasya) kömür galerisine ait AYÇ-7 nolu örnekten elde edilen özütün doygun fraksiyonları üzerinde GC ve GC-MS analizleri yapılmıştır. Gaz kromatogramından ve GC-MS analizinden elde edilen veriler ve bu verilerden elde edilen çeşitli parametreler ile organik fasiyes, çökeltme ortamı ve organik madde olgunluğu yorumlanmıştır.

3.3.6.2.1.2.1. n-Alkanlar ve İzoalkanlar

Yeniçelttek (Amasya) sahasına ait kömür örneğinden (AYÇ-7) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına uygulanan Gaz Kromatografi (GC) analizinden elde edilen gaz kromatogramı Şekil 35'te verilmiştir. Gaz kromatogramında n-alkanların baskın pikleri oluşturduğu görülmektedir. Kromatogramda n-alkanların C₁₂ ile C₄₀ aralığında kaydedildiği, C₁₄ ve C₂₉'un maksimum merkez pikleri oluşturduğu bimodal bir dağılım söz konusudur (Şekil 36). AYÇ-7 nolu örneğe ait kromatogramda tek ve yüksek karbon

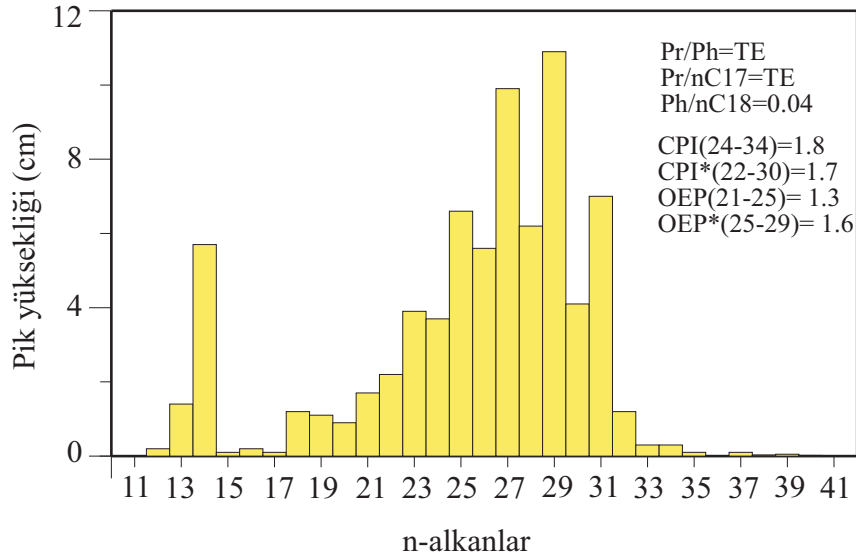
numaralı n-alkanların (özellikle C₂₇, C₂₉ ve C₃₁) baskın pikler verdiği görülmüştür. Uzun zincirli n-alkanların kısa zincirli n-alkanlara göre baskın olması olgun olmayan kömürlerde yüksek karasal bitkilerden (Wang ve Simoneit, 1990; Stout, 1992; Zhang vd., 1993; Petersen vd., 2001; Bechtel vd., 2003) ve özellikle kütükler mumlardan (Eglinton ve Hamilton, 1967) oluşan organik madde kaynaklıdır. Bu veriler ışığında Yeniçelttek sahası kömürlerinin karasal kaynaklı, çok az oranda da algal/bakteriyel kaynaklı (<C₂₀) olabileceği sonucuna varılmıştır (Cranwell, 1977). Kromatogramda gözlenen yüksek UCM organik maddenin düşük olgunluğunu ve biyolojik bozunmayı göstermektedir.

Gaz kromatogramında izoprenoidlerden C₁₉ karbonlu ve oksitleyici ortam belirteci olan Pristan kaydedilmediği ve yalnızca C₂₀ karbonlu ve indirgeyici ortam belirteci olan Fitan (Ph) kaydedildiği için Pr/Ph ve Pr/n-C₁₇ oranları tespit edilememiştir. Ph/n-C₁₈ oranı 0.04 olarak hesaplanmıştır. Yeniçelttek yöresi kömürlerinin % S değeri ortalama 1.86 olarak tespit edilmiş olup, C₃₅ homomopan indeksi tayin edilememiştir. Ph ve % S değerleri dikkate alındığında yöre kömürlerinin anoksik bir ortamda çökelediği söylenebilir.



Şekil 35. Yeniçelttek (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AYÇ-7) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı

Yeniçelttek kömür örneğinden elde edilen özüte ait gaz kromatogramından elde edilen n-alkanlardan karbon tercih indeksi ve tek-çift baskınlığı değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan CPI, CPI*,OEP ve OEP* değerlerinin tümü hesaplandıkları n-alkan dizilerine göre birden büyük değerler verdikleri için olgunlaşmamış organik maddeyi işaret etmektedirler (Bray ve Evans, 1961; Peters ve Moldowan, 1993; Scalan ve Smith, 1970).



Şekil 36. Yeniçelttek (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AYÇ-7) özütün doymuş fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan parametreler

3.3.6.2.1.2.2. Biyomarkerlar

Yeniçelttek kömür örneğinden elde edilen özütün doymuş fraksiyonları üzerinde GC-MS analizi gerçekleştirilmiş ve bu analiz sonucunda örneğin m/z 217 (steran) ve m/z 191 (triterpan) kütle piklerini veren GC kromatogramları elde edilmiştir (Şekil 37, 38). Bu kromatogramlardan elde edilen veriler kullanılarak çeşitli biyomarker parametreleri hesaplanmıştır. Bu biyomarker parametreleri kullanılarak kömürlerin içerdiği organik maddenin çökeltme ortamı ve olgunluğu ile ilgili özellikler tespit edilmiştir.

3.3.6.2.1.2.2.1. m/z 191 Triterpanlar

Yeniçelttek (Amasya) kömür örneğinin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında C₃₄ ve C₃₅ homohopan kaydedilmediği için C₃₅/C₃₁-C₃₅ homohopan indeksi ve C₃₅/C₃₄ homohopan oranı hesaplanamamıştır (Tablo 16). Kromatogramda C₃₁, C₃₂ ve C₃₃ homohopanların kaydedildiği, C₃₁ homohopanının baskın olduğu gözlenmiştir. C₃₁ hopanların yüksek konsantrasyonları kömür ve turbalarla ilişkilendirilmiştir. C₃₁ hopanlar turba oluşan ortamlarda diyajenetik şartlara bağlı olarak görülmüştür (Villar ve vd.,1988). Düşük karbon numaralı homohopanların baskın olduğu böyle bir dağılım suboksik bir çökeltme ortamını işaret etmektedir (Hunt, 1995). Ayrıca C₃₄ ve C₃₅ homohopanların tespit edilememesi organik maddenin oksik veya suboksik şartlar altında çökeldiğini göstermektedir (Ramanampisoa vd., 1990).

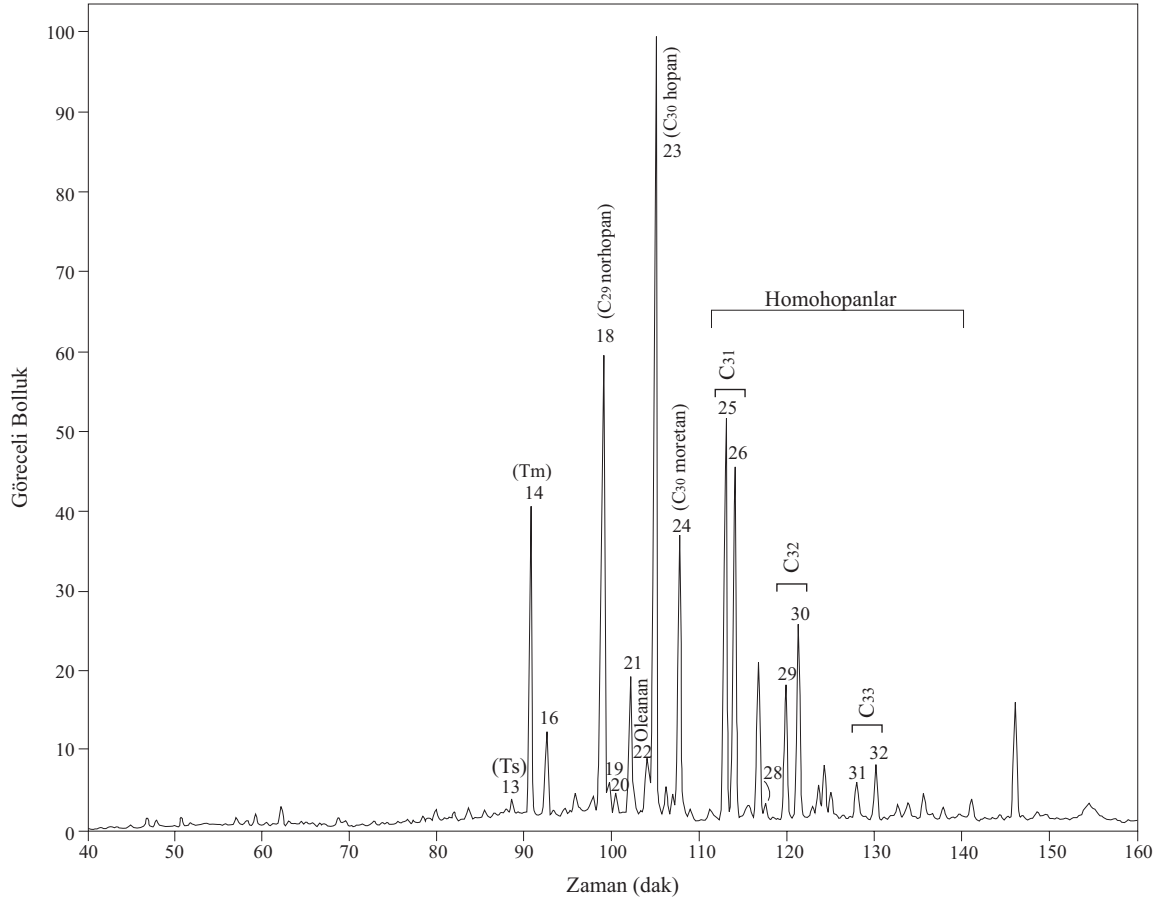
Sahaya ait örneğin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından C₂₉/C₃₀ hopan oranı 0.59 olarak hesaplanmıştır. Karbonatlılığı yansıtan C₂₉/C₃₀ hopan oranının düşük olması kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993).

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında tuzluluğu yansıtan gamaseran tespit edilememiştir. Oleanan indeksi %5 olarak bulunmuştur. Oleananın varlığı karasal organik madde girdisini ve saha kömürlerinin Kretase yada daha genç yaştaki bir dönemde çökelmiş olabileceğini göstermektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

Yeniçelttek kömür örneğine ait m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında karasal kaynaklı petrol ve kömürde bulunan C₃₀*(17 α (H)-diahopan) tayin edilmiştir. C₃₀* bakteriyel girdisi olan, kil içeren sedimanlardan türemiştir, ve depolanma şartları oksik veya yarı oksiktir. (Peters ve Moldowan, 1993; Philp ve Gilbert, 1986). C₃₀*/C₂₉Ts oranı sahaya ait kömür örneğinde 0.8 olarak bulunmuştur. Bu değer düşük olması örneğin ısısal olarak olgunlaşmamış olmasından kaynaklanabilir. Bu oran ısısal olgunlukla artmaktadır (Moldowan vd., 1991b). Yeniçelttek sahası için steran/hopan oranı 0.85 olarak hesaplanmış olup, bu oran karasal ve/veya mikrobiyal organik maddeyi işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984). Ters durumda yani Steran/hopan oranının yüksek olması muhtemelen paralik yada denizel ortamı karakterize etmektedir (Mann vd., 1998)

Kömür tip hopanlar göreceli olarak yüksek moretan, Tm ve C₃₁ hopan ile karakterize edilirler. Bunlar turba oluşum şartlarındaki (düşük pH ve yüksek Eh)

diyajenetik ürünlerdir (Wang, 2007). Yeniçelték sahası kömür örneğinin m/z 191 kütle kromatogramından moretan/hopan oranı 0.36, Tm/Ts oranı 22.7, Tm/C₃₀ hopan oranı 0.40 ve C₃₁/C₃₂ hopan oranı ise 2.3 olarak hesaplanmıştır. bu yüksek değerler turba oluşumu sırasındaki asidik ve oksik şartları göstermektedir.

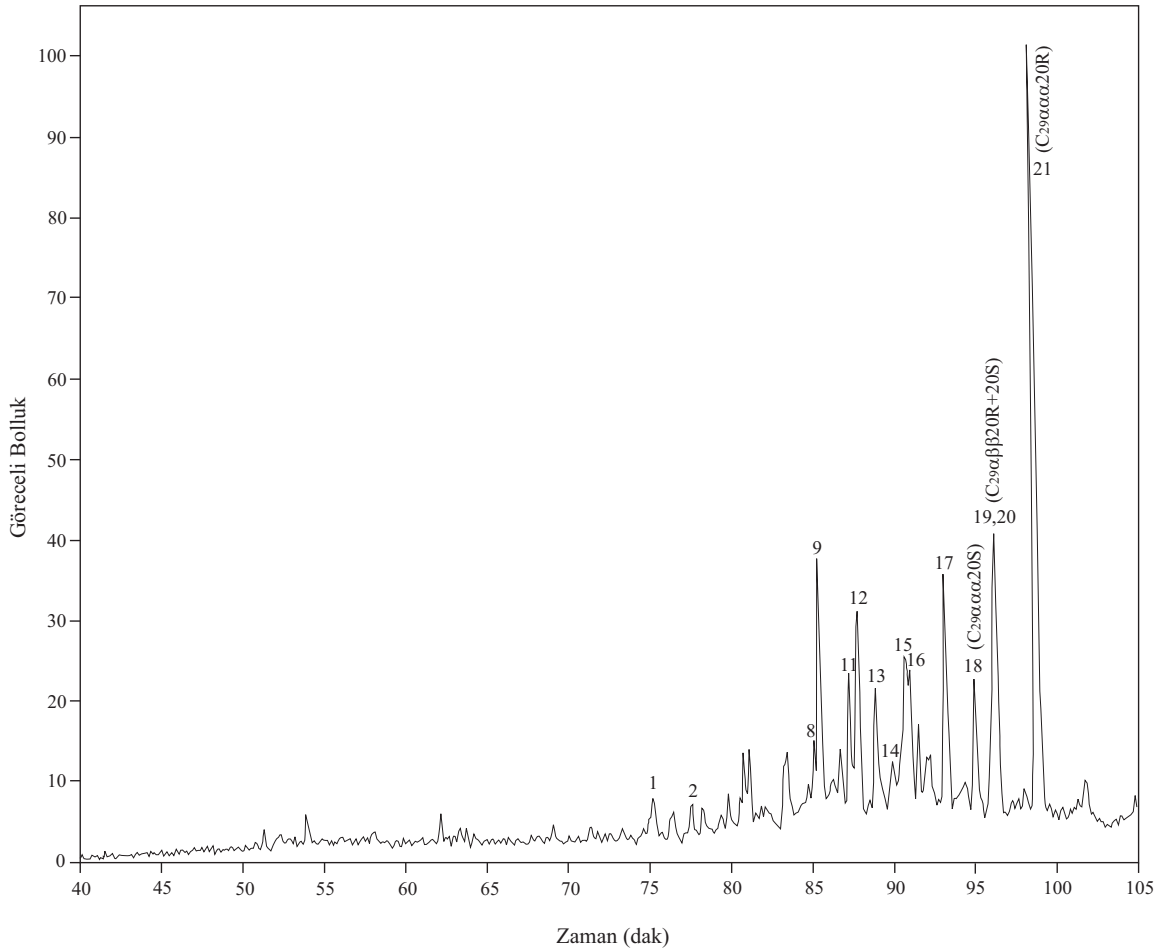


Şekil 37. Yeniçelték (Amasya) kömür örneğinden (AYÇ-7) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında anoksisite markeri olan 17 α (H)-28,30-bisnorhopan tespit edilememiş olup, bu organik maddenin denizel olmayan oksik ya da suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceğini düşündürmektedir (Katz ve Elrod, 1983; Peters vd., 2005).

3.3.6.2.1.2.2.2. m/z 217 Steranlar

Yeniçeltek kömür örneğinden alınan özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından hesaplanan C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran içerikleri sırasıyla %11.3, %20.2 ve %68.5'tir (Tablo 16). Steran bolluklarına göre sıralama yapıldığında C₂₉>C₂₈>C₂₇ şeklinde bir dağılım görülmektedir. C₂₉ baskın sterandır ve C₂₈ ile C₂₇'e göre oldukça yüksek değer vermiştir. C₂₇ steranlar diasteranlar (yeniden düzenlenmiş steran) ile birlikte kaydedilmiş olmasına rağmen en düşük steran içeriğine sahiptirler. C₂₉ steranın baskın olması karasal organik madde girdisini işaret etmektedir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999).



Şekil 38. Yeniçeltek (Amasya) kömür örneğinden (AYÇ-7) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı

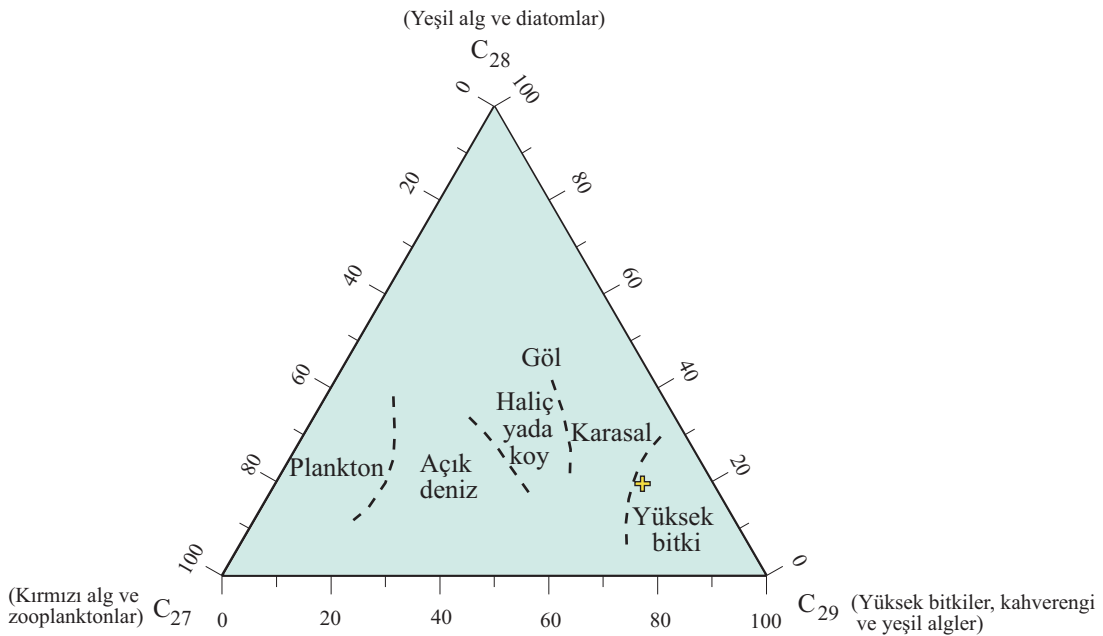
C_{27} - C_{28} - C_{29} steran üçgen diyagramında (Huang ve Meinschein, 1979; Hunt, 1995) Yeniçelték kömür örneğine ait özütün yüksek bitki ve kahverengi-yeşil alg girdisi alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 39). Kromatogramda denizel ortam belirteci olan C_{30} steran kaydedilmemiştir (Moldowan vd., 1985, Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998).

m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steran oranları hesaplanmıştır. Bu oranlar normal steranlar için % 56.90, isosteranlar için % 26.22, ve yeniden düzenlenmiş steranlar için ise %16.88 olarak bulunmuştur. Diasteran/steran oranı 28.57 olarak hesaplanmıştır. Yüksek diasteran/steran oranları bol kil içeren kaynak kayadan türeyen petrolerde görülmektedir. Ayrıca yüksek diasteran/steran oranları iki şekilde açıklanabilmektedir.

1) Yüksek ısıl olgunluk (Seifert ve Moldowan, 1987)

2) Ve/veya ağır biyolojik bozunma (Peters ve Moldowan, 1993).

Yeniçelték sahasına ait kömürlerin ısıl olarak olgunlaşmadıkları (ort. T_{max} =423°C) bilindiğine göre, diasteran/ steran oranının yüksek olmasının biyolojik bozunmadan kaynaklandığı düşünülebilir.



Şekil 39. Yeniçelték (Amasya) kömür örneğine (AYÇ-7) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranların % bollukları ve çökelme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı

3.3.6.2.1.2.2.3. Olgunluk

Yeniçelttek kömür örneğine ait özütün m/z 217 ve m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramlarından elde edilen verilerle organik maddenin olgunlaşma düzeyini belirleyen biyomarker olgunluk parametreleri hesaplanmıştır (Tablo 16).

Sahanın m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından $22S/(22S+22R)$ homohopan indeksi 0.41 olarak tespit edilmiştir. Düşük homohopan indeksi olgunlaşmamış organik maddeyi göstermektedir (Seifert ve Moldowan, 1981). $Ts/(Ts+Tm)$ oranı 0.042 olarak bulunmuştur. Moretan/hopan oranı 0.36'dır. Moretan/hopan oranının 0.15'in üzerinde olduğu durumda örneğin olgunluk düzeyinin (R_o) %0.6'dan düşük olduğu belirtilmiştir (Waples ve Machihara, 1991). Örneğin R_o değerinin % 0.55 olarak bulunması bu görüşü desteklemektedir.

m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından $20S/(20S+20R)$ steran oranı 0.15, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı ise 0.24 olarak hesaplanmıştır. Bu düşük steran oranları organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu göstermektedir.

Tablo 16. Yeniçelttek kömür örneğine (AYÇ-7) ait özütün doymun fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

Organik Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri		Biyomarker Olgunluk Parametreleri	
$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi	TE	$22S/(22S+22R)$ Homohopan İndeksi (C_{32})	0.41
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	TE	$Ts/(Ts+Tm)$	0.042
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	0.59	Moretan/Hopan Oranı	0.36
Gamaseran/ C_{30} Hopan (Gamaseran İndeksi)	TE	$20S/(20S+20R)$ Steran Oranı (C_{29})	0.15
$[(Oleanan/C_{30} \text{ Hopan}) \times 100]$ (Oleanan İndeksi)	%5	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C_{29})	0.24
C_{31}/C_{32} hopan	2.3	Tm/Ts	22.7
$C_{30}^*/C_{29}Ts$	0.8	Tm/C_{30} hopan	0.40
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tricyclic terpan	TE		
Steran/Hopan Oranı	0.85		
Diasteran/Steran Oranı	28.57		
C_{27}, C_{28}, C_{29} Steran Bollukları	%11.3, %20.2, %68.5		
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	%56.90, %26.22, %16.88		

$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi: $C_{31}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R = (35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı: $C_{34}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R = (35+36)/(33+34)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 C_{29}/C_{30} Hopan Oranı: $C_{29} 17\alpha(H), 21\beta(H)-30\text{-norhopan}/C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-hopan}$ (18/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 $C_{30}^*/C_{29}Ts$: $C_{30} 17\alpha(H)\text{-diahopan}/C_{29}Ts 18\alpha(H)\text{-30-norneohopan} = (20/19)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
Diasteran/Steran Oranı: $C_{27} 13\beta(H), 17\alpha(H)\text{-}(20S+20R)\text{diasteran}/C_{27} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)\text{-}(20S+20R)\text{steran} = [(1+2)/(8+11)] \times 100$ piklerinin yüksekliği (m/z 217)
Steran/Hopan Oranı: $C_{27}-C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)\text{-} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)\text{-steran}$ (20S+20R)/
 $C_{29}-C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)\text{hopan}, C_{31}-C_{33} 17\alpha(H), 21\beta(H)\text{-}(22S+22R)\text{homohopan} = (8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)$ (m/z 217) / $(18+23+25+26+29+30+31+32)$ p.y. (m/z 191)
 $22S/(22S+22R)$ Homohopan İndeksi: $C_{32} 17\alpha(H), 21\beta(H) = 29/(29+30)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
Moretan/Hopan Oranı: C_{30} moretan ve hopan = $(24/23)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 $20S/(20S+20R)$ Steran Oranı: $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) = 18/(18+21)$ piklerinin yüksekliği (m/z 217)
 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı: $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)\text{-} (20S+20R)/ C_{29} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)\text{-} (20S+20R)$ (19+20)/(19+20+18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)
TE: Tayin edilemedi

3.3.6.2.2. Eskiçelttek Sahası

3.3.6.2.2.1. Piroliz ve TOK Analizi

Eskiçelttek Sahası kömürlerini, Eskiçelttek yöresinden, açık işletmeden alınan örnekler oluşturmaktadır. Açık işletmeden alınan 4 adet örneğin Piroliz ve TOK analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 17’de verilmiştir.

Tablo 17. Eskiçelttek(Amasya-Suluova) kömürlerinin Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	TOK (%ağırlık)	S ₁ (mgHK/g kaya)	S ₂ (mgHK/g kaya)	S ₃ (mgCO ₂ /g kaya)	Kerojen Tipi	PÜ (S ₁ +S ₂) (mgHK/g kaya)	Üİ S ₁ /(S ₁ +S ₂)	T _{max} (°C)	Hİ (S ₂ /TOK) (mgHK/g TOK)	Oİ (S ₃ /TOK) (mgCO ₂ /g TOK)	KK
AEÇ-4	69.82	3.51	214.98	5.25	40.95	218.49	0.02	421	307	7	51.62
AEÇ-3	70.05	2.42	181.07	5.67	31.93	183.49	0.01	424	258	8	54.76
AEÇ-2	65.88	1.63	139.10	5.95	23.38	140.73	0.01	426	211	9	54.16
AEÇ-1	68.28	3.46	212.23	4.96	42.79	215.69	0.02	421	310	7	50.31
Ortalama	68.51	2.76	186.85	5.46	34.76	189.6	0.015	423	272	8	52.71

3.3.6.2.2.1.1. Organik Madde Miktarı

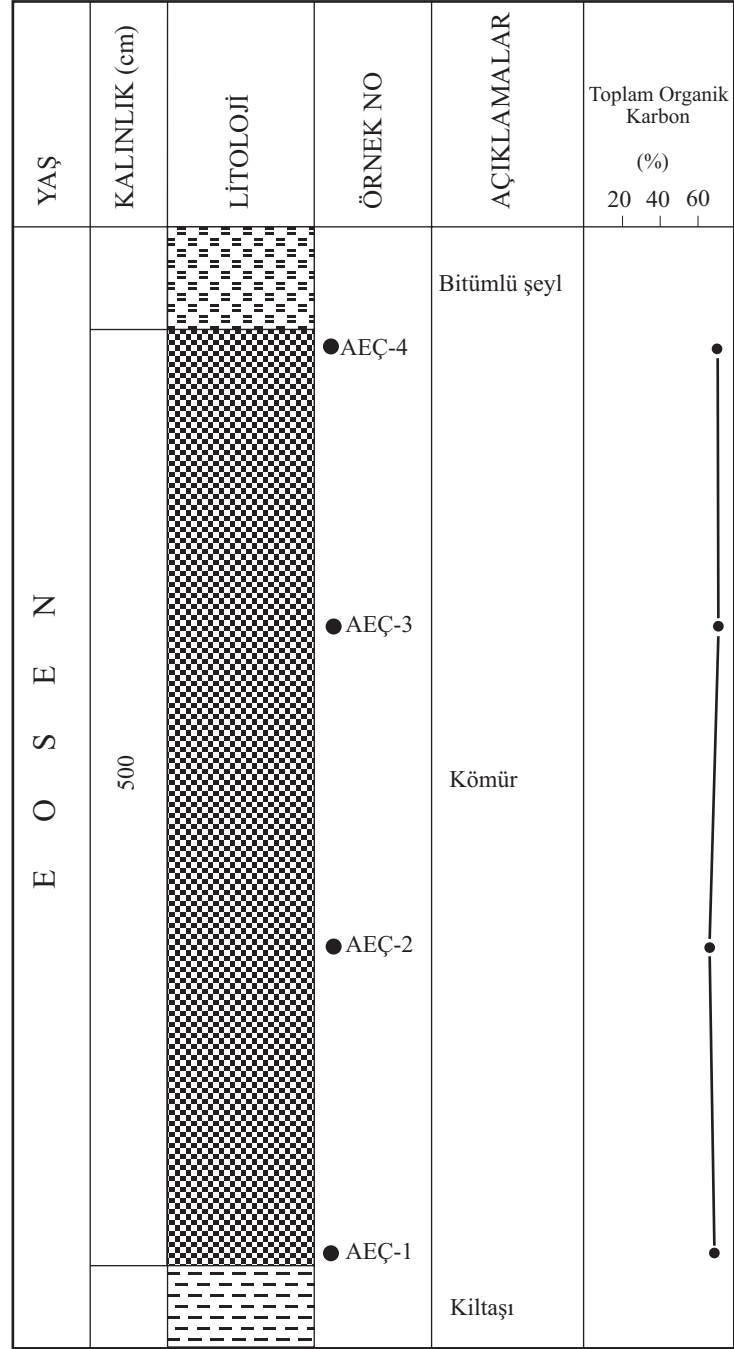
Eskiçelttek kömürlerinin Toplam Organik Karbon (TOK) miktarları % 65.88-% 70.05 arasında değişmektedir. Ortalama TOK değeri ise % 68.51 olarak hesaplanmıştır.

Galeri kesitinde kömür formasyonları içerisinde TOK değerlerinin dağılımını görebilmek amacıyla katman kesitinde kömür örneklerine göre TOK değişim değerleri grafiği çizilmiştir (Şekil 40). Katman kesiti boyunca TOK miktarlarında belirgin bir farklılık gözlenmemektedir.

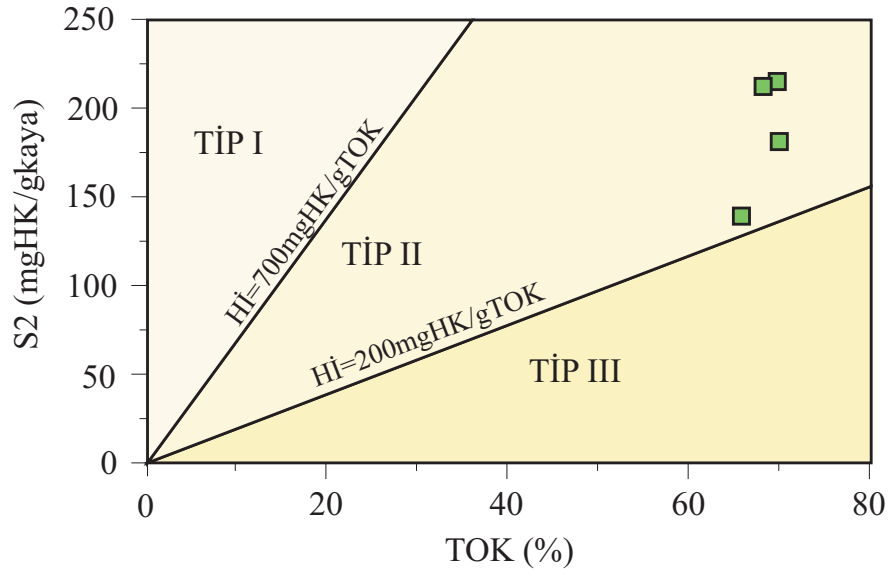
3.3.6.2.2.1.2. Organik Madde Tipi

Eskiçelttek kömürlerinin organik madde tiplerini belirlemek amacıyla S₂-TOK ve Hİ-T_{max} grafikleri kullanılmıştır.

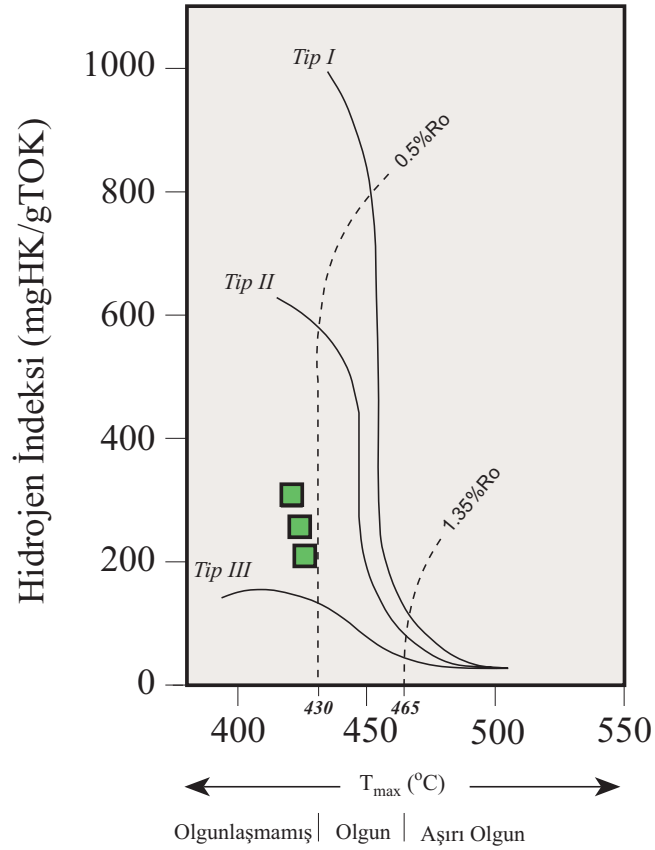
S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valeron, 1990) yöreye ait 4 adet örneğe ilişkin veriler kullanıldığında örneklerin tümünün Tip II alanında yer aldığı görülmüştür (Şekil 41).



Şekil 40. Eskiçeltek (Amasya-Suluova) yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı



Şekil 41. Eskiçelték (Amasya-Suluova) kömürlerinin S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı



Şekil 42. Eskiçelték kömür örneklerinin HI-T_{max} kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı

Hİ-T_{max} kerojen sınıflama diyagramında (Mukhopadyay vd., 1995) ise yöreye ait 4 damar kesit örneği kullanıldığında tüm örneklerin Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 42).

S₂/S₃ kerojen tipi parametreleri 23.38 ile 42.79 arasında değişmektedir. Ortalama S₂/S₃ değeri ise 34.76 olarak hesaplanmıştır. 5'ten büyük olan bu S₂/S₃ değeri petrol üretebilecek özellikteki kerojeni işaret etmektedir (Merrill, 1991).

3.3.6.2.2.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Yöre kömürlerinin T_{max} değerleri 421-426°C arasında değişmektedir. T_{max} değerleri dikkate alınarak olgunluk sınıflaması yapıldığında (Peters ve Moldowan, 1993) tüm örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğu görülmektedir. Şekil 42'de organik maddenin olgunluğu ve kerojen tipini belirlemek amacıyla Hİ-T_{max} diyagramı kullanılmıştır. T_{max} değerleri organik maddenin olgunluğu ve kerojen tipine göre değişmektedir (Hunt,1995). Bu diyagrama göre yine örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğu görülmüştür.

Eskiçelttek kömürlerinin Üretim İndeksi değerleri 0.01-0.02 arasındadır. Ortalama Üretim İndeksi değeri 0.015 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Eskiçelttek kömür örneklerinin olgunlaşmamış olduklarını göstermektedir (Merrill, 1991).

Eskiçelttek sahasından seçilen AEÇ-4 numaralı örnekten hazırlanan parlatma biriketi üzerinde rastgele vitrinit yansıması ölçümleri yapılmıştır. Vitrinit yansıması ölçümleri 50 noktada yapılmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak %Ro değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümler neticesinde %Ro değerinin 0.55 olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Eskiçelttek sahası kömürlerinin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini ve termal olarak diyajenez safhasında olduklarını göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984). ASTM standartları kullanılarak yapılan kömürleşme derecesi (rank) hesaplamalarında Eskiçelttek kömürlerinin Alt-bitümlü A yada Yüksek Uçucu Bitümlü C aşamasında oldukları tespit edilmiştir.

3.3.6.2.2.1.4. Kaynak Kaya Potansiyeli

Eskiçelttek kömürlerinin Potansiyel Ürün değerleri 140.73-218.49 mgHK/g kaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değeri 189.60 mgHK/g kaya olarak

hesaplanmıştır. Bu değerlere göre Eskiçeltek kömürlerinin hidrokarbon potansiyellerinin yüksek olduğu ve yeterli olgunluğa ulaştıklarında petrol türümü gerçekleştirebilecekleri sonucuna varılmıştır.

Eskiçeltek kömürlerinin HI değerleri 211-310 mgHK/gTOK arasında değişmektedir. Ortalama HI değeri ise 272 mgHK/gTOK olarak hesaplanmıştır. Ayrıca Eskiçeltek kömür örneklerinin tümü Tip II kerojen özelliği göstermektedir. Bu veriler ışığında, Eskiçeltek kömürlerinin hidrokarbon potansiyelleri de dikkate alındığında, yeterli gömülme ve ısınmaya maruz kaldıklarında petrol türetebilecek kabiliyette oldukları söylenebilir.

3.3.6.2.2.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

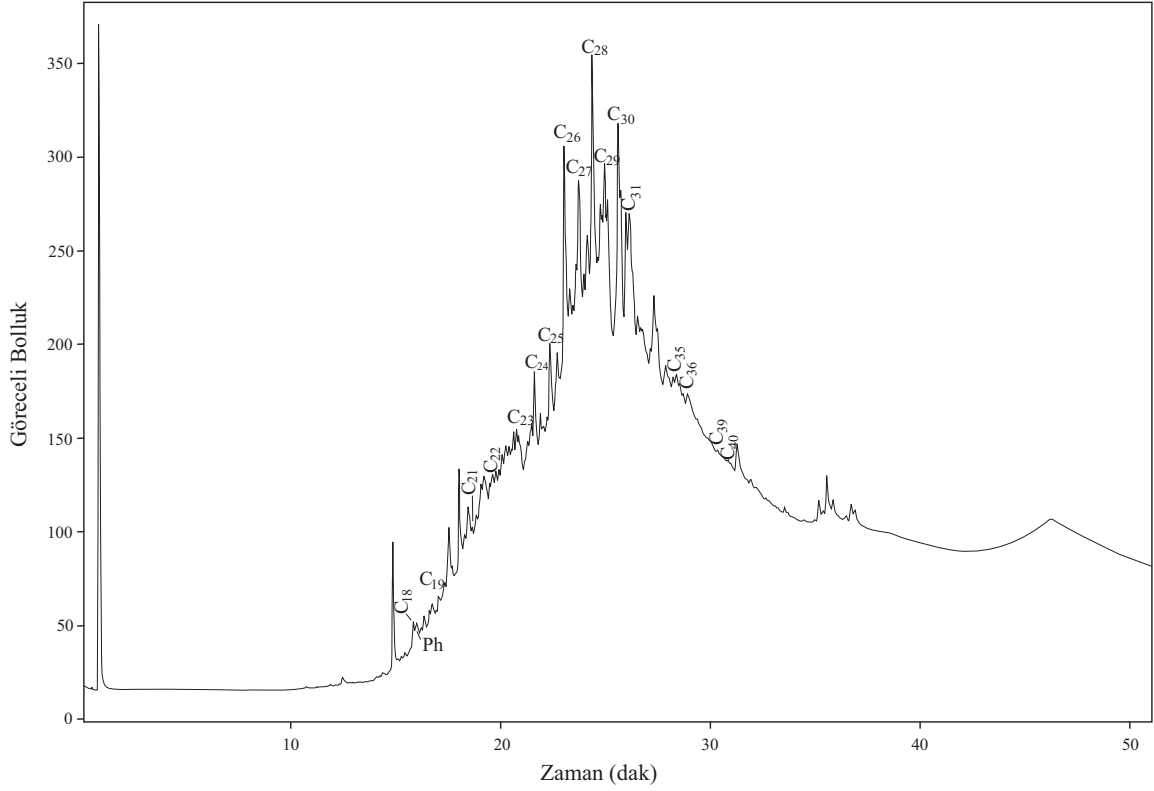
Eskiçeltek (Amasya) kömür galerisine ait AEÇ-4 nolu örnekten elde edilen özütün doygun fraksiyonları üzerinde yapılan GC ve GC-MS analizlerinden elde edilen veriler ve bu verilerden elde edilen parametreler yorumlanmıştır.

3.3.6.2.2.2.1. n-Alkanlar ve İzoalkanlar

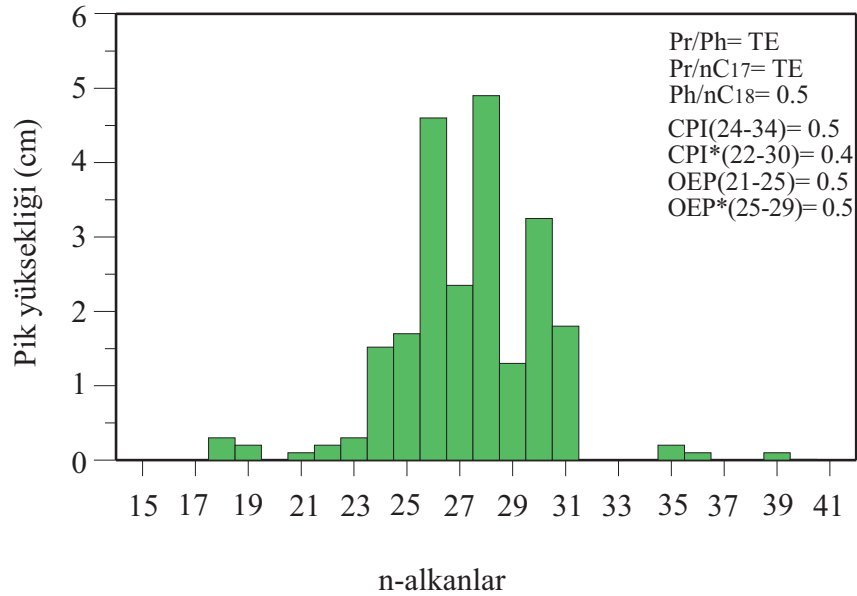
Eskiçeltek sahası açık işletmesinden alınan AEÇ-4 nolu örneğin gaz kromatogramında n-alkanlar baskın bileşenleri oluşturmaktadırlar (Şekil 43). Gaz kromatogramında C₁₈'den C₄₀'a kadar bir n-alkan dağılımı görülmektedir. Maksimum pik veren n-alkan C₂₈'dir. Kromatogramda C₂₈ in maksimumu oluşturduğu, ünimodal bir dağılım söz konusudur (Şekil 44). Yüksek numaralı n-alkanların baskın olduğu böyle bir dağılım karasal organik maddeyi işaret etmektedir (Tissot and Welte, 1984; Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993). Kromatogramda oldukça yüksek UCM görülmektedir. Bu düşük olgunluktan ve biyolojik bozunmadan kaynaklanmaktadır.

Sahaya ait gaz kromatogramında Pr tayin edilemediği için Pr/Ph ve Pr/nC₁₇ oranları tespit edilememiştir. Ph/nC₁₈ oranı 0.5 olarak belirlenmiştir. Kromatogramda yalnızca fitanın kaydedilmesi anoksik bir ortamı işaret etmektedir.

Eskiçeltek kömür örneğinden elde edilen özütün gaz kromatogramından elde edilen n-alkanlardan karbon tercih indeksi ve tek-çift baskınlığı değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan CPI, CPI*, OEP ve OEP* değerlerinin tümü hesaplandıkları aralıklarda birden



Şekil 43. Eskiçelték (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AEÇ-4) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı



Şekil 44. Eskiçelték (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AEÇ-4) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan parametreler

küçük değerler verdikleri için olgunlaşmamış organik maddeyi ve çift karbon numaralı n-alkanların baskınlığını işaret etmektedirler (Bray ve Evans, 1961; Peters ve Moldowan, 1993; Scalan ve Smith, 1970).

3.3.6.2.2.2. Biyomarkerlar

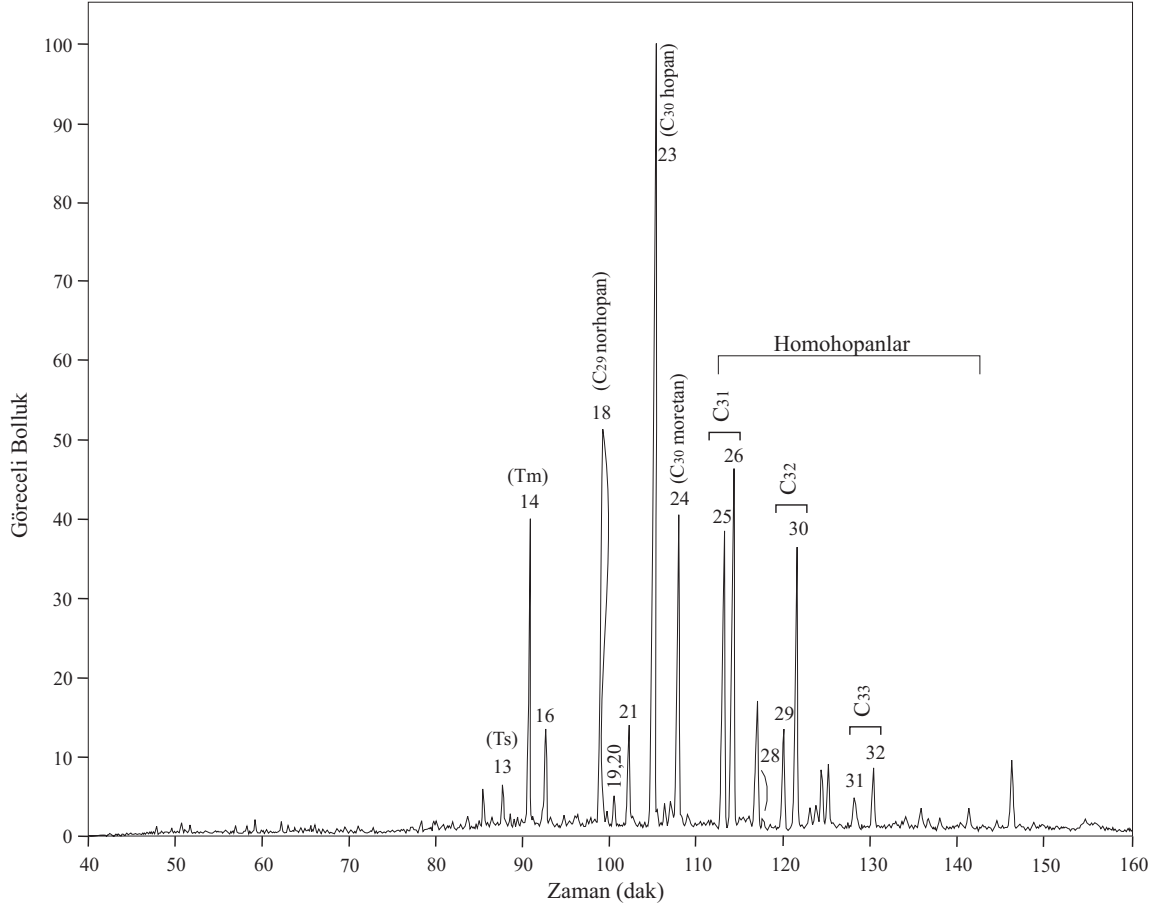
Eskiçelttek sahasına ait AEÇ-4 nolu örneğin özütünün doygun fraksiyonları üzerinde GC-MS analizi yapılmış ve bu analizlerden elde edilen m/z 217 (steran) ve m/z 191 (triterpan) kütle piklerini veren GC kromatogramları Şekil 45 ve Şekil 46'da verilmiştir.

3.3.6.2.2.2.1. m/z 191 Triterpanlar

Eskiçelttek (Amasya) kömür örneğine ait özütün m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında C_{34} ve C_{35} homohopan kaydedilmediği için $C_{35}/C_{31}-C_{35}$ homohopan indeksi ve C_{35}/C_{34} homohopan oranı hesaplanamamıştır (Tablo 18). Homohopanlardan C_{31} , C_{32} ve C_{33} homohopanlar kaydedilmiştir. C_{31} homohopanlar en baskın homohopanları oluşturmaktadır. Düşük karbon numaralı homohopanların kromatogramda baskın pikleri oluşturması suboksik bir çökeltme ortamını işaret etmektedir (Hunt, 1995). Ayrıca C_{34} ve C_{35} homohopanların tespit edilememesi organik maddenin oksik veya suboksik şartlar altında çöktüğünü göstermektedir (Ramanampisoa vd., 1990).

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından C_{29}/C_{30} hopan oranı 0.51 olarak bulunmuştur. Bu oranın düşük olması kırıntılı kaynak kayayı göstermektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993).

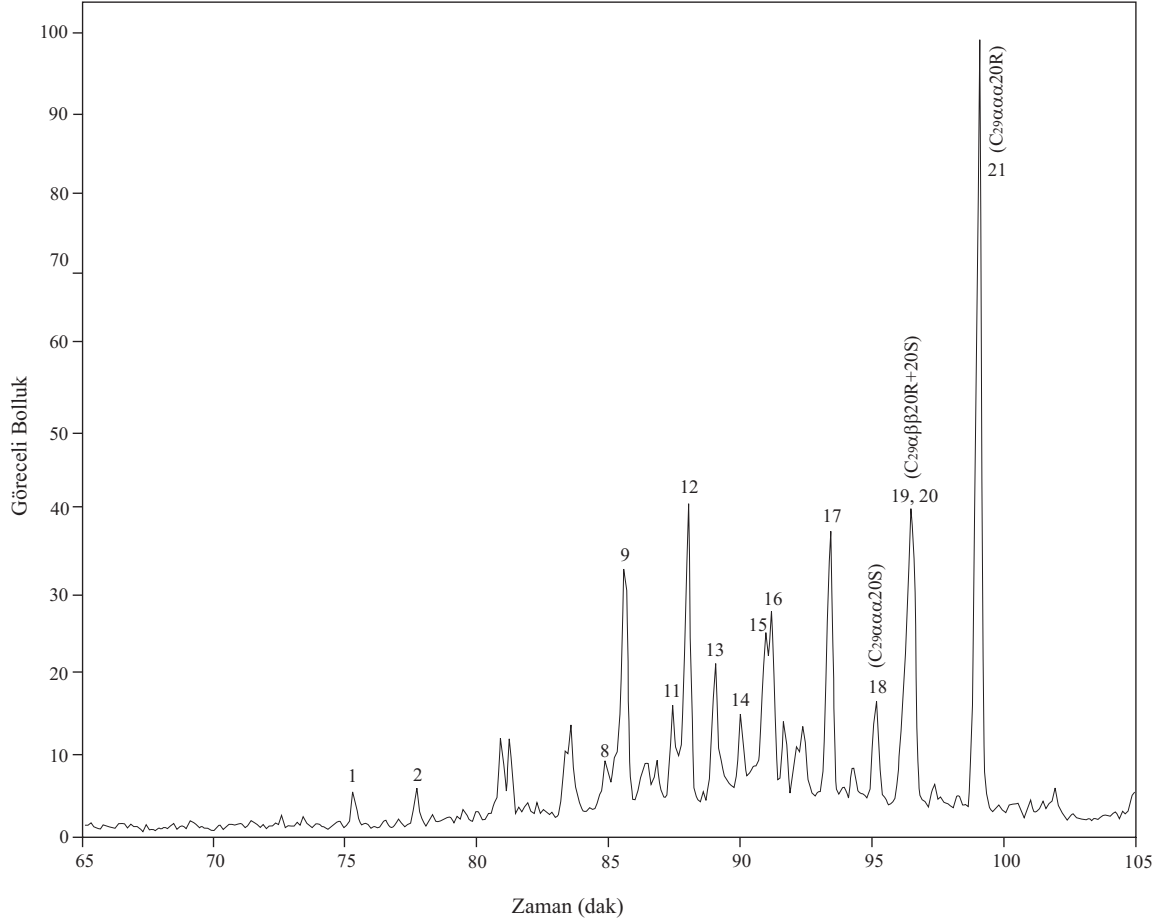
Eskiçelttek sahasına ait m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında tuzluluğu yansıtan gamaseran ve karasal ortam belirteci olan oleanan tayin edilememiştir. Kromatogramda karasal kaynaklı organik madde girdisini ve oksik veya yarı oksik ortam şartlarını karakterize eden C_{30}^* diahopan tespit edilmiştir (Peters ve Moldowan, 1993; Philp ve Gilbert, 1986). $C_{30}^*/C_{29}Ts$ oranı 3.25 olarak hesaplanmıştır. Eskiçelttek sahası için steran/hopan oranı 0.87 olarak hesaplanmış olup, bu karasal ve/veya mikrobiyal organik maddeyi işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984). Düşük steran/hopan oranı organik fasiyesteki bakteri etkisinin daha fazla olduğunu göstermektedir (Mackenzie, 1984).



Şekil 45. Eskiçelték (Amasya) kömür örneğinden (AEÇ-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı

Eskiçelték sahası kömür örneğinin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından moretan/hopan oranı 0.40, Tm/Ts oranı 7.4, Tm/C₃₀ hopan oranı 0.4 ve C₃₁/C₃₂ hopan oranı ise 1.7 olarak hesaplanmıştır. Bu yüksek değerler turba oluşumu sırasındaki asidik ve oksik şartları göstermektedir (Wang, 2007).

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında anoksisite markerı olan 17 α (H)-28,30-bisnorhopan tespit edilememiş olup, Eskiçelték sahası kömürlerinin denizel olmayan oksik ya da suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceğini düşündürmektedir (Katz ve Elrod, 1983; Peters vd., 2005).

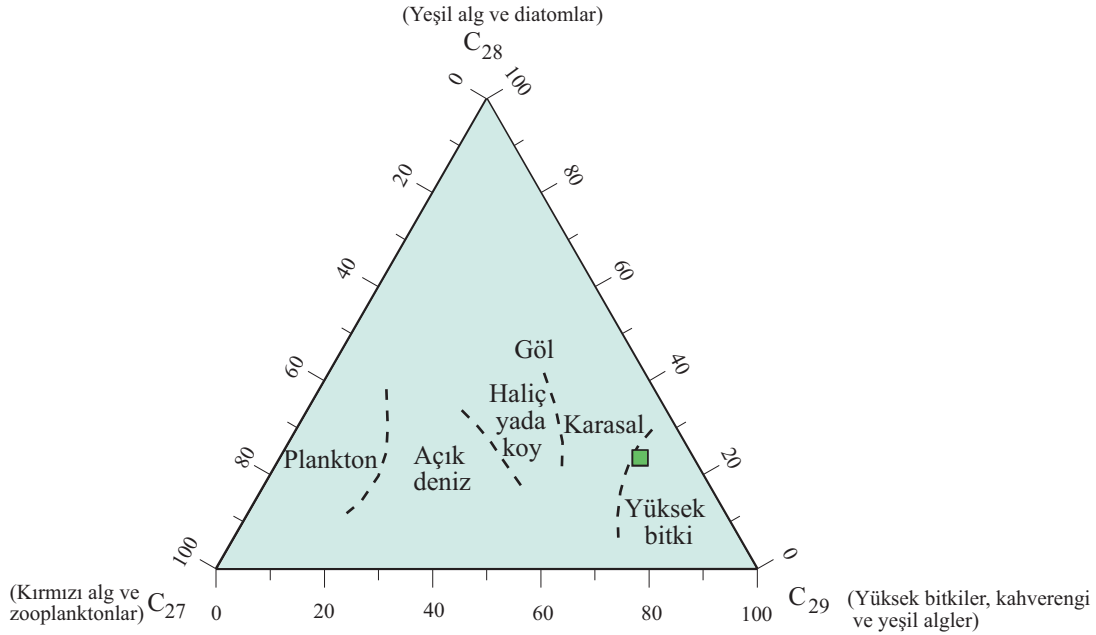


Şekil 46. Eskiçelték (Amasya) kömür örneğinden (AEÇ-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı

3.3.6.2.2.2.2. m/z 217 Steranlar

Eskiçelték sahasına ait AEÇ-4 nolu örneğın özütünden elde edilen m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından C_{27} , C_{28} ve C_{29} steran içerikleri belirlenmiştir. Bu içerikler sırasıyla %7.7, %25.4 ve %66.9 olarak hesaplanmıştır (Tablo18). Steran bollukları $C_{29} > C_{28} > C_{27}$ şeklinde bir dağılım göstermektedirler. C_{29} 'un baskın steran olması karasal organik madde girdisini işaret etmektedir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999). Steran üçgen diyagramında (Huang ve Meinschein, 1979; Hunt, 1995) Eskiçelték kömür örneğine ait özütün yüksek bitki ve kahverengi ve yeşil alg girdisi alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 47). Ayrıca kromatogramda denizel ortam belirteci olan C_{30} steran da kaydedilmemiştir (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998).

Sahaya ait m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından normal, iso ve diasteran oranları hesaplanmıştır. Bu oranlar sırasıyla % 52.83, % 27.97 ve % 19.20 olarak bulunmuştur. Diasteran/ steran oranı 62.5 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın yüksek olması kırıntılı kaynak kayayı (Mello vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993) ve biyolojik bozunmayı (Peters ve Moldowan, 1993) işaret etmektedir.



Şekil 47. Eskiçelttek (Amasya) kömür örneğine (AEC-4) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranların % bollukları ve çökeltme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı

3.3.6.2.2.2.3. Olgunluk

Eskiçelttek (Amasya) kömür örneğine ait özütün m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramlarından elde edilen veriler kullanılarak organik maddenin olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi veren biyomarker olgunluk parametreleri belirlenmiştir (Tablo 18).

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından $22S/(22S+22R)$ homohopan indeksi 0.26 olarak hesaplanmıştır. Homohopan indeksinin düşük olması olgunlaşmamış organik maddeyi işaret etmektedir (Seifert ve Moldowan, 1981). $Ts/(Ts+Tm)$ oranı 0.12 olarak bulunmuştur. Kromatogramdan moretan/ hopan oranı 0.40 olarak bulunmuştur. Bu

oran organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğu düşüncesini desteklemektedir (Waples ve Machihara, 1991). Aynı örneğe ait Ro değeri de 0.50 olarak bulunmuştur.

Eskiçelték sahasına ait örneğin m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından $20S/(20S+20R)$ steran oranı 0.11, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı ise 0.26 olarak hesaplanmıştır. Bu oranların düşük olması organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu göstermektedir.

Tablo 18. Eskiçelttek kömür örneğine (AEÇ-4) ait özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

Organik Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri		Biyomarker Olgunluk Parametreleri	
$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi	TE	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{32})	0.26
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	TE	Ts/(Ts+Tm)	0.12
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	0.51	Moretan/Hopan Oranı	0.40
Gamaseran/ C_{30} Hopan (Gamaseran İndeksi)	TE	20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29})	0.11
[(Oleanan/ C_{30} Hopan) x100] (Oleanan İndeksi)	TE	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C_{29})	0.26
C_{31}/C_{32} hopan	1.7	Tm/Ts	7.4
C_{30}^*/C_{29} Ts	3.25	Tm/ C_{30} hopan	0.4
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tricyclic terpan	TE		
Steran/Hopan Oranı	0.87		
Diasteran/Steran Oranı	62.5		
C_{27} , C_{28} , C_{29} Steran Bollukları	%7.7, %25.4, %66.9		
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	%52.83, %27.97, %19.20		

$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi: $C_{31}-C_{35}$ 17 α (H), 21 β (H)-22S+22R= (35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı: $C_{34}-C_{35}$ 17 α (H), 21 β (H)-22S+22R= (35+36)/(33+34) piklerinin yüksekliği(m/z 191)
 C_{29}/C_{30} Hopan Oranı: C_{29} 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopan/ C_{30} 17 α (H), 21 β (H)-hopan (18/23)piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 C_{30}^*/C_{29} Ts: C_{30} 17 α (H)-diahopan/ C_{29} Ts 18 α (H)-30-norneohopan= (20/19)piklerinin yüksekliği(m/z 191)
Diasteran/Steran Oranı: C_{27} 13 β (H), 17 α (H)-(20S+20R)diasteran/ C_{27} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-(20S+20R)steran= [(1+2)/(8+11)]x100 piklerinin yüksekliği (m/z 217)
Steran/Hopan Oranı: $C_{27}-C_{29}$ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-steran (20S+20R)/ $C_{29}-C_{30}$ 17 α (H), 21 β (H)hopan, $C_{31}-C_{33}$ 17 α (H), 21 β (H)-(22S+22R)homohopan= (8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21) (m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)p.y.(m/z 191)
22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi: C_{32} 17 α (H), 21 β (H)= 29/(29+30) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
Moretan/Hopan Oranı: C_{30} moretan ve hopan =(24/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
20S/(20S+20R) Steran Oranı: C_{29} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)=18/(18+21)piklerinin yüksekliği (m/z 217)
 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı: C_{29} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- (20S+20R)/ C_{29} 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)- (20S+20R) (19+20)/(19+20+18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)
TE: Tayin edilemedi

3.3.6.2.3. Armutlu Sahası

3.3.6.2.3.1. Piroliz ve TOK Analizi

Armutlu Sahası (Amasya) Çeltek sahalarına 1.5 ve 2 km uzaklıktadır. Armutlu Sahası kömürlerini, Armutlu Yöresi'nden halen işletilmekte olan galeriden alınan örnekler oluşturmaktadır. Bu galeriden alınan 4 adet örneğin Piroliz ve TOK analizleri yapılmış ve elde edilen analiz sonuçları Tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19. Armutlu (Amasya) kömürlerinin Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	TOK (%ağırlık)	S ₁ (mgHK/g kaya)	S ₂ (mgHK/g kaya)	S ₃ (mgCO ₂ /g kaya)	Kerojen Tipi	PÜ (S ₁ +S ₂) (mgHK/g kaya)	Üİ S ₁ /(S ₁ +S ₂)	T _{max} (°C)	Hİ (S ₂ /TOK) (mgHK/g TOK)	Oİ (S ₃ /TOK) (mgCO ₂ /g TOK)	KK
AA-4	51.10	1.03	96.65	5.25	18.41	97.68	0.01	431	189	10	42.96
AA-3	17.35	0.51	21.66	1.90	11.40	22.17	0.02	436	124	10	15.51
AA-2	35.09	0.69	61.73	3.55	17.39	62.42	0.01	427	175	10	29.89
AA-1	37.85	0.76	76.24	3.56	21.42	77.00	0.01	427	201	9	31.44
Ortalama	35.35	0.75	64.07	3.57	17.16	64.82	0.01	430	172	9.8	29.95

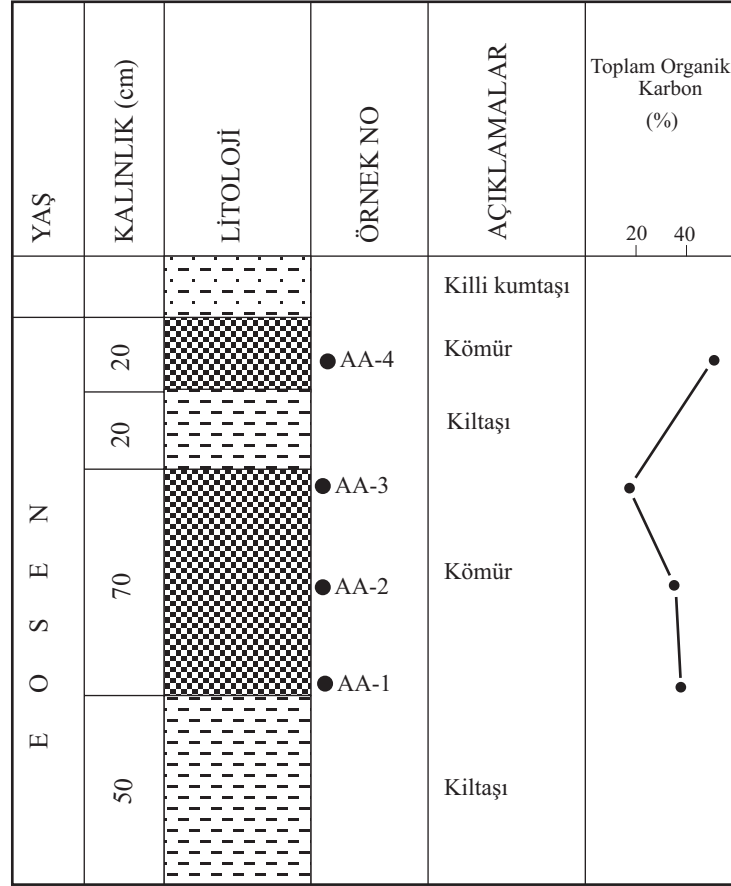
3.3.6.2.3.1.1. Organik Madde Miktarı

Armutlu kömürlerinin Toplam Organik Karbon (TOK) miktarları % 17.35 ile % 51.10 arasında değişmektedir. Ortalama TOK değeri ise % 35.35 olarak hesaplanmıştır (Tablo 19).

Galeri kesitinde TOK değerlerinin örneklere göre değişimini görebilmek amacıyla TOK değişim değerleri grafiği çizilmiştir (Şekil 48). 70 cm'lik kömür katmanının tavan ve tabanında TOK yüksek değerler gösterirken orta kesimde daha düşük değerler göstermektedir.

3.3.6.2.3.1.2. Organik Madde Tipi

Armutlu Yöresi kömürlerinin organik madde tiplerini belirlemek amacıyla S₂-TOK ve Hİ-T_{max} grafikleri kullanılmıştır.

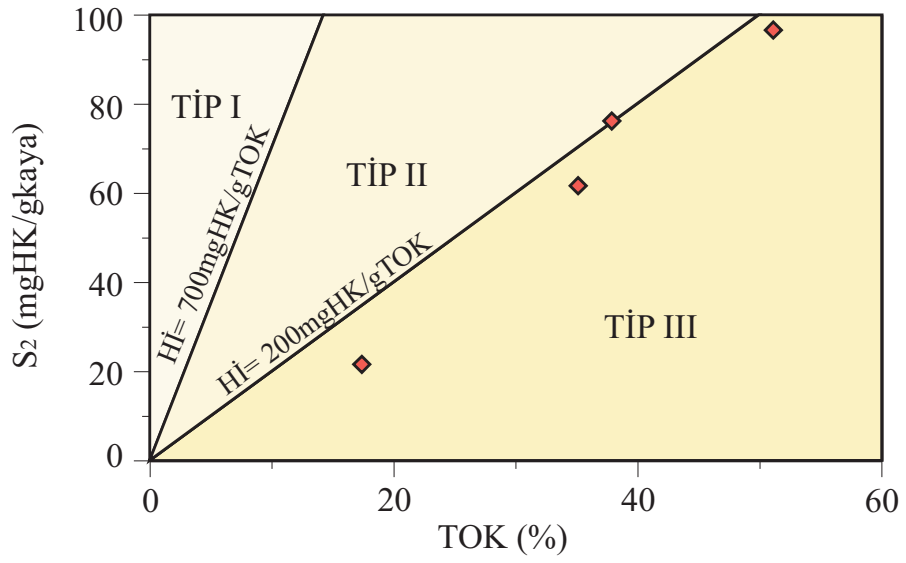


Şekil 48. Armutlu (Amasya) Yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı

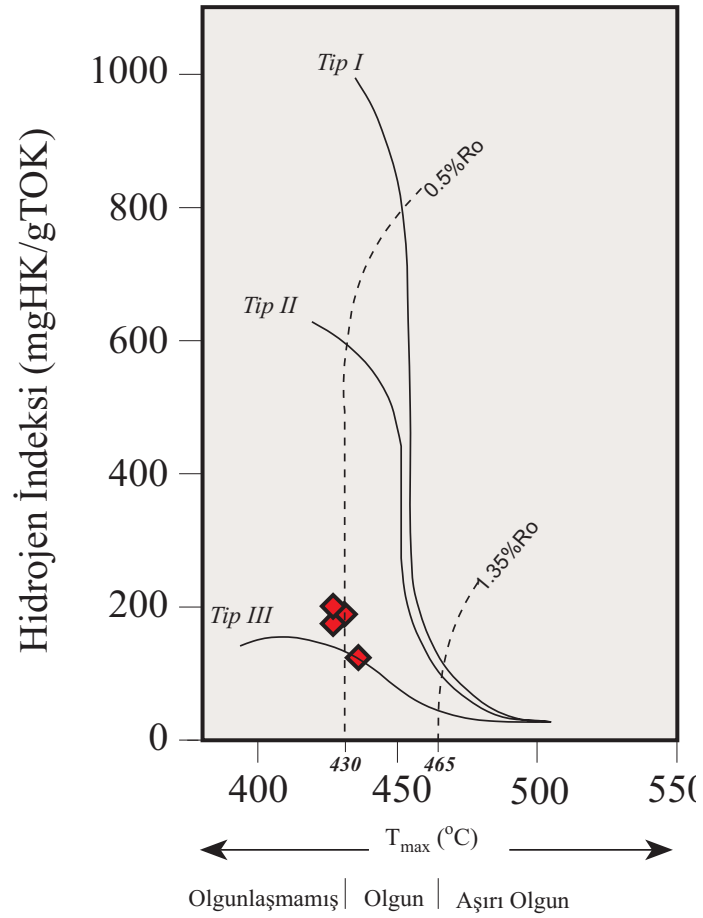
S_2 -TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valeron, 1990) yöreye ait 4 adet örneğe ilişkin veriler kullanıldığında 3 örneğin Tip III kerojen alanında, 1 adet örneğin ise Tip II ile Tip III kerojen sınırında yer aldığı görülmüştür (Şekil 49).

HI- T_{max} kerojen sınıflama diyagramında (Mukhopadyay vd.,1995) yöreye ait 4 adet kesit örneği kullanıldığında örneklerden 3 tanesinin Tip II kerojen alanında 1 tanesinin ise Tip II ile Tip III kerojen sınırı üzerinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 50).

S_2/S_3 kerojen tipi parametreleri 11.40 ile 21.42 arasında değişmektedir. Ortalama S_2/S_3 değeri ise 17.16 olarak hesaplanmıştır. 5'ten büyük olan bu S_2/S_3 değeri petrol üretebilecek özellikteki kerojeni işaret etmektedir (Merrill, 1991).



Şekil 49. Armutlu (Amasya) kömür örneklerinin S_2 -TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı



Şekil 50. Armutlu kömür örneklerinin $Hİ$ - T_{max} kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı

3.3.6.2.3.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Armutlu kömürlerinin T_{max} değerleri 427-436°C arasında değişmektedir. Ortalama T_{max} değeri ise 430°C olarak hesaplanmıştır. T_{max} değerlerine göre olgunluk sınıflaması yapıldığında (Peters ve Moldowan, 1993) örneklerden 1 tanesinin erken olgun, diğer 3 örneğin ise olgunlaşmamış olduğu gözlenmiştir. Şekil 50'de organik maddenin olgunluğu ve kerojen tipini belirlemek amacıyla Hİ- T_{max} diyagramı kullanılmıştır. T_{max} değerleri organik maddenin olgunluğu ve kerojen tipine göre değişmektedir (Hunt,1995). Bu diyagrama göre yine örneklerden biri erken olgun diğerleri ise olgunlaşmamış düzeydedir.

Armutlu kömürlerinin Üretim İndeksi değerleri 0.01-0.02 arasında değişmektedir. Ortalama Üretim İndeksi değeri 0.01 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Armutlu kömür örneklerinin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir.

Armutlu sahasından seçilen AA-4 numaralı örnekten hazırlanan parlatma biriketi üzerinde rastgele vitrinit yansımaları ölçümleri yapılmıştır. vitrinit yansımaları ölçümleri 50 noktada yapılmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak %Ro değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümler neticesinde %Ro değerinin 0.50 olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Armutlu sahası kömürlerinin olgunlaşmamış organik madde içerdini ve termal olarak diyajenez safhasında olduklarını göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984). ASTM standartları kullanılarak yapılan kömürleşme derecesi (rank) hesaplamalarında Armutlu kömürlerinin Alt-bitümlü A yada Yüksek Uçucu Bitümlü C aşamasında oldukları tespit edilmiştir.

3.3.6.2.3.1.4. Kaynak Kaya Potansiyeli

Armutlu kömürlerinin Potansiyel Ürün değerleri 22.17 ile 97.68 mgHK/g kaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değeri ise 64.82 mgHK/g kaya olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre Armutlu kömürlerinin hidrokarbon potansiyellerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Fakat Hİ değerlerinin 200 mgHK/g TOK'dan daha düşük (ortalama 172 mgHK/g TOK) olması ve genellikle Tip III kerojen içermeleri nedeniyle yalnızca gaz üretebilecekleri sonucuna varılmıştır.

3.3.6.2.3.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

Armutlu (Amasya) kömür örneğinden elde edilen özütün doymuş fraksiyonları üzerinde GC ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizlerden elde edilen verilerle bu verilerden elde edilen çeşitli parametreler yardımıyla organik fasiyes, çökeltme ortamı ve organik madde olgunluğu yorumlanmıştır.

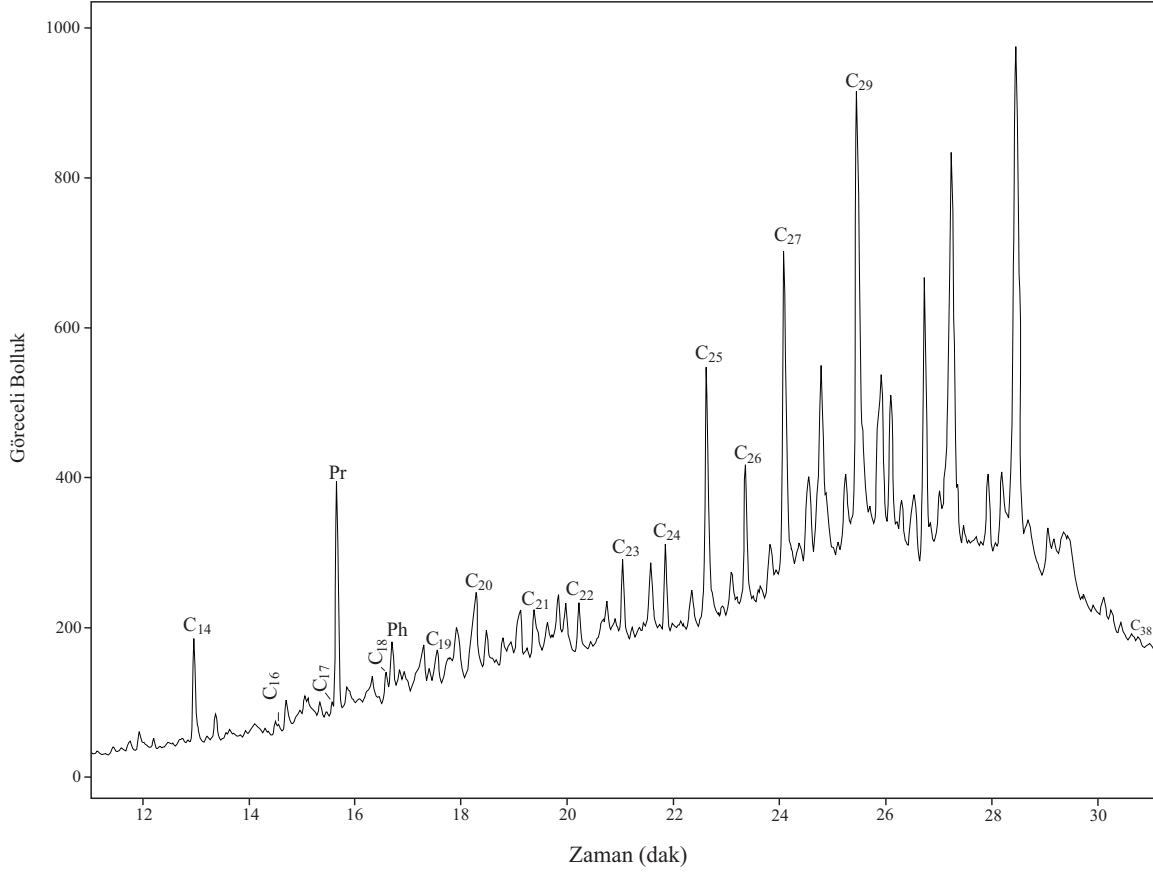
3.3.6.2.3.2.1. n-Alkanlar ve İzalkanlar

Armutlu (Amasya) sahasına ait AA-4 nolu örnekten elde edilen özütün doymuş fraksiyonları üzerinde uygulanan GC sonucu elde edilen gaz kromatogramı Şekil 51'de verilmiştir. Gaz kromatogramında n-alkanların C_{14} ile C_{38} aralığında kaydedildiği, tek ve yüksek numaralı n-alkanların baskın olduğu gözlenmiştir. İzopirenooidlerin de kromatogramda oldukça bol oldukları görülmektedir. Bunun nedeni olgunluğun düşük olmasıdır (Tissot ve Welte, 1984). Örneğe ait gaz kromatogramında görülen UCM (Unresolved Complex Mixture) organik maddenin düşük olgunluğunu ve biyolojik bozunmayı göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

Kromatogramda maksimum n-alkan pikini C_{29} oluşturmaktadır (Şekil 52). Yüksek numaralı n-alkanların baskın olduğu bu dağılım baskın olarak karasal az miktarda da algal/bakteriyel organik madde girdisini işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993). Ünimodal bir dağılım söz konusudur.

Armutlu kömürlerine ait gaz kromatogramından Pr/Ph oranı 5.2 olarak hesaplanmıştır. Bu oran Armutlu kömürlerinin suboksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Pr/n- C_{17} oranı 32.67 ve Ph/n- C_{18} oranı ise 2.38 olarak hesaplanmıştır. Saha kömürlerinin % S değeri ortalama 1.55 olarak tespit edilmiş olup, C_{35} homohopan indeksi tayin edilememiştir.

Armutlu kömür örneğinden elde edilen özütün gaz kromatogramından karbon tercih indeksi ve tek-çift baskınlığı değerleri hesaplanmıştır. CPI, CPI*, OEP ve OEP* değerleri hesaplandıkları aralıklarda birden büyük değerler vermişlerdir. CPI ve OEP değerlerinin 1'den büyük olması organik maddenin olgunlaşmamış olduğunu ve tek karbon numaralı n-alkanların baskınlığını göstermektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 51. Armutlu (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AA-4) özütün doymun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı

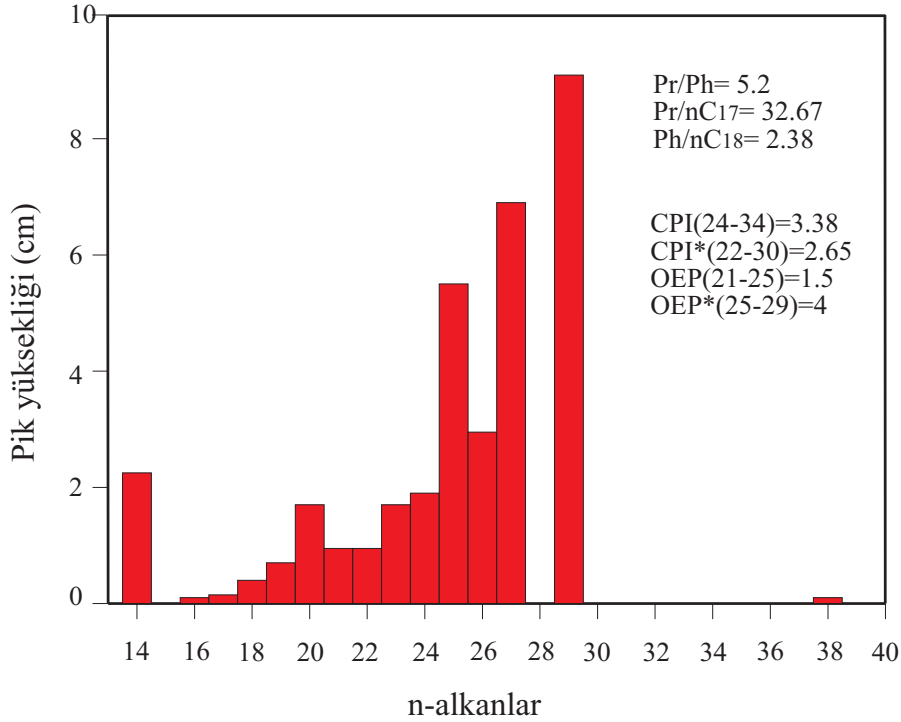
3.3.6.2.3.2.2. Biyomarkerlar

Armutlu kömür örneğinden alınan özütün doymun fraksiyonları üzerinde GC-MS analizi yapılmış ve bu analizlerin sonucunda m/z 217 (steran) ve m/z 191 (triterpan) kütle piklerini veren GC kromatogramları elde edilmiştir. (Şekil 53, Şekil 54).

3.3.6.2.3.2.2.1. m/z 191 Triterpanlar

Armutlu (Amasya) kömür örneğine ait özütün m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında C₃₄ ve C₃₅ homohopanlar kaydedilmediği için homohopan indeksi ve homohopan oranı hesaplanamamıştır (Tablo 20). En baskın homohopanı C₃₁ oluşturmaktadır. Kromatogramda baskın pikleri düşük karbon numaralı homohopanların oluşturması suboksik bir çökeltme ortamını göstermektedir (Hunt, 1995). Ayrıca C₃₄ ve C₃₅

homohopanların tespit edilememesi organik maddenin oksik veya suboksik şartlar altında çökeldiğini göstermektedir (Ramanampisoa vd., 1990).

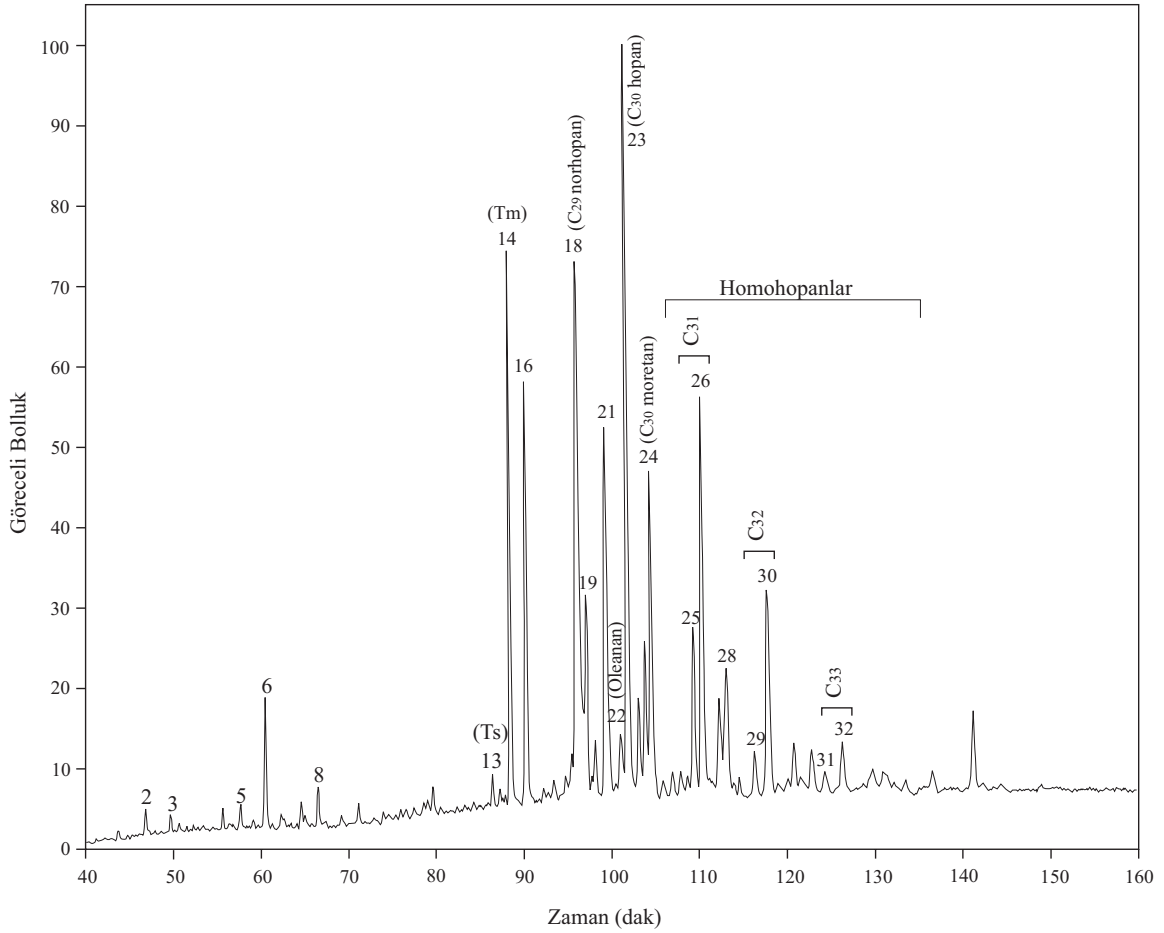


Şekil 52. Armutlu (Amasya) kömür örneğinden elde edilen (AA-4) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden elde edilen parametreler

Sahaya ait m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından hesaplanan C_{29}/C_{30} hopan oranı 0.64 olarak bulunmuştur. C_{29}/C_{30} hopan oranının düşük olması kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993).

Armutlu sahası m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında tuzluluğu yansıtan gamaseran tayin edilememiştir. Oleanan indeksi %6.2 olarak hesaplanmıştır. Oleananın varlığı karasal organik madde girdisini ve Armutlu kömürlerinin Kretase'den daha genç bir dönemde çökelmiş olabileceğini işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Özellikle Tersiyer yaşlı petrolerde yüksek bitki maseralleri (vitrit ve rezinit) ile oleanan (yüksek bitki markeri) arasında bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir (Udo ve Ekweozor, 1990). Kromatogramda C_{20} trisiklik terpan kaydedilmiştir. Bazı C_{19} ve C_{20} trisiklik terpanların yüksek bitki girdisinin delilleri olabileceği düşünülmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). m/z 191 kütle pikini veren GC

kromatogramından $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tricyclic terpan oranı 1 olarak bulunmuştur. Ayrıca denizel ortamlarda yüksek miktarda ölçülen C_{30} trisiklik terpan (pik 16) Armutlu kömürlerinde de yüksek pik değeri vermiştir (Peters vd., 2005). Bu ortamın denizle irtibatlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 53. Armutlu (Amasya) kömür örneğinden (AA-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından C_{30}^* tayin edilememiştir. Sahanın steran/hopan oranı 0.54 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın düşük olması karasal ve/veya mikrobiyal organik maddeyi göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984).

Armutlu sahası kömür örneğinin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından moretan/hopan oranı 0.38, Tm/Ts oranı 17, Tm/ C_{30} hopan oranı 0.74 ve C_{31}/C_{32} hopan oranı ise 2.2 olarak hesaplanmıştır. Bu yüksek değerler turba oluşumu sırasındaki asidik

ve oksik şartları göstermektedir (Wang, 2007).

m/z 191 pikini veren GC kromatogramında anoksisite markerı olan 17 α (H)-28,30-bisnorhopan tespit edilememiş olup, Armutlu sahası kömürlerinin oksik ya da suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceğini düşündürmektedir (Katz ve Elrod, 1983).

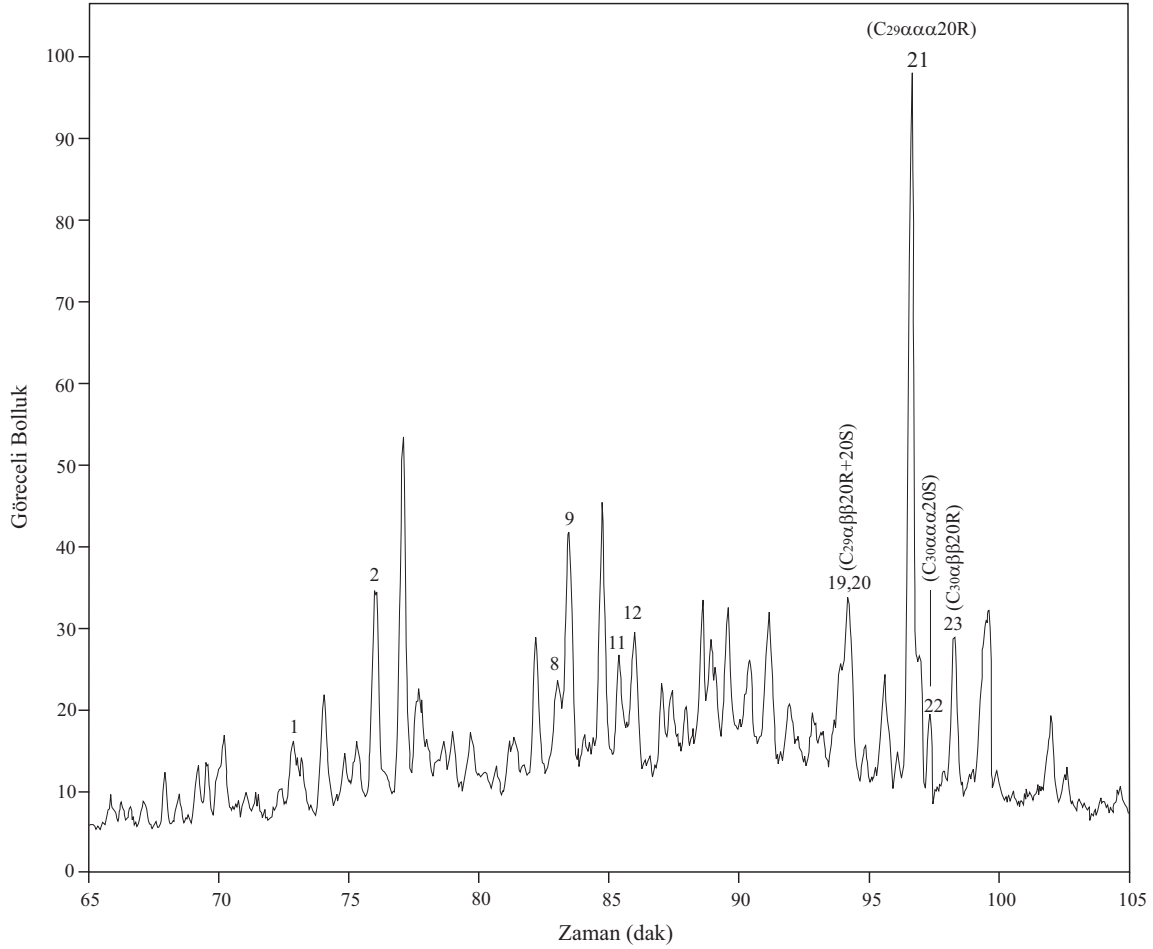
3.3.6.2.3.2.2.2. m/z 217 Steranlar

Armutlu kömür örneğine ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steranlar hesaplanmıştır (Tablo 20).

Steran bollukları sırasıyla % 19.1, % 0 ve % 80.9 'dur. Steran içeriklerine göre C₂₉>C₂₇>C₂₈ şeklinde bir dağılım görülmektedir. Kromatogramda C₂₉ baskın sterandır ve C₂₇ ile C₂₈'e göre oldukça yüksek değerdedir. C₂₉ steranın baskın olması organik maddenin karasal olduğunu göstermektedir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999). Steran üçgen diyagramında (Huang ve Meinschein, 1979; Hunt, 1995) Armutlu kömür örneğine ait özütün yüksek bitki ve kahverengi ve yeşil alg girdisi alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 55).

m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramında denizel ortam belirteci olan C₃₀ steranlar (22, 23 pikleri) kaydedilmiştir (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998).

Armutlu sahası kömür örneğine ait m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steran yüzdeleri hesaplanmıştır. Buna göre normal steranlar % 50.80, isosteranlar % 27.96 ve diasteranlar (yeniden düzenlenmiş steran) %21.24 olarak bulunmuştur. Diasteran/steran oranı % 168.75 olarak hesaplanmış olup çok yüksek olan bu oranın kömürlerin bol kil içeriğinden ve biyolojik bozunmadan kaynaklanmış olabileceği düşünülebilir (Peters ve Moldowan, 1993).

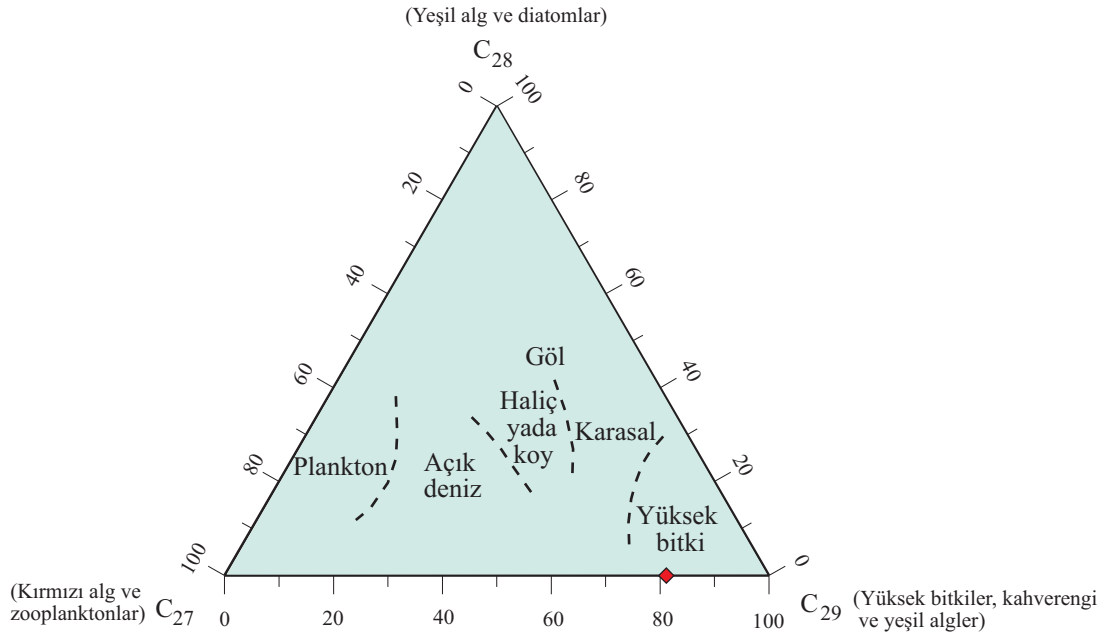


Şekil 54. Armutlu (Amasya) kömür örneğinden (AA-2) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı

3.3.6.2.3.2.2.3. Olgunluk

Armutlu (Amasya) kömür örneğine ait özütün m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramlarından elde edilen veriler kullanılarak organik maddenin olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi veren biyomarker olgunluk parametreleri hesaplanmıştır (Tablo 20).

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından $22S/(22S+22R)$ homohopan indeksi 0.17 olarak bulunmuştur. Bu oranın düşük olması olgunlaşmamış organik maddeyi işaret etmektedir. $Ts/(Ts+Tm)$ oranı 0.06 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın düşük olması organik maddenin olgunlaşmamış olmasından kaynaklanmaktadır. Moretan/hopan oranı ise 0.38 olarak hesaplanmıştır. (Waples ve Machihara, 1991). Örneğin Ro (vitrinit yansıması) değeri de 0.50 olarak ölçülmüştür.



Şekil 55. Armutlu (Amasya) kömür örneğine (AA-2) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steranların % bollukları ve çökeltme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı

m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından $20S/(20S+20R)$ steran oranı tespit edilememiştir. $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı 0.17 olarak hesaplanmıştır. Bu düşük steran oranı organik maddenin düşük olgunluğunu göstermektedir.

Tablo 20. Armutlu kömür örneğine (AA-4) ait özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

Organik Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri		Biyomarker Olgunluk Parametreleri	
$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi	TE	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{32})	0.17
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	TE	Ts/(Ts+Tm)	0.06
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	0.64	Moretan/Hopan Oranı	0.38
Gamaseran/ C_{30} Hopan (Gamaseran İndeksi)	TE	20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29})	TE
[(Oleanan/ C_{30} Hopan) x100] (Oleanan İndeksi)	%6.2	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C_{29})	0.17
C_{31}/C_{32} hopan	2.2	Tm/Ts	17
$C_{30}^*/C_{29}Ts$	TE	Tm/ C_{30} hopan	0.74
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tricyclic terpan	1		
Steran/Hopan Oranı	0.54		
Diasteran/Steran Oranı	168.75		
C_{27}, C_{28}, C_{29} Steran Bollukları	%19.1, %0, %80.9		
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	%50.80, %27.96, %21.24		

$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi: $C_{31}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R=(35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı: $C_{34}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R=(35+36)/(33+34)$ piklerinin yüksekliği(m/z 191)
 C_{29}/C_{30} Hopan Oranı: $C_{29} 17\alpha(H), 21\beta(H)-30-norhopan/C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)-hopan (18/23)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 $C_{30}^*/C_{29}Ts$: $C_{30} 17\alpha(H)-diahopan/C_{29}Ts 18\alpha(H)-30-norneohopan=(20/19)$ piklerinin yüksekliği(m/z 191)
Diasteran/Steran Oranı: $C_{27} 13\beta(H), 17\alpha(H)-(20S+20R)$ diasteran/
 $C_{27} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-(20S+20R)$ steran= $[(1+2)/(8+11)]x100$ piklerinin yüksekliği (m/z 217)
Steran/Hopan Oranı: $C_{27}-C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)- 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)-steran (20S+20R)/C_{29}-C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)hopan, C_{31}-C_{33} 17\alpha(H), 21\beta(H)-(22S+22R)homohopan=(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21) (m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)p.y.(m/z 191)$
22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi: $C_{32} 17\alpha(H), 21\beta(H)= 29/(29+30)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
Moretan/Hopan Oranı: C_{30} moretan ve hopan = $(24/23)$ piklerinin yüksekliği (m/z 191)
20S/(20S+20R) Steran Oranı: $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)=18/(18+21)$ piklerinin yüksekliği (m/z 217)
 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı: $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)- (20S+20R)/ C_{29} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)- (20S+20R) (19+20)/(19+20+18+21)$ piklerinin yüksekliği (m/z 217)
TE: Tayin edilemedi

3.3.7. Kastamonu Kömürlerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri

3.3.7.1. Aspiras Sahası

3.3.7.1.1. Piroliz ve TOK Analizi

Kastamonu Bölgesi kömürlerini, Tosya-Aspiras-Çepni Köyünden galeriden alınan örnekler oluşturmaktadır. Bu galeriden alınan 8 adet örneğin Piroliz ve TOK analizleri yapılmış ve elde edilen analiz sonuçları Tablo 21’de verilmiştir.

Tablo 21. Aspiras kömürlerine ait Piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	TOK (%ağırlık)	S ₁ (mgHK/g kaya)	S ₂ (mgHK/g kaya)	S ₃ (mgCO ₂ /g kaya)	Kerojen Tipi	PÜ (S ₁ +S ₂) (mgHK/g kaya)	Üİ S ₁ /(S ₁ +S ₂)	T _{max} (°C)	Hİ S ₂ /TOK (mgHK/g TOK)	Oİ S ₃ /TOK (mgCO ₂ /g TOK)	KK
KTA-8	44.75	1.28	62.52	10.56	5.92	63.8	0.02	426	139	23	39.44
KTA-7	36.57	1.38	39.76	9.16	4.34	41.14	0.03	417	108	25	33.15
KTA-6	51.24	1.11	56.03	12.69	4.42	57.14	0.02	426	109	24	46.48
KTA-5	30.88	1.11	45.81	7.80	5.87	46.92	0.02	417	148	25	26.97
KTA-4	51.90	1.16	55.87	13.54	4.13	57.03	0.02	423	107	26	47.15
KTA-3	48.59	2.73	178.53	8.65	20.64	181.26	0.02	434	367	17	33.49
KTA-2	53.16	1.27	52.24	14.88	3.51	53.51	0.02	420	98	27	48.71
KTA-1	53.03	1.45	62.15	12.70	4.89	63.6	0.02	421	117	23	47.73
Ortalama	46.27	1.44	69.11	11.25	6.66	70.55	0.02	423	149	24	40.39

3.3.7.1.1.1. Organik Madde Miktarı

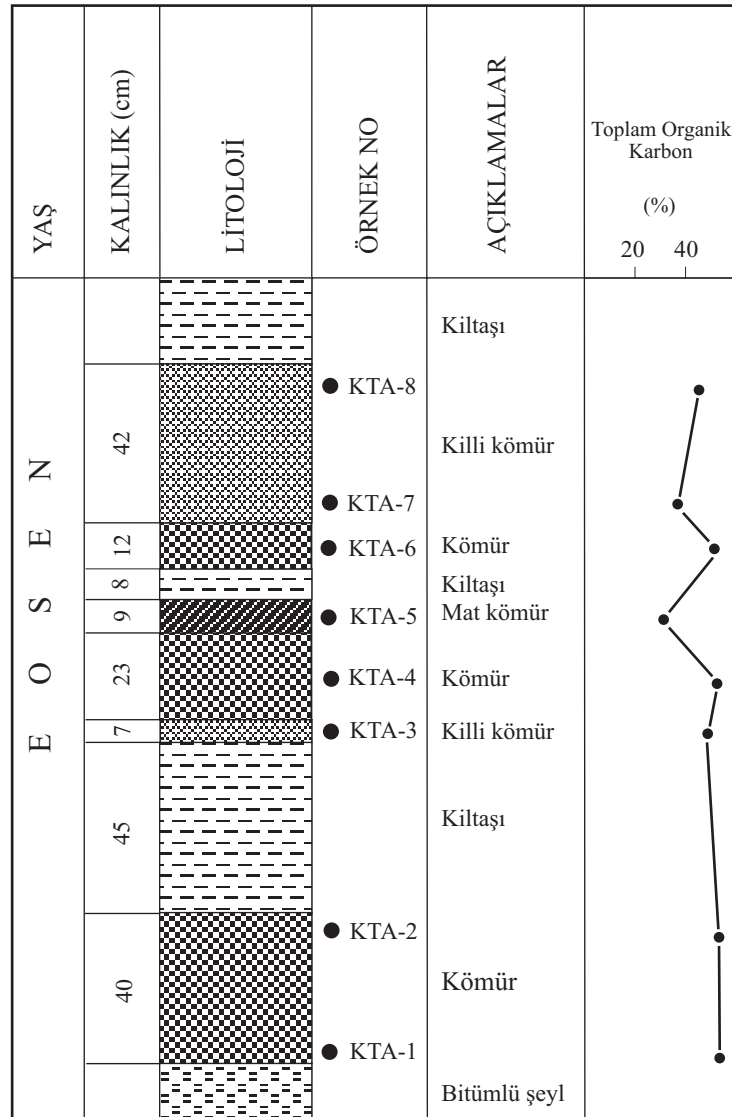
Kastamonu kömürlerinin Toplam Organik Karbon (TOK) miktarları % 30.88 ile % 53.16 arasında değişmektedir . Ortalama TOK değeri ise % 46.27 olarak hesaplanmıştır (Tablo 21).

Galeri kesitinde kömür formasyonları içerisinde TOK değerlerinin dağılımını görebilmek amacıyla katman kesitinde kömür örneklerine göre TOK değişim değerleri grafiği çizilmiştir (Şekil 56). Örneklere bağlı olarak değişen TOK miktarlarına bakıldığında KTA-5 ve KTA-7 nolu örneklerde TOK değerlerinin diğer örneklere nazaran daha düşük olduğu görülmüştür.

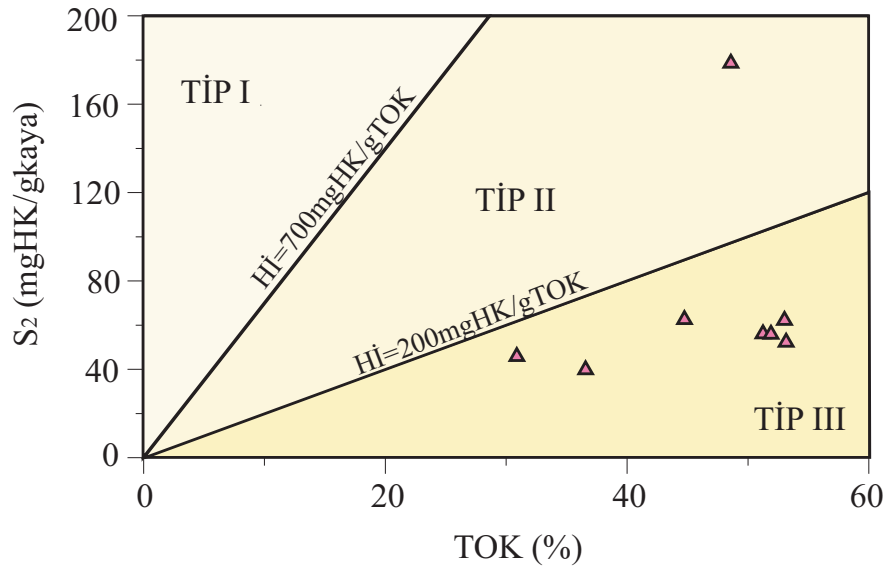
3.3.7.1.1.2. Organik Madde Tipi

Aspiras-Çepni yöresi kömürlerinin organik madde tiplerini belirlemek amacıyla S₂-TOK ve H_i-T_{max} grafikleri kullanılmıştır.

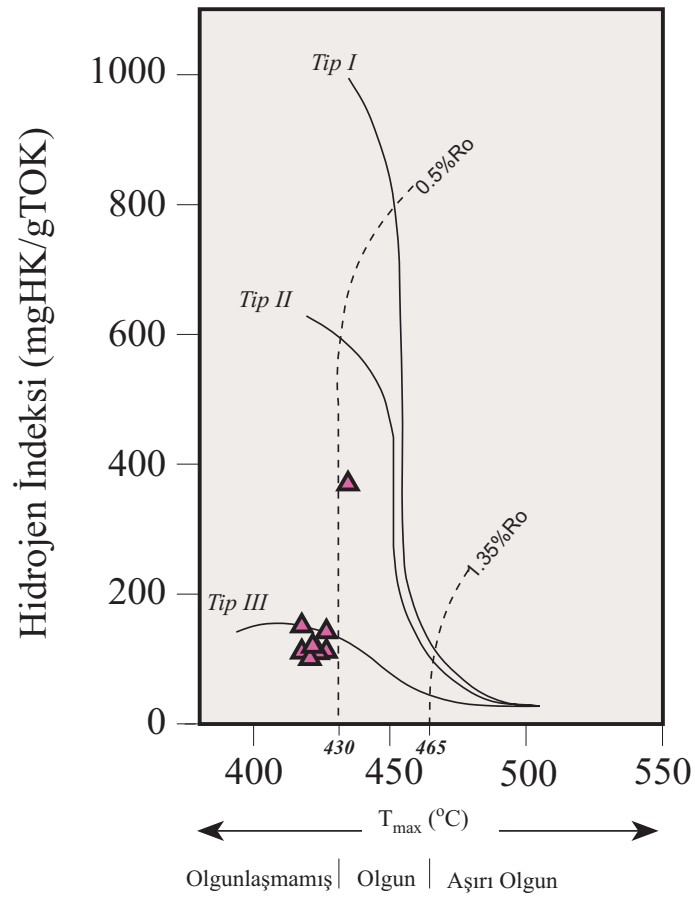
S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valeron, 1990) yöreye ait 8 adet örneğe ilişkin veriler kullanıldığında 7 örneğin Tip III kerojen alanında, 1 örneğin ise Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmüştür (Şekil 57).



Şekil 56. Aspiras-Çepni (Kastamonu-Tosya) Yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin derinliğe bağlı değişimi



Şekil 57. Aspiras-Çepni (Kastamonu) kömür örneklerinin S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı



Şekil 58. Aspiras-Çepni kömür örneklerinin Hİ-T_{max} kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı

Hİ- T_{max} kerojen sınıflama diyagramında (Mukhopadhyay vd., 1995) yöreye ait 8 adet kesit örneği kullanıldığında örneklerden 5 tanesinin Tip III kerojen alanında, 2 tanesinin Tip III ve Tip II kerojen sınırı üzerinde, 1 tanesinin de Tip II kerojen alanında bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 58).

S_2/S_3 kerojen tipi parametreleri 3.51 ile 20.64 arasında değişmektedir. Ortalama S_2/S_3 değeri ise 6.66 olarak hesaplanmıştır.

3.3.7.1.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Aspiras (Kastamonu) kömürlerinin T_{max} değerleri 417 ile 434 °C arasında değişmektedir. T_{max} değerlerine göre olgunluk sınıflaması yapıldığında (Peters ve Moldowan, 1993) tüm örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğu söylenebilir. Merrill (1991)'e göre ise KTA-3 numaralı örneğin erken olgun düzeyde olduğu görülmektedir.

Aspiras-Çepni kömürlerinin Üretim İndeksi değerleri 0.02 ile 0.03 arasındadır. Ortalama Üretim İndeksi değeri 0.02 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Aspiras-Çepni kömür örneklerinin olgunlaşmamış olduklarını göstermektedir.

Aspiras sahasından seçilen KTA-3 numaralı örnekten hazırlanan parlatma biriketi üzerinde rastgele vitrinit yansıması ölçümleri yapılmıştır. Vitrinit yansıması ölçümleri 50 noktada yapılmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak %Ro değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümler neticesinde %Ro değerinin 0.36 olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Aspiras sahası kömürlerinin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini ve termal olarak diyajenez safhasında olduklarını göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984). ASTM standartları kullanılarak yapılan kömürleşme derecesi (rank) hesaplamalarında Aspiras kömürlerinin linyit aşamasında oldukları tespit edilmiştir.

3.3.7.1.1.4. Kaynak Kaya Potansiyeli

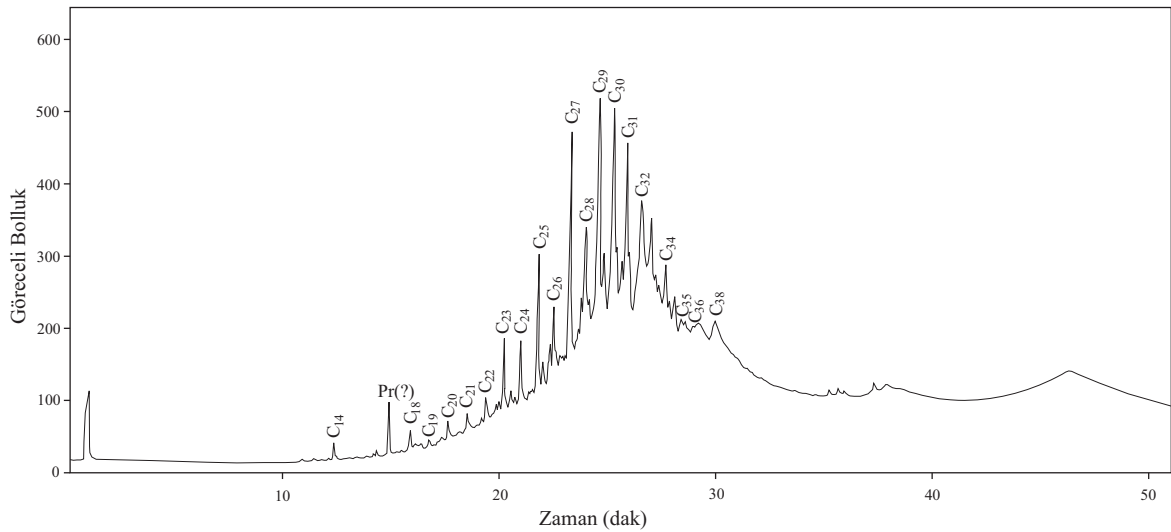
Aspiras-Çepni (Kastamonu) kömürlerinin Potansiyel Ürün değerleri 41.14 mgHK/g kaya ile 181.26 mgHK/g kaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değeri ise 70.55 mgHK/g kaya olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre Aspiras-Çepni kömürlerinin hidrokarbon potansiyellerinin yüksek olduğu, fakat Hİ değerlerinin 200 mgHK/g TOK'dan daha düşük (ortalama 149 mgHK/g TOK) olması ve genellikle Tip III ve Tip II karışımı kerojen içermeleri nedeniyle yalnızca gaz üretebilecekleri sonucuna varılmıştır.

3.3.7.1.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

Aspiras kömür galerisine ait KTA-3 nolu örnekten elde edilen özütün doymun fraksiyonları üzerinde uygulanan GC ve GC-MS analizleri sonucu elde edilen veriler yorumlanmıştır.

3.3.7.1.2.1. n-Alkanlar ve İzoalkanlar

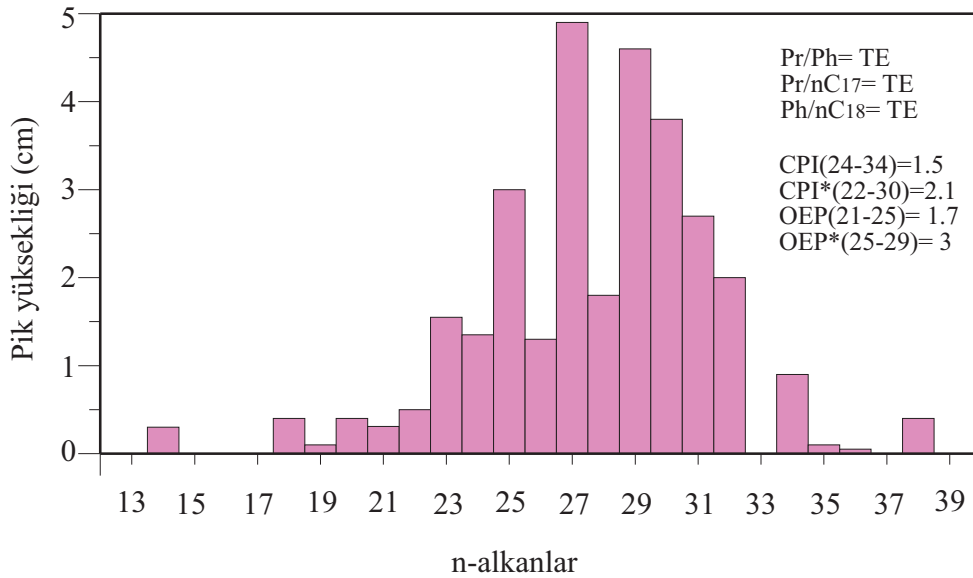
Aspiras (Kastamonu) sahası kömür örneğinden elde edilen özütün doymun fraksiyonlarına uygulanan Gaz Kromatografi (GC) analizinden elde edilen gaz kromatogramında baskın pikleri n-alkanların oluşturduğu görülmektedir (Şekil 59). n-alkanlar C₁₄ ile C₃₈ aralığında kaydedilmiştir. Kromatogramda C₂₇'nin merkez piki oluşturduğu, karasal organik maddenin baskın olduğu ve çok az oranda da algal/bakteriyel katkının olduğu tek merkezli ünimodal bir dağılım gözlenmiştir (Şekil 60). Gaz kromatogramında gözlenen yüksek UCM organik maddenin düşük olgunluğunu ve biyolojik bozunmayı göstermektedir.



Şekil 59. Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinden elde edilen (KTA-3) özütün doymun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı

Sahaya ait gaz kromatogramında Pr kaydedilmiş, buna karşın Ph kaydedilmemiştir. Ph ve nC₁₇ kaydedilemediği için Pr/Ph, Pr/nC₁₇ ve Ph/nC₁₈ oranları tespit edilememiştir. Pr kaydedilmesi sobuksik bir ortamı işaret etmektedir. %S miktarı %6.29 olarak ölçülmüştür.

Aspiras kömür örneğinden elde edilen özüte ait gaz kromatogramından elde edilen n-alkanlardan karbon tercih indeksi ve tek-çift baskınlığı değerleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalara göre CPI, CPI*, OEP ve OEP* değerleri hesaplandıkları aralıklarda 1'den büyük değerler vermişlerdir. Bu değerler olgunlaşmamış organik maddeyi ve tek C numaralı n-alkanların baskınlığını göstermektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 60. Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinden elde edilen (KTA-3) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan parametreler

3.3.7.1.2.2. Biyomarkerlar

Aspiras sahası kömür örneğinden elde edilen özütün doygun fraksiyonları üzerinde GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 61, 62). Bu analizler sonucu elde edilen m/z 217 (steran) ve m/z 191 (triterpan) kütle piklerini veren GC kromatogramlarından çeşitli biyomarker parametreleri hesaplanmış ve organik maddenin çökelme ortamı ve olgunluğu ile ilgili özellikler yorumlanmıştır.

3.3.7.1.2.2.1. m/z 191 Triterpanlar

Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından homohopan oranı ve homohopan indeksi hesaplanamamıştır (Tablo 21). Kromatogramda C₃₁, C₃₂ ve C₃₃ homohopanların kaydedildiği ve C₃₁ homohopanının baskın olduğu bir dağılım görülmektedir. Turba ve kömürlerde yüksek konsantrasyonlarda C₃₁ homohopan bulunması beklenen bir sonuçtur (Villar vd., 1988). Düşük karbon numaralı homohopanların baskın olduğu bu dağılım suboksik çökeltme ortamını işaret etmektedir (Hunt, 1995). Ayrıca C₃₄ ve C₃₅ homohopanların tespit edilememesi organik maddenin oksik veya suboksik şartlar altında çökeldiğini göstermektedir (Ramanampisoa vd., 1990).

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından C₂₉/C₃₀ oranı 0.65 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın düşük olması kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993).

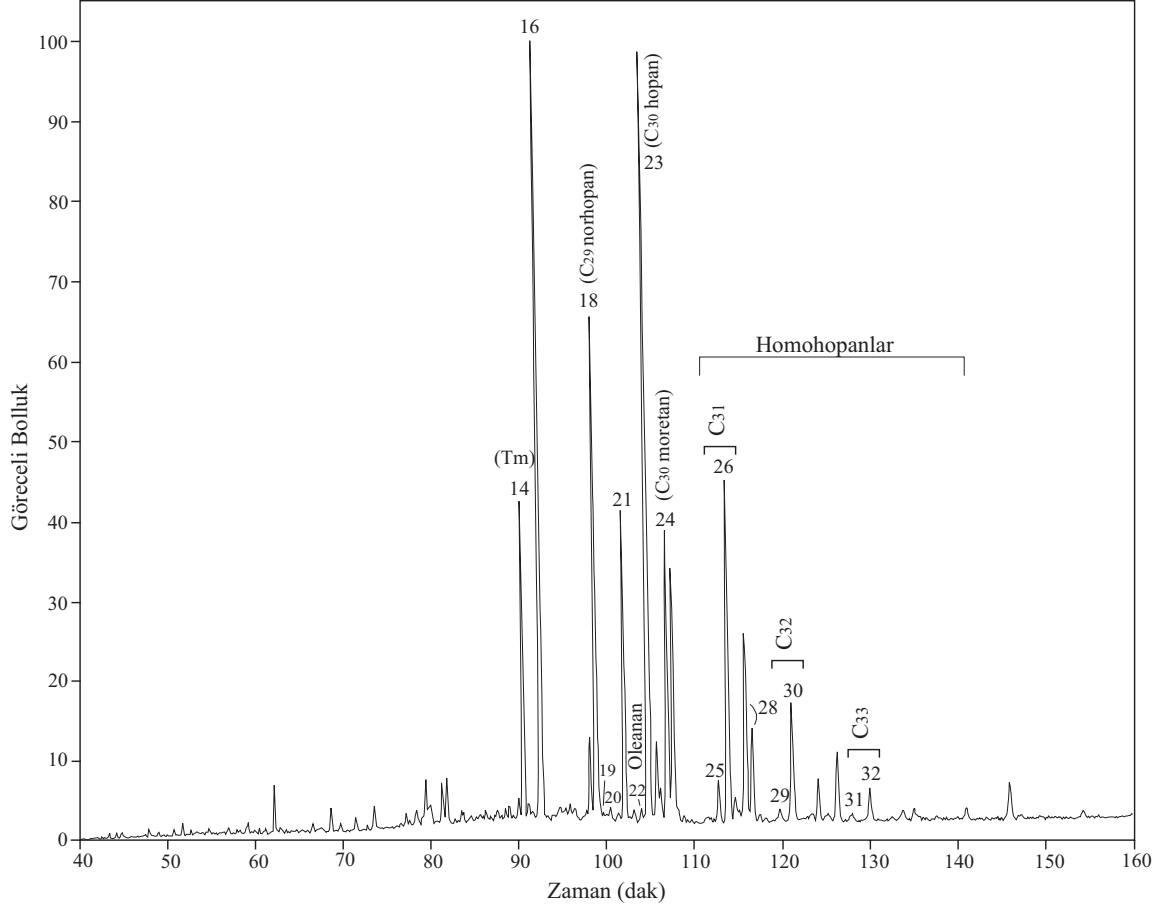
Sahaya ait örneğin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında gamaseran tayin edilememiştir. Oleanan indeksi %1.2 olarak hesaplanmıştır. Aspiras kömürlerinde oleananın bulunması karasal organik madde girdisini ve saha kömürlerinin Kretase ya da daha genç bir dönemde çökelmiş olabileceğini işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Denizel ortamlarda yüksek miktarda ölçülen C₃₀ tricyclic terpan (pik 16) Aspiras kömürlerinde oldukça yüksek pik değeri vermiştir (Peters vd., 2005). Bu ortamın denizle irtibatlı olduğunu göstermektedir.

Aspiras kömür örneğine ait m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında C₃₀* diahopan tayin edilmiştir. C₃₀* diahopanın kaydedilmiş olması bakteriyel girdisi olan, kil içeren sedimanları ve oksik veya yarı oksik depolanma şartlarını göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993; Philp ve Gilbert, 1986). Sahaya ait kömür örneği için C₃₀*/C₂₉Ts oranı 4 olarak hesaplanmıştır. Steran/hopan oranı 0.42 olarak bulunmuştur. Bu oran Aspiras kömürlerinin karasal ve/veya mikrobiyal organik madde içeriğini işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984).

Aspiras sahası kömür örneğinin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından moretan/hopan oranı 0.36, Tm/C₃₀ hopan oranı 0.40 ve C₃₁/C₃₂ hopan oranı ise 3 olarak hesaplanmış olup Tm/Ts değerleri hesaplanamamıştır. Kömür tip hopanların yüksek değerleri turba oluşumu sırasındaki asidik ve oksik şartları göstermektedir (Wang, 2007).

m/z 191 kromatogramında anoksisite markerı olan 17 α (H)-28,30-bisnorhopan tespit

edilememiş olup, Aspiras sahası kömürlerinin denizel olmayan, oksik ya da suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceğini düşündürmektedir (Katz ve Elrod, 1983).



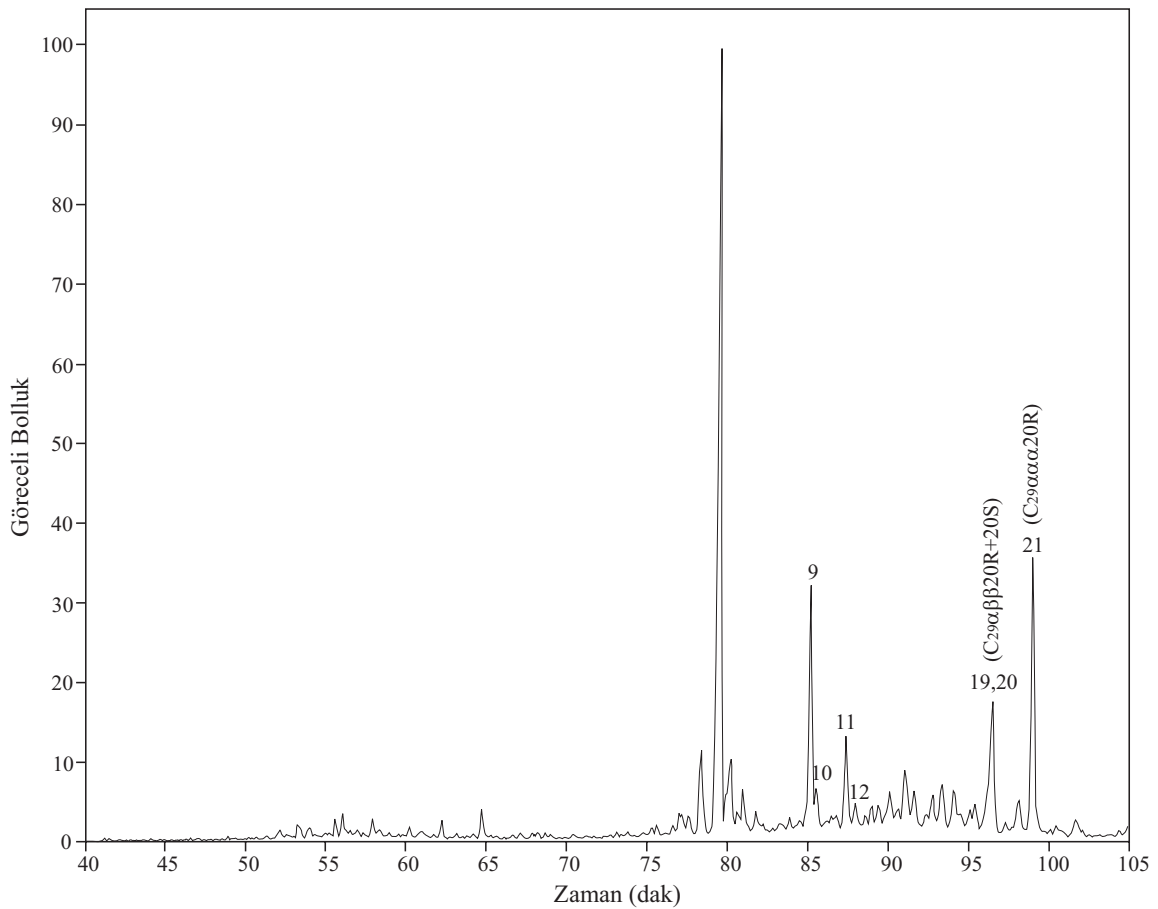
Şekil 61. Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinden (KTA-3) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı

3.3.7.1.2.2.2. m/z 217 steranlar

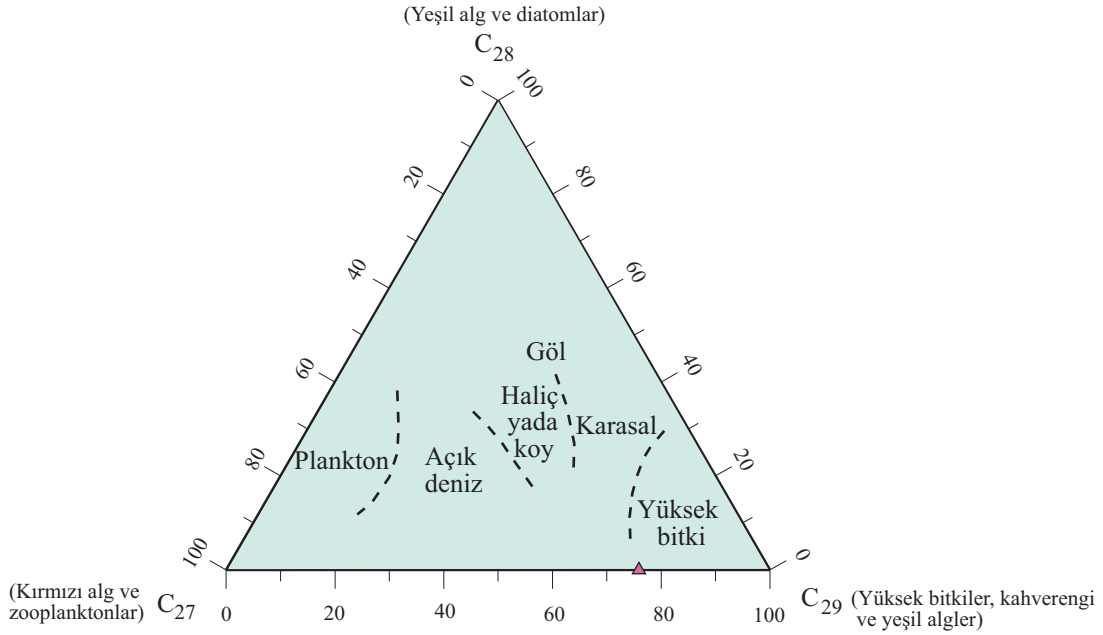
Aspiras sahasına ait KTA-3 nolu kömür örneğinin özütünden elde edilen m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından C_{27} , C_{28} ve C_{29} steran içerikleri hesaplanmıştır. Buna göre steran içerikleri sırasıyla %24.7, %0 ve %75.3'tür. Steran bolluklarına göre $C_{29} > C_{27} > C_{28}$ şeklinde bir sıralama mevcuttur. Kromatogramda en baskın steranı C_{29} oluşturmaktadır. Bu baskınlık karasal organik madde girdisini işaret etmektedir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999). C_{27} - C_{28} - C_{29} steran üçgen diyagramında (Huang ve Meinschein, 1979; Hunt, 1995) Aspiras

(Kastamonu) kömür örneğine ait özütün yüksek bitki ve kahverengi ve yeşil alg girdisi alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 63). Kromatogramda denizel ortamı işaret eden C_{30} steran kaydedilmemiştir (Moldowan vd., 1985, Peters vd., 1986; Mann vd., 1998).

Sahaya ait m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steran oranları sırasıyla % 47.37, % 49.71 ve % 2.92 olarak hesaplanmıştır. Kromatogramda gerekli pikler kaydedilemediği için Diasteran/steran oranı hesaplanamamıştır.



Şekil 62. Aspiras (Kastamonu) kömür örneğinden (KTA-3) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı



Şekil 63. Aspiras (Kastamonu) kömür örneğine (KTA-3) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steranların % bollukları ve çökeltme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı

3.3.7.1.2.2.3. Olgunluk

Aspiras (Kastamonu) kömür örneğine ait özütün m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramlarından elde edilen verilerle biyomarker olgunluk parametreleri hesaplanmıştır (Tablo 22).

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından hesaplanan $22S/(22S+22R)$ homohopan indeksi 0.07 gibi oldukça düşük bir değer göstermiştir. Homohopan indeksinin düşük değerler vermesi olgunlaşmamış organik maddeyi göstermektedir. Ts tayin edilemediği için $Ts/(Ts+Tm)$ oranı tespit edilememiştir. Moretan/hopan oranı 0.36 olarak hesaplanmıştır. Bu oran örneğin olgunluk düzeyinin düşük olduğunu göstermektedir (Waples ve Machihara, 1991). Örneğin Ro değeri de 0.36 olarak ölçülmüştür.

m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramında 18 nolu pik kaydedilemediği için $20S/(20S+20R)$ steran oranı tespit edilememiştir. $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı 0.32 olarak hesaplanmıştır. Bu düşük steran oranı organik maddenin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir.

Tablo 22. Aspiras kömür örneğine (KTA-3) ait özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

Organik Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri		Biyomarker Olgunluk Parametreleri	
$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi	TE	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{32})	0.07
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	TE	Ts/(Ts+Tm)	TE
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	0.65	Moretan/Hopan Oranı	0.36
Gamaseran/ C_{30} Hopan (Gamaseran İndeksi)	TE	20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29})	TE
[(Oleanan/ C_{30} Hopan) x100] (Oleanan İndeksi)	%1.2	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C_{29})	0.32
C_{31}/C_{32} hopan	3	Tm/Ts	TE
$C_{30}^*/C_{29}Ts$	4	Tm/ C_{30} hopan	0.4
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tricyclic terpan	TE		
Steran/Hopan Oranı	0.42		
Diasteran/Steran Oranı	TE		
C_{27}, C_{28}, C_{29} Steran Bollukları	%24.7, %0, %75.3		
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	%47.37, %49.71, %2.92		

$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi: $C_{31}-C_{35}$ 17 α (H), 21 β (H)-22S+22R=

(35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı: $C_{34}-C_{35}$ 17 α (H), 21 β (H)-22S+22R=

(35+36)/(33+34) piklerinin yüksekliği(m/z 191)

C_{29}/C_{30} Hopan Oranı: C_{29} 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopan/ C_{30} 17 α (H), 21 β (H)-hopan (18/23)piklerinin yüksekliği (m/z 191)

$C_{30}^*/C_{29}Ts$: C_{30} 17 α (H)-diahopan/ $C_{29}Ts$ 18 α (H)-30-norneohopan= (20/19)piklerinin yüksekliği(m/z 191)

Diasteran/Steran Oranı: C_{27} 13 β (H), 17 α (H)-(20S+20R)diasteran/

C_{27} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-(20S+20R)steran= [(1+2)/(8+11)]x100 piklerinin yüksekliği (m/z 217)

Steran/Hopan Oranı: $C_{27}-C_{29}$ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-steran (20S+20R)/

$C_{29}-C_{30}$ 17 α (H), 21 β (H)hopan, $C_{31}-C_{33}$ 17 α (H), 21 β (H)-(22S+22R)homohopan=

(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21) (m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)p.y.(m/z 191)

22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi: C_{32} 17 α (H), 21 β (H)= 29/(29+30) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

Moretan/Hopan Oranı: C_{30} moretan ve hopan =(24/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

20S/(20S+20R) Steran Oranı: C_{29} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)=18/(18+21)piklerinin yüksekliği (m/z 217)

$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı: C_{29} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- (20S+20R)/ C_{29} 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)- (20S+20R) (19+20)/(19+20+18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)

TE: Tayin edilemedi

3.3.8. Bolu (Mengen) Kömürlerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri

3.3.8.1. Salıpazarı (Gökçesu) Sahası

3.3.8.1.1. Piroliz ve TOK Analizi

Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömürlerini, Salıpazarı yöresinden galeriden alınan örnekler oluşturmaktadır. Bu galeriden alınan 4 adet örneğin Piroliz ve TOK analizleri yapılmış ve elde edilen analiz sonuçları Tablo 23'te verilmiştir.

Tablo 23. Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömürlerinin piroliz ve TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	TOK (%ağırlık)	S ₁ (mgHK/g kaya)	S ₂ (mgHK/g kaya)	S ₃ (mgCO ₂ /g kaya)	Kerojen Tipi S ₂ /S ₃	PÜ (S ₁ +S ₂) (mgHK/g kaya)	Üİ S ₁ /(S ₁ +S ₂)	T _{max} (°C)	Hİ (S ₂ /TOK) (mgHK/g TOK)	Oİ (S ₃ /TOK) (mgCO ₂ /g TOK)	KK
BMS-4	66.61	16.30	202.10	6.66	30.34	218.4	0.07	404	303	9	48.41
BMS-3	66.57	19.64	213.04	6.36	33.50	232.68	0.08	403	320	9	47.18
BMS-2	67.45	23.75	241.97	5.88	41.15	265.72	0.09	404	358	8	45.31
BMS-1	65.23	17.51	218.58	5.43	40.25	236.09	0.07	406	335	8	45.56
Ortalama	66.47	19.30	218.92	6.08	36.31	238.22	0.08	404	329	9	46.62

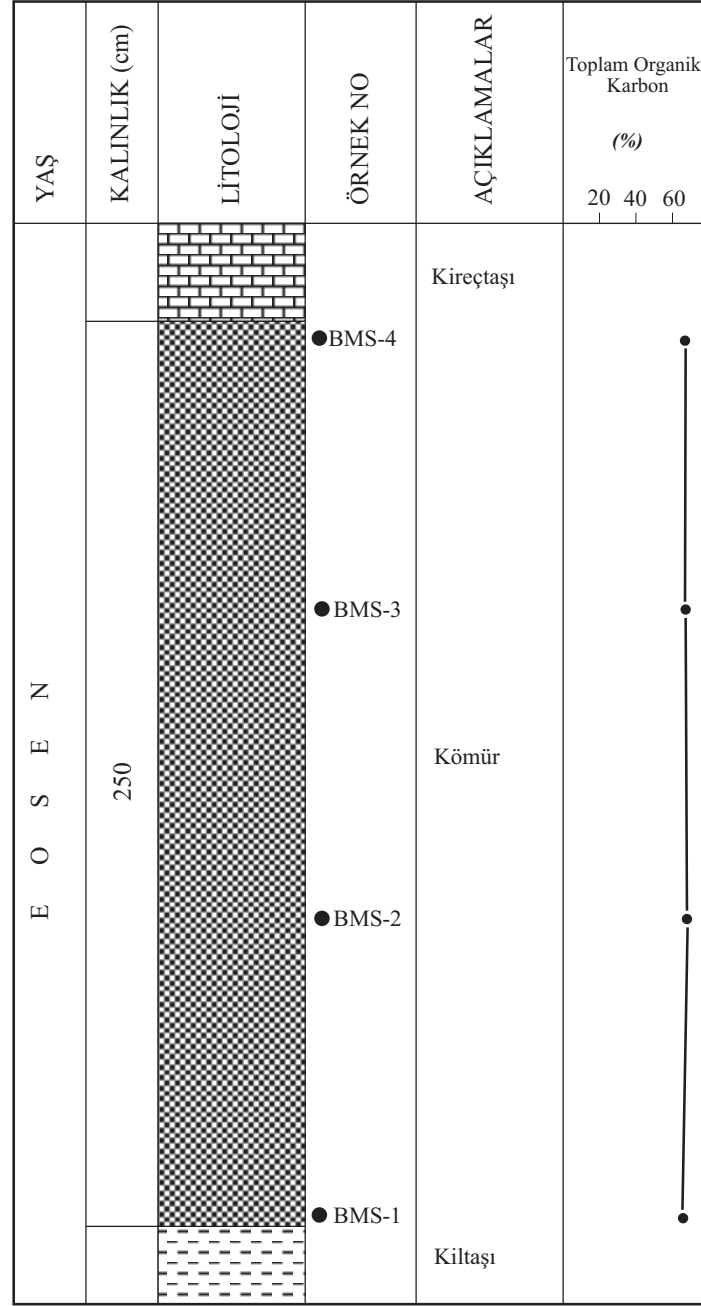
3.3.8.1.1.1. Organik Madde Miktarı

Salıpazarı kömürlerinin Toplam Organik Karbon (TOK) miktarları % 5.23 ile % 7.45 arasında değişmektedir. Ortalama TOK değeri ise % 6.47 olarak hesaplanmıştır (Tablo 22).

Galeri kesitinde TOK değerlerinin örneklere göre değişimini görebilmek amacıyla TOK değişim değerleri grafiği çizilmiştir (Şekil 64). TOK miktarları katman kesiti boyunca tüm örneklerde yaklaşık aynı değerleri vermiştir.

3.3.8.1.1.2. Organik Madde Tipi

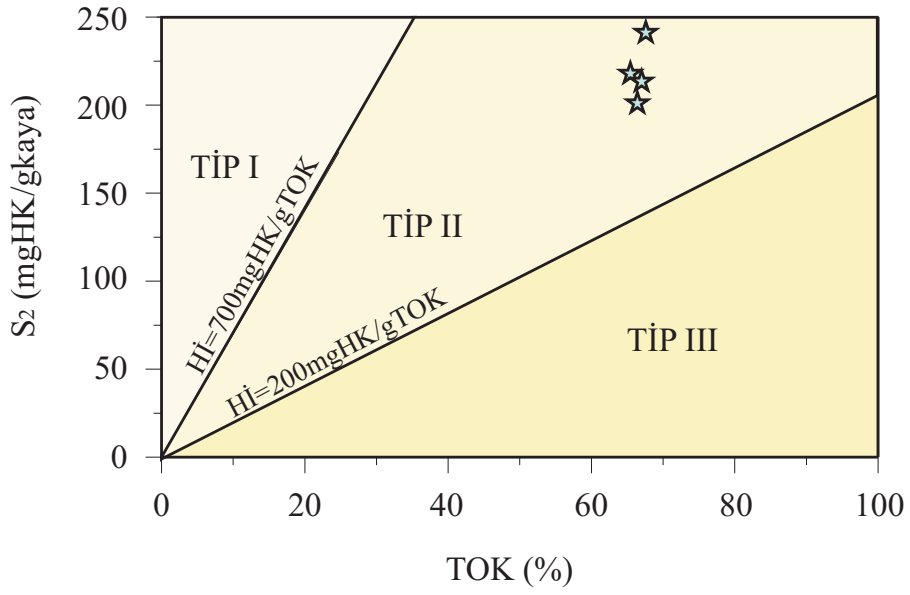
Salıpazarı Yöresi kömürlerinin organik madde tiplerini belirlemek amacıyla S₂-TOK ve Hİ-T_{max} grafikleri kullanılmıştır.



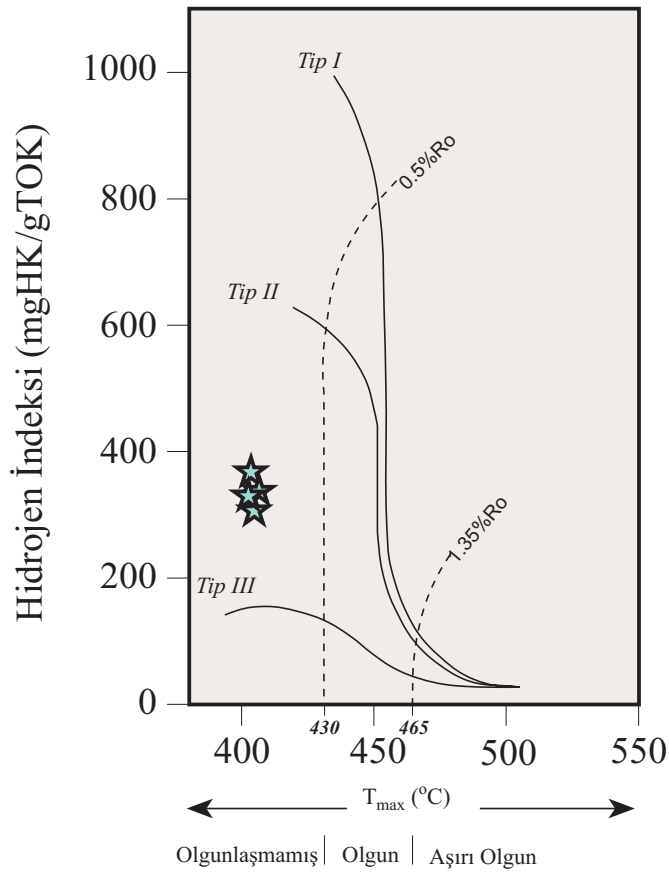
Şekil 64. Salıpazarı (Bolu-Mengen) yöresi kömürlerinin katman kesiti ve bu kesit üzerinde TOK değerlerinin dağılımı

S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valeron, 1990) yöreye ait 4 adet örneğe ilişkin veriler kullanıldığında tüm örneklerin Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmüştür (Şekil 65).

H_I-T_{max} kerojen sınıflama diyagramında (Mukhopadhyay vd., 1995) ise yöreye ait 4 stamp örneği kullanıldığında örneklerin tümünün Tip II kerojen alanında yer aldığı gözlenmiştir (Şekil 66).



Şekil 65. Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömür örneklerinin S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı



Şekil 66. Salıpazarı kömür örneklerinin Hİ-T_{max} kerojen sınıflama diyagramındaki dağılımı

S_2/S_3 kerojen tipi parametreleri 30.34 ile 41.15 arasında değişmektedir. Ortalama S_2/S_3 değeri ise 36.31 olarak hesaplanmıştır. 5'ten büyük olan bu S_2/S_3 değeri petrol üretebilecek özellikteki kerojeni işaret etmektedir (Merrill, 1991).

3.3.8.1.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Salıpazarı kömürlerinin T_{max} değerleri 403-406 °C arasında değişmektedir. T_{max} değerlerine göre olgunluk sınıflaması yapıldığında (Peters ve Moldowan, 1993) tüm örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğu görülmektedir. Merrill (1991)'e göre yine örnekler olgunlaşmamış düzeydedir.

Salıpazarı kömürlerinin Üretim İndeksi değerleri 0.07 ile 0.09 arasındadır. Ortalama Üretim İndeksi değeri 0.08 olarak hesaplanmıştır. Üretim İndeksinin < 0.1 olduğu değerler olgunlaşmamış düzeydeki organik maddeyi işaret etmektedir (Merril, 1991). Bu veriler de örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu desteklemektedir.

Salıpazarı sahasından seçilen BMS-2 numaralı örnekten hazırlanan parlatma biriketi üzerinde rastgele vitrinit yansıması ölçümleri yapılmıştır. Vitrinit yansıması ölçümleri 50 noktada yapılmış ve ölçümlerin aritmetik ortalaması alınarak %Ro değerleri hesaplanmıştır. Bu ölçümler neticesinde %Ro değerinin 0.39 olduğu tespit edilmiştir. Bu değer Salıpazarı sahası kömürlerinin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini ve termal olarak diyajenez safhasında olduklarını göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984). ASTM standartları kullanılarak yapılan kömürleşme derecesi (rank) hesaplamalarında Salıpazarı kömürlerinin Alt-bitümlü C aşamasında oldukları tespit edilmiştir.

3.3.8.1.1.4. Kaynak Kaya Potansiyeli

Salıpazarı kömürlerinin Potansiyel Ürün değerleri 218.4 ile 265.72 mgHK/g kaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değeri ise %238.22 mgHK/g kaya olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömürlerinin oldukça yüksek hidrokarbon potansiyeline sahip oldukları ve yeterli olgunluğa ulaştıklarında petrol türümü gerçekleştirebilecekleri sonucuna varılmıştır.

Salıpazarı kömürlerinin Hİ değerleri 303-358 mgHK/gTOK arasında değişmektedir. Ortalama Hİ değeri ise 329 mgHK/gTOK olarak hesaplanmıştır. Bu değer kömürler için oldukça yüksek bir değerdir. Ayrıca Salıpazarı kömür örneklerinin tümü Tip

II kerojen özelliği göstermektedir. Bu veriler ışığında, Salıpazarı kömürlerinin hidrokarbon potansiyelleri de dikkate alındığında, yeterli gömülme ve ısınmaya maruz kaldıklarında petrol türetebilecek potansiyelde oldukları söylenebilir (Bordenave vd., 1993).

3.3.8.1.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

Salıpazarı (Bolu) sahasına ait kömür örneğinden (BMS-2) elde edilen özütün doygun fraksiyonları üzerinde GC ve GC-MS analizleri uygulanmıştır. Bu analizlerden elde edilen veriler ve bu verilerden hesaplanan parametreler ile organik fasiyes, çökeltme ortamı ve organik madde olgunluğu yorumlanmıştır.

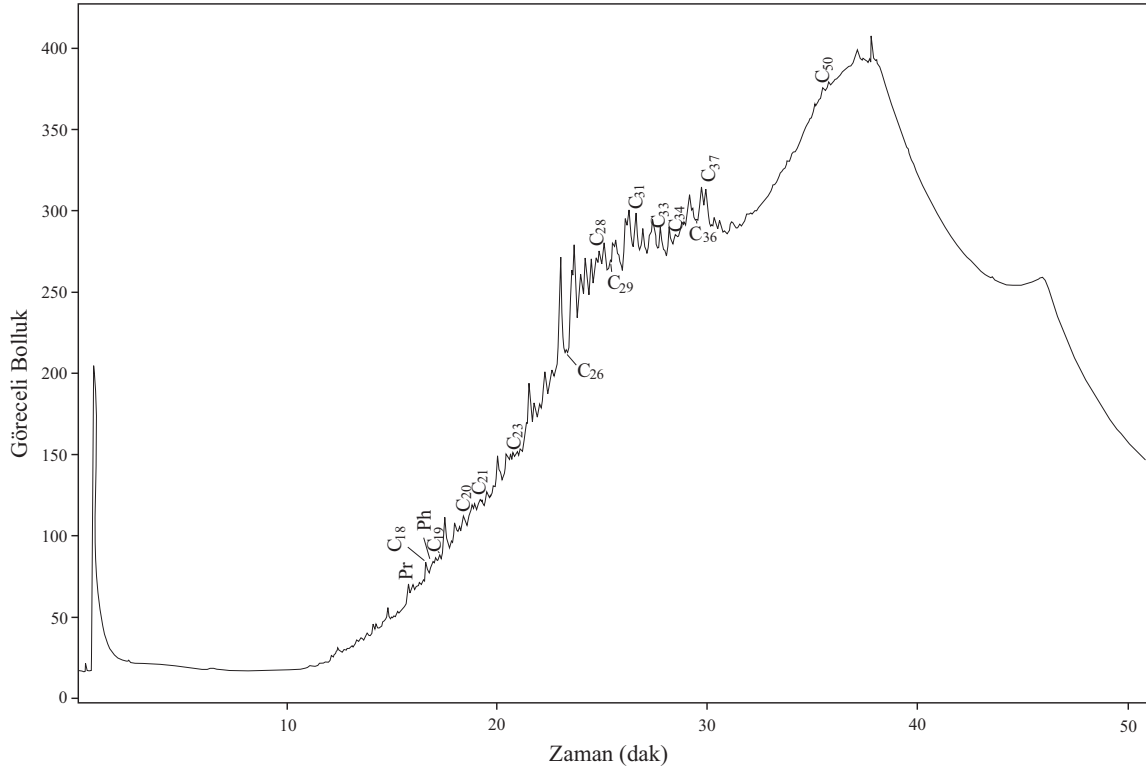
3.3.8.1.2.1. n-Alkanlar ve İzalkanlar

Salıpazarı (Bolu) kömür galerisinden alınan BMS-2 örneğinin özütüne uygulanan GC analizi sonucunda elde edilen gaz kromatogramı Şekil 67'de verilmiştir. Kromatogramda n-alkanların C₁₈ ile C₅₀ aralığında kaydedildiği, C₁₈ ve C₃₁'in maksimum merkez pikleri oluşturduğu bimodal bir dağılım görülmektedir (Şekil 68). Gaz kromatogramında baskın pikleri izoprenoidler oluşturmaktadır. BMS-2 nolu kömür örneğine ait kromatogramda C₂₉ ve C₃₁ gibi tek ve yüksek karbon numaralı n-alkanların baskın pikler verdiği görülmüştür. Ayrıca gaz kromatogramında gözlenen oldukça yüksek UCM organik maddenin düşük olgunluğunu ve biyolojik bozunmayı göstermektedir. Bu verilere göre Salıpazarı sahası kömürlerinin daha çok karasal etkili az miktarda da algal/bakteriyel katkının olabileceği bir ortamda çökelmiş olabileceği sonucuna varılmıştır.

Sahaya ait gaz kromatogramından Pr/Ph oranı 30 olarak hesaplanmıştır. Yüksek Pr/Ph oranı (>3) karasal organik madde girdisini ve suboksik şartları işaret etmektedir (Peters vd., 2005). Yine sahaya ait C₃₅ homohopan indeksi değeri de 0.12 gibi düşük bir değer göstermiştir. Bu veriler ışığında Salıpazarı kömürlerinin suboksik ortamda çökelmiş olabileceği sonucuna varılmıştır. Sahaya ait ortalama % S değeri ise oldukça yüksek (13.82) bir değerde ölçülmüştür. Kromatogramda biyolojik bozunmanın oldukça fazla olduğu dikkate alınırsa bakteri aktivitesinin % S değerini arttırıcı rol oynamış olabileceği düşünülmektedir (Stach vd., 1982).

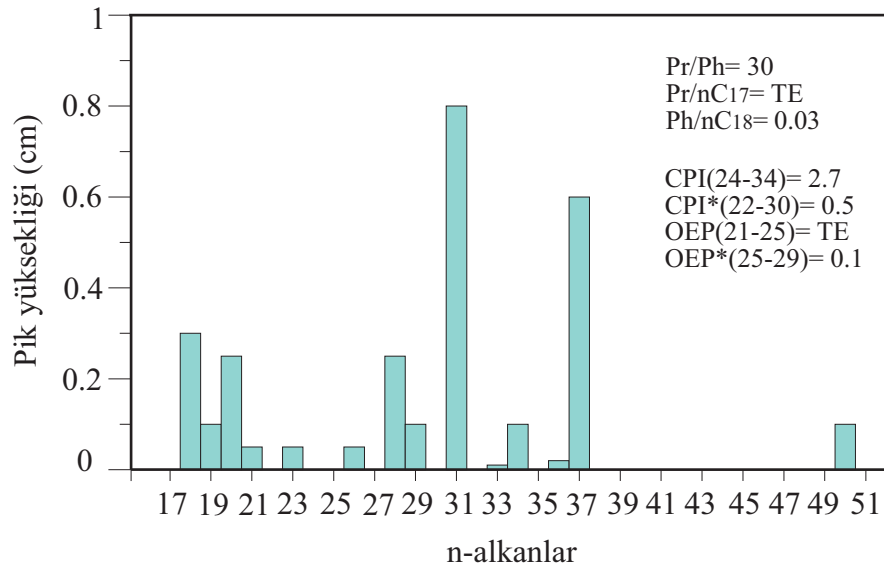
Kromatogramdan Pr/nC₁₇ oranı tespit edilememiş olup, Ph/nC₁₈ oranı 0.03 olarak

hesaplanmıştır. Biyolojik bozunma nedeniyle n-alkanların birçoğu yok olmuştur.



Şekil 67. Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinden elde edilen (BMS-2) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı

Salıpazarı kömür örneğinin özütüne ait gaz kromatogramından elde edilen n-alkanların karbon tercih indeksi ve tek-çift baskınlığı değerleri hesaplanmıştır. n-alkanların 24-34 aralığında hesaplanan CPI değeri 2.7 iken, 22-30 aralığında hesaplanan CPI* 0.5, 25-29 aralığında hesaplanan OEP* değeri 0.1 olup, 21-35 aralığındaki OEP değeri hesaplanamamıştır. Bu değerler organik maddenin olgunlaşmamış olmasından kaynaklanmaktadır (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



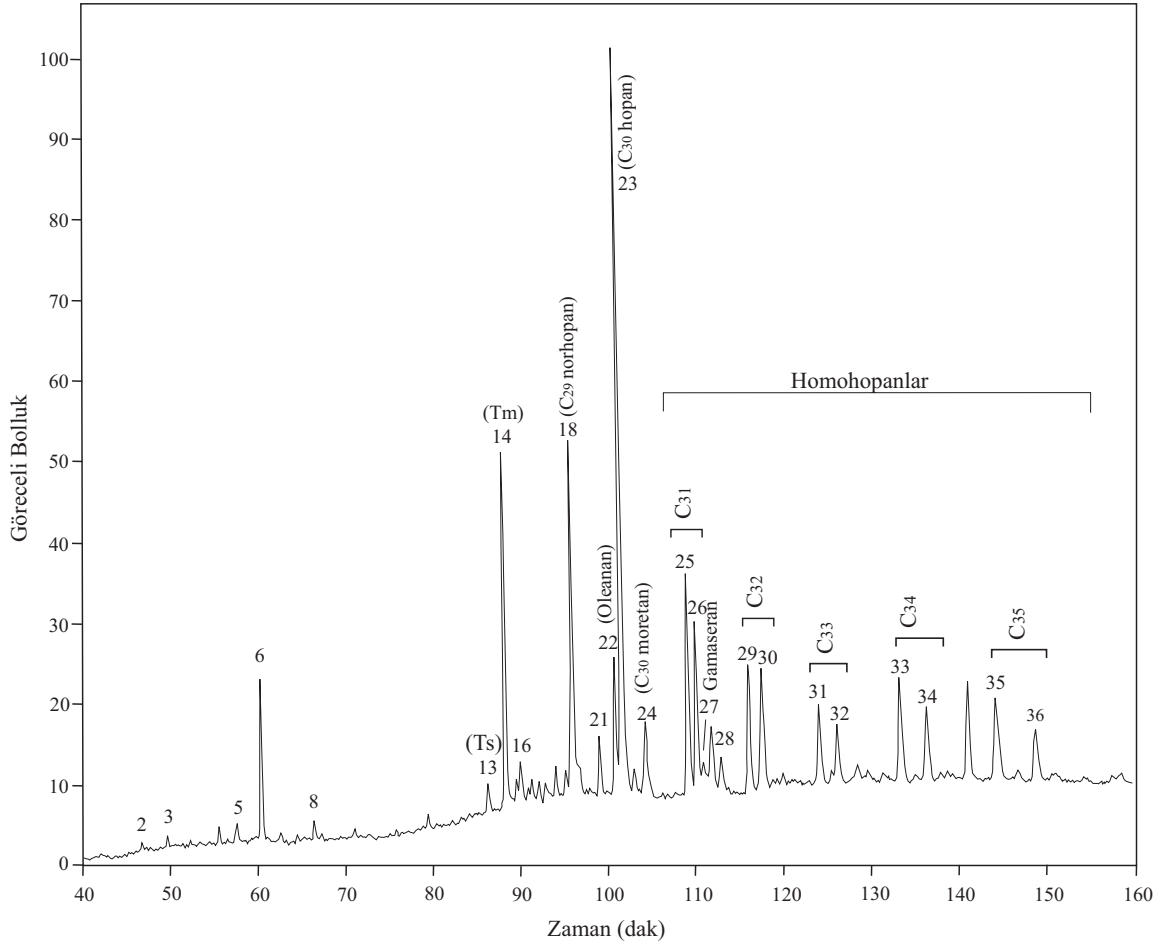
Şekil 68. Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinden elde edilen (BMS-2) özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların pik yükseklik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan parametreler

3.3.8.1.2.2. Biyomarkerlar

Salıpazarı kömür galerisinden alınan BMS-2 nolu örneğin özütünün GC-MS analizi sonucunda m/z 217 ve m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları elde edilmiştir (Şekil 69, Şekil 70). Bu kromatogramlardan elde edilen verilerle organik maddenin çökeltme ortamı ve olgunluğunu belirlemede kullanılan bazı biyomarker oranları hesaplanmıştır (Tablo 24).

3.3.8.1.2.2.1. m/z Triterpanlar

Salıpazarı (Bolu) kömür örneğine ait özütün m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında C₃₁-C₃₅ homohopan dağılımlarına bakıldığında baskın homohopanı C₃₁'in oluşturduğu ve bunu C₃₂'nin takip ettiği görülmektedir. C₃₃, C₃₄, ve C₃₅ homohopanlar ise yaklaşık aynı bollukta bulunmaktadır. C₃₅/(C₃₁-C₃₅) homohopan indeksi 0.12 olarak bulunmuştur. Bu oranın düşük olması ve C₃₁, C₃₂'nin baskın olması olgunlaşmamış organik maddeyi ve suboksik bir çökeltme ortamını işaret etmektedir. C₃₅/C₃₄ homohopan oranı 0.74 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın düşük olması da yine suboksik bir ortamı karakterize etmektedir. (Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 69. Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinden (BMS-2) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 191 kütle pikini veren) GC kromatogramı

m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından C_{29}/C_{30} hopan oranı 0.48 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın düşük olması kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993).

Sahaya ait örneğin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında yüksek tuzluluğa sahip göl ve deniz sedimanları için karakteristik olan gamaseran tespit edilmiştir (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Gamaseran indeksi 0.02 olarak hesaplanmıştır. Bu oran tuzluluğun çok yüksek olmadığını göstermektedir. Oleanan indeksi %13.29 'dur. Kromatogramda oleanan kaydedilmesi karasal organik madde girdisini göstermektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). C_{20} trisiklik terpanın kaydedilmesi yüksek bitki girdisini göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993). $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ trisiklik terpan oranı ise 0.25 olarak bulunmuştur.

Salıpazarı m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında C_{30}^* ve $C_{29}Ts$ tayin edilemediği için $C_{30}^*/C_{29}Ts$ oranı hesaplanamamıştır. Sahanın steran/hopan oranı 0.93 olarak hesaplanmıştır. Bu oran Salıpazarı kömürlerinin karasal ve/veya mikrobiyal organik madde içeriğini işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984).

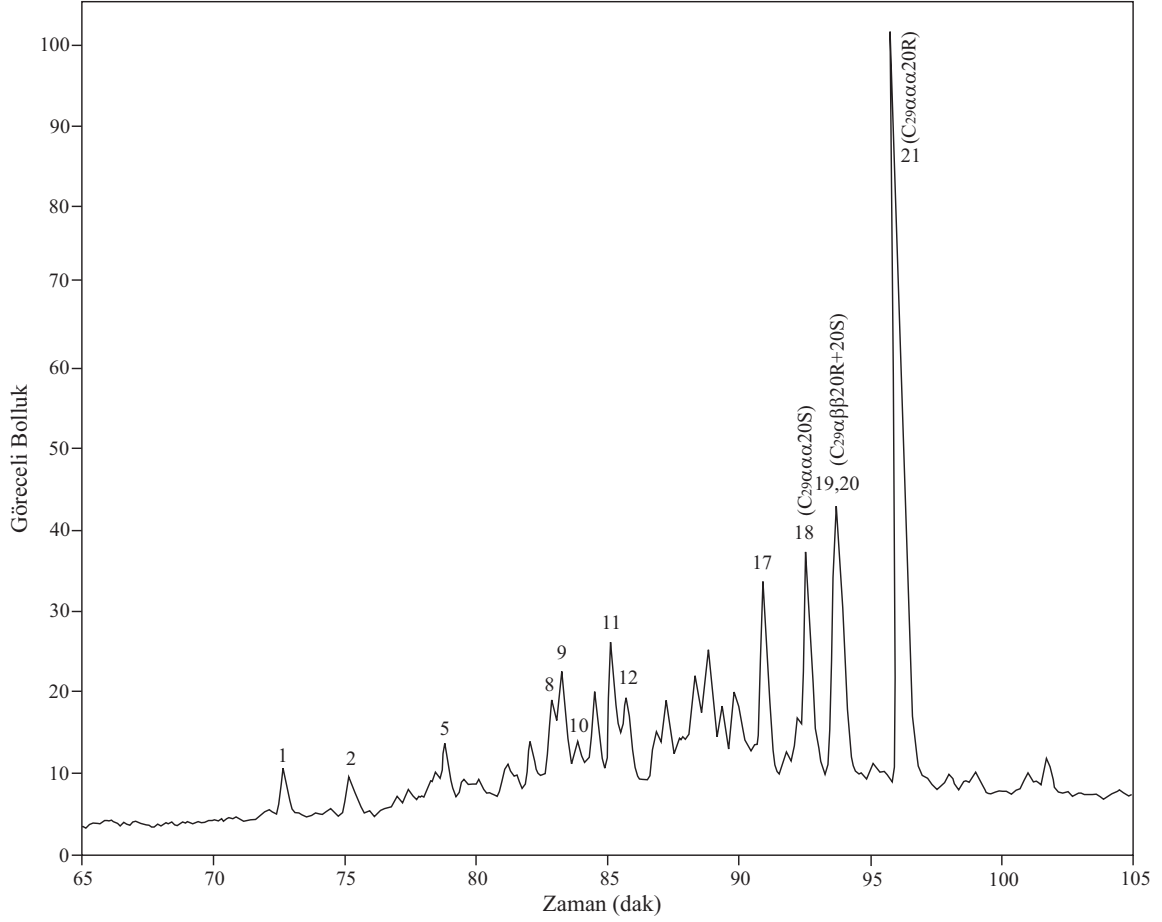
Salıpazarı sahası kömür örneğinin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından moretan/hopan oranı 0.10, Tm/Ts oranı 12.7, Tm/C_{30} hopan oranı 0.5 ve C_{31}/C_{32} hopan oranı ise 1.5 olarak hesaplanmıştır. Moretan/hopan oranı hariç bu yüksek değerler turba oluşumu sırasındaki asidik ve oksik şartları göstermektedir (Wang, 2007).

m/z 191 kromatogramında anoksisite markeri olan $17\alpha(H)-28,30$ -bisnorhopan tespit edilememiş olup, Salıpazarı kömürlerinin denizel olmayan, oksik ya da suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceğini düşündürmektedir (Katz ve Elrod, 1983).

3.3.8.1.2.2.2. m/z 217 Steranlar

Salıpazarı kömür örneğinden elde edilen özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından hesaplanan C_{27} , C_{28} ve C_{29} steran içerikleri sırasıyla %11.6, %14 ve %74.4 'tür (Tablo 24). Steran bolluklarına göre $C_{29}>C_{28}>C_{27}$ şeklinde, C_{29} 'un baskın olduğu bir dağılım söz konusudur. Bu dağılım karasal organik madde girdisini işaret etmektedir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999). $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ steran üçgen diyagramında (Huang ve Meinschein, 1979) Salıpazarı kömür örneğine ait özütün yüksek bitki ve kahverengi ve yeşil alg girdisi alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 71). Ayrıca kromatogramda denizel ortam belirteci olan C_{30} steran kaydedilmemiştir (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998).

m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından normal, iso ve diasteran oranları hesaplanmıştır. Bu oranlar normal steranlar için %71.43, iso steranlar için %18.89 ve diasteranlar için ise %9.68 olarak bulunmuştur. Diasteran/steran oranı 54.55 olarak hesaplanmıştır. Bu oran bol kil içeren kaynak kayayı (Moldowan vd., 1992) ve ağır biyolojik bozunmayı göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 70. Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinden (BMS-2) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarının GC-MS cihazında alınan (m/z 217 kütle pikini veren) GC kromatogramı

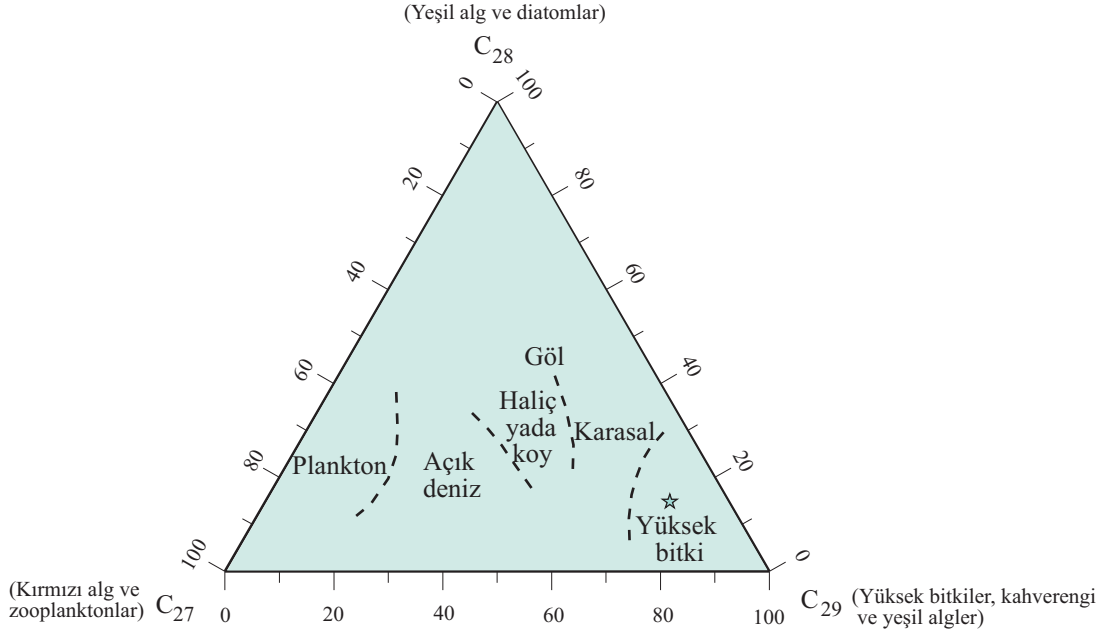
3.3.8.1.2.2.3. Olgunluk

Salıpazarı kömür örneğine ait özütün m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogram verileri kullanılarak organik maddenin olgunlaşma seviyesini belirleyen biyomarker olgunluk parametreleri hesaplanabilmektedir (Tablo 24).

Sahanın m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramından $22S/(22S+22R)$ homohopan indeksi 0.52 olarak bulunmuştur. Bu indeksin 0.50-0.54 olduğu örnekler olgunluk açısından petrol türüm safhasına girebilmektedir (Seifert ve Moldowan, 1986). Kromatogramdan $Ts/(Ts+Tm)$ oranı 0.07 olarak hesaplanmıştır. Moretan/hopan oranının 0.1 gibi düşük bir değerde hesaplanması bu sahaya ait kömürlerin vitrinit yansıması değerinin %0.6'dan yüksek olabileceğini düşündürmektedir (Waples ve Machihara, 1991).

Ancak örneğin Ro değeri ortalama 0.39 olarak hesaplanmıştır.

Salıpazarı sahası kömür örneğinin m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından $20S/(20S+20R)$ steran oranı 0.19, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı ise 0.21 olarak hesaplanmıştır. Steran oranlarının düşük olması organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu göstermektedir.



Şekil 71. Salıpazarı (Bolu-Mengen) kömür örneğine (BMS-2) ait özütün m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramından elde edilen C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steranların % bollukları ve çökme ortamını gösteren steran üçgen diyagramı

Tablo 24. Salıpaazarı kömür örneğine (BMS-2) ait özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

Organik Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri		Biyomarker Olgunluk Parametreleri	
$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi	0.12	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{32})	0.52
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	0.74	Ts/(Ts+Tm)	0.07
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	0.48	Moretan/Hopan Oranı	0.10
Gamaseran/ C_{30} Hopan (Gamaseran İndeksi)	0.02	20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29})	0.19
[(Oleanan/ C_{30} Hopan) x100] (Oleanan İndeksi)	%13.29	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C_{29})	0.21
C_{31}/C_{32} hopan	1.5	Tm/Ts	12.7
C_{30}^*/C_{29} Ts	TE	Tm/ C_{30} hopan	0.5
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tricyclic terpan	0.25		
Steran/Hopan Oranı	0.93		
Diasteran/Steran Oranı	54.55		
C_{27} , C_{28} , C_{29} Steran Bollukları	%11.6, %14, %74.4		
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	%71.43, %18.89, %9.68		

$C_{35}/(C_{31-35})$ Homohopan İndeksi: $C_{31}-C_{35}$ 17 α (H), 21 β (H)-22S+22R= (35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı: $C_{34}-C_{35}$ 17 α (H), 21 β (H)-22S+22R= (35+36)/(33+34) piklerinin yüksekliği(m/z 191)
 C_{29}/C_{30} Hopan Oranı: C_{29} 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopan/ C_{30} 17 α (H), 21 β (H)-hopan (18/23)piklerinin yüksekliği (m/z 191)
 C_{30}^*/C_{29} Ts: C_{30} 17 α (H)-diahopan/ C_{29} Ts 18 α (H)-30-norneohopan= (20/19)piklerinin yüksekliği(m/z 191)
Diasteran/Steran Oranı: C_{27} 13 β (H), 17 α (H)-(20S+20R)diasteran/ C_{27} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-(20S+20R)steran= [(1+2)/(8+11)]x100 piklerinin yüksekliği (m/z 217)
Steran/Hopan Oranı: $C_{27}-C_{29}$ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-steran (20S+20R)/ $C_{29}-C_{30}$ 17 α (H), 21 β (H)hopan, $C_{31}-C_{33}$ 17 α (H), 21 β (H)-(22S+22R)homohopan= (8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21) (m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)p.y.(m/z 191)
22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi: C_{32} 17 α (H), 21 β (H)= 29/(29+30) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
Moretan/Hopan Oranı: C_{30} moretan ve hopan =(24/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
20S/(20S+20R) Steran Oranı: C_{29} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)=18/(18+21)piklerinin yüksekliği (m/z 217)
 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı: C_{29} 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- (20S+20R)/ C_{29} 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)- (20S+20R) (19+20)/(19+20+18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)
TE: Tayin edilemedi

3.3.9. Kömür Sahalarının Organik Jeokimyasal Özellikler Açısından Karşılaştırılması

İnceleme alanındaki kömürler, organik madde miktarı, organik madde tipi, organik madde olgunluğu, n-alkan ve izoalkan içerikleri, kaynak kaya potansiyelleri ve biyomarker verileri ile çökeltme ortamları açısından karşılaştırılmışlardır. Buna göre;

3.3.9.1. Organik Madde Miktarı

Çalışma alanlarını oluşturan Boğaköy, Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu (Amasya), Aspiras (Kastamonu) ve Salıpazarı (Bolu) kömür sahalarında ölçülen % TOK değerleri yüksektir. Ortalama % TOK değerleri bu sahalarda sırasıyla % 35.15, % 49.67, % 68.51, % 35.35, % 46.27 ve % 66.47 olarak tespit edilmiştir. En düşük TOK değeri Armutlu sahası kömürlerinde (% 17.35), en yüksek TOK değeri ise Eskiçeltek sahası kömürlerinde (% 70.05) ölçülmüştür. Ortalama değerler dikkate alındığında ise en düşük ortalama TOK değerine sahip olan saha Boğaköy sahası iken, en yüksek ortalama TOK değerine sahip olan saha ise yine Eskiçeltek sahasıdır (Şekil 72).

Sahalardan seçilen birer örnek üzerinde özütleme analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Tablo 25’te verilmiştir. Bu kömür örneklerinden özütleme yöntemiyle elde edilen bitüm değerleri TOK değerlerine bölünerek Bitüm/TOK oranları hesaplanmıştır. Bu oranlar oldukça düşüktür. Bu değerler içerisinde petrol giriş penceresine en yakın olan saha Salıpazarı sahasıdır. Ancak Salıpazarı sahasının T_{max} (404°C) ve % Ro (0.39) değerlerinin oldukça düşük olması böyle bir sonuca varılmasını engellemektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Düşük yansımali hidrojen zengin vitrinitlerin yaygın olarak Tip I ve Tip II kerojenlerle birlikte bulunduğu belirtilmektedir. Ayrıca anoksik ortamlarda çökeltme ve erken diyajenez boyunca kaynak kayadaki vitrinit oluşumlarının hidrojen zenginleştiğine (Price ve Barker, 1985) ve vitrinitlerin bitüm yada serbest hidrokarbonlar tarafından doyurulduğuna inanılmaktadır (Kalkreuth, 1982). Salıpazarı sahası ortalama 329 mgHC/gTOK gibi oldukça yüksek Hİ değerine sahiptir ve II. Tip kerojen içermektedir.

S_1 değeri bir örnekteki bitüm miktarının ölçümü olmasına rağmen, prosedür farklılıklarından dolayı çözülen-ekstrakt edilebilen bitüme denk gelmemektedir. S_1 , C_1 ’den yaklaşık C_{32} ’ye kadar olan organik bileşikler yansıtır (Tarafa vd., 1983) ve esas olarak sıcaklık tarafından (Rock-Eval’da yaklaşık 400°C) ayrılmaya dayanır. Ekstrakt edilebilir

bitüm ise bir organik çözücü tarafından elde edilebilen organik bileşenlerin ağırlık yüzdesini yansıtır. Bu oran ekstraksiyon metodu, örnek boyutu ve ekstraksiyon zamanına göre değişir. C₁₅'in altındaki bileşenler çözücünün buharlaşması boyunca kaybedilir (Peters, 1986). Bu nedenlerden ötürü özüt (bitüm) değerleri ile Rock-Eval pirolizi ile elde edilen S₁ değerleri arasında eşitlik sağlanamamaktadır.

Tablo 25. Çalışma sahalarına ait, özüt alınan kömür örneklerinin özüt miktarları ve Bitüm/TOK oranları

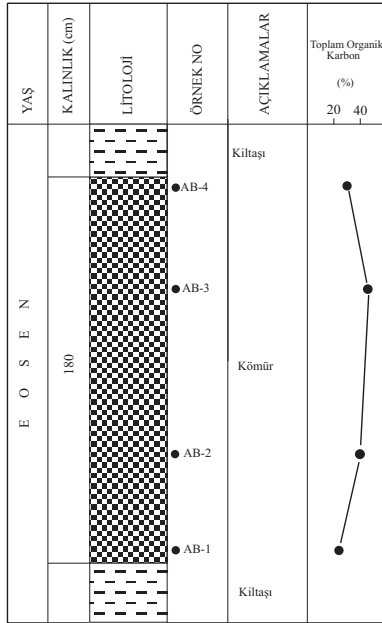
Saha Adı	Örnek No	TOK(ağırlıkça %)	%Toplam Özüt	Bitüm/TOK
A.Boğaköy	AB-2	39.85	0.4	0.01
A.Yeniçeltek	AYÇ-7	47.81	1.6	0.03
A.Eskiçeltek	AEÇ-4	69.82	0.5	0.01
A.Armutlu	AA-4	51.10	0.4	0.01
K.Aspiras	KTA-3	48.59	0.5	0.01
B.Salıpazarı	BMS-2	67.45	4.8	0.07

3.3.9.2. Organik Madde Tipi

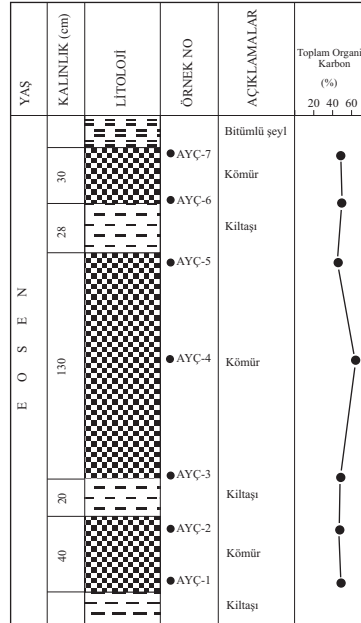
Çalışma konusunu oluşturan Eosen yaşlı kömürlerin organik madde tiplerini belirlemek amacıyla S₂-TOK ve HI-T_{max} kerojen tipi sınıflama diyagramları kullanılarak kömürlerin kerojen tipleri belirlenmiştir. S₂-TOK diyagramında (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Salıpazarı sahalarına ait kömür örneklerinin tümünün, Boğaköy ve Aspiras sahasına ait örneklerden yalnızca birer örneğin Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmüştür (Şekil 73). Armutlu sahasına ait tüm örnekler Tip III kerojen alanında, bir örnek Tip III ve Tip II kerojen sınırında, Boğaköy sahası örneklerinden bir tanesi Tip II, diğerleri ise Tip III kerojen alanında bulunmaktadır.

HI-T_{max} diyagramında da (Mukhopadhyay vd., 1995) S₂-TOK diyagramına benzer şekilde bir kerojen tipi dağılımı gözlenmiştir (Şekil 74). Yeniçeltek(Amasya), Eskiçeltek (Amasya) ve Salıpazarı (Bolu) kömür örneklerinin, lipidlerden ve özellikle de polen tanelerinin parafinli dış kabuklarından ve sporlardan, bakteri topluluklarından oluştuğu ya da bunları içerdikleri bilinen Tip II kerojen alanında yer aldıkları ve HI açısından diğer sahalara kıyasla daha zengin oldukları görülmektedir. Boğaköy (Amasya), Armutlu (Amasya) ve Aspiras (Kastamonu) kömür örneklerinin ise otsu ve odunsu organik maddelerden oluştuğu bilinen ve algal kerojenlerden daha fazla oksijen içeren, selüloz ve

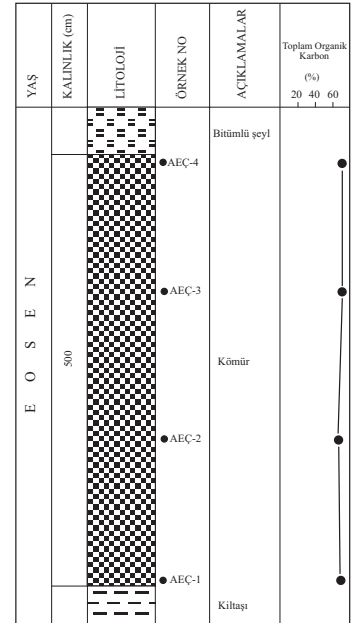
ligninden meydana gelen Tip III kerojen alanında yer aldıkları görülmektedir (Hunt, 1979).



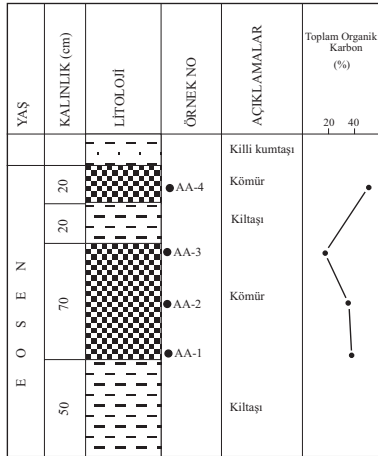
Amasya-Boğaköy



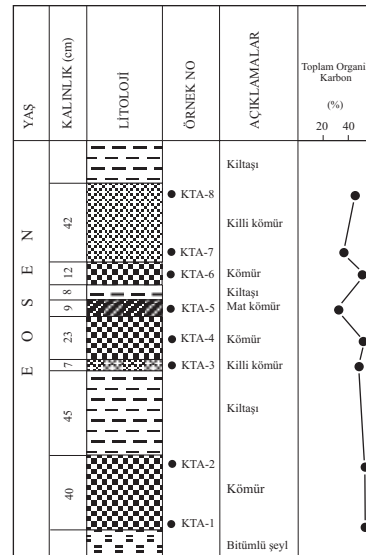
Amasya-Yeniçelttek



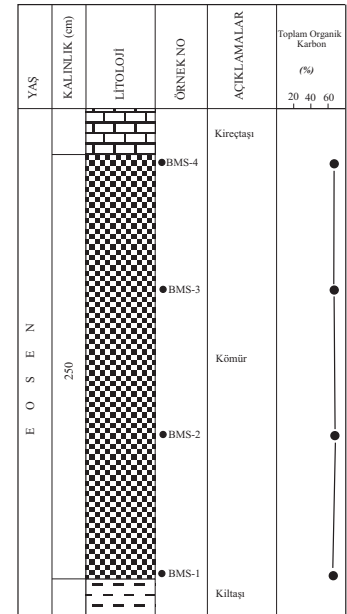
Amasya-Eskiçelttek



Amasya-Armutlu

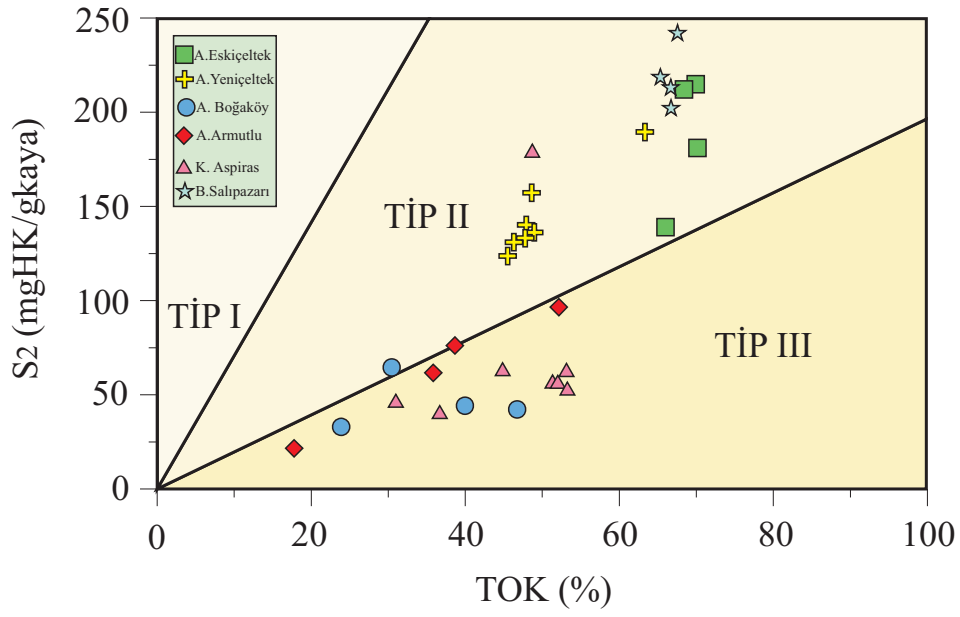


Kastamonu-Aspiras

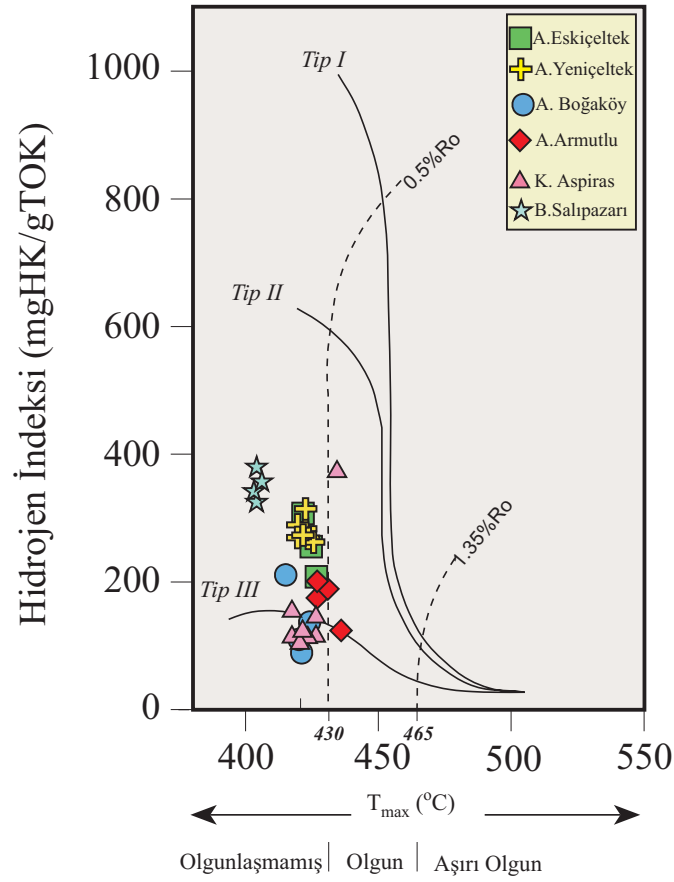


Bolu-Salıpazarı

Şekil 72. Farklı kömür sahalarının katman kesitlerinde derinliğe bağlı TOK değişimleri



Şekil 73. S₂-TOK kerojen sınıflama diyagramında farklı sahalardaki Eosen yaşlı kömür örneklerinin dağılımı



Şekil 74. Hİ-T_{max} kerojen sınıflama diyagramında Eosen yaşlı kömür örneklerinin dağılımı

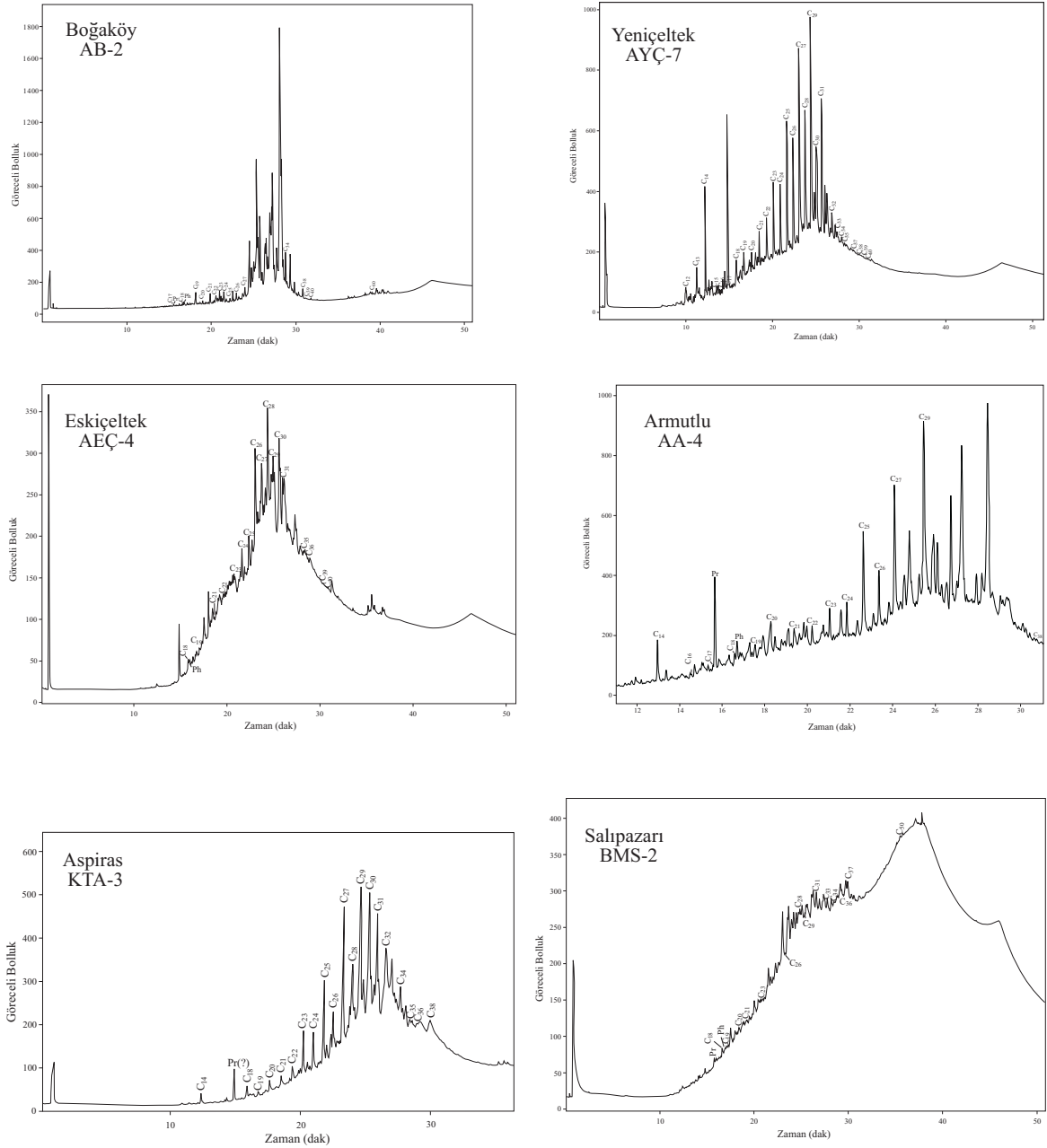
3.3.9.3. n-Alkanlar ve İzoalkanlar

Gaz Kromatografi Analizi sonucu elde edilen gaz kromatogramları karşılaştırıldığında, çeşitli aralıklarda n-alkanların tespit edildiği ve tüm sahalarda karasal organik maddeyi işaret eden yüksek karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu ve az oranda da algal/mikrobiyal katkının olduğu gözlenmiştir. Tüm sahalarda olgunlaşmamış ve biyolojik bozunmaya uğramış organik maddeyi gösteren UCM görülmüştür (Şekil 75). Şekil 76'da çalışma sahalarındaki Eosen yaşlı kömür örneklerinin özütlerinden elde edilen gaz kromatogramlarından hesaplanan n-alkan frekansları görülmektedir.

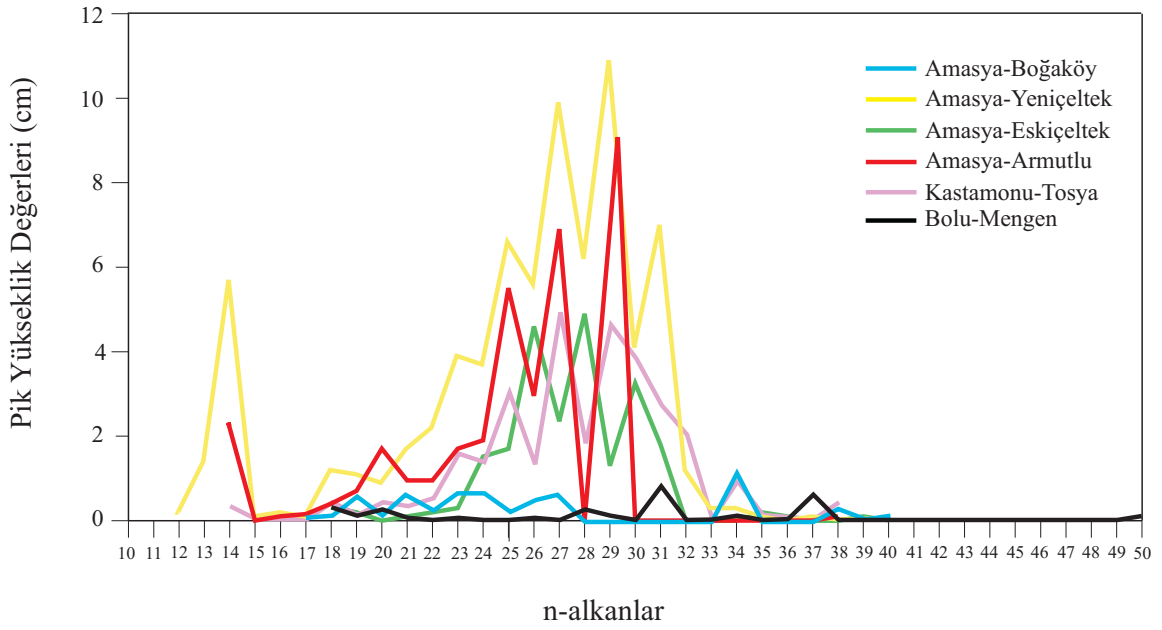
Pr/Ph oranları dikkate alındığında Boğaköy sahasında bu oran 0.5, Armutlu sahasında 5.2, Salıpazarı sahasında ise 30 olarak tespit edilmiştir. Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Aspiras sahalarda Pr/Ph oranı tespit edilememiş olup, Yeniçeltek ve Eskiçeltek sahalarda yalnızca anoksik ortam belirteci olan Ph, Aspiras sahasında da oksik-suboksik ortam belirteci olan Pr tespit edilmiştir. Bu verilere göre; Boğaköy, Yeniçeltek ve Eskiçeltek sahası kömürlerinin anoksik, Armutlu, Salıpazarı ve Aspiras sahası kömürlerinin ise suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceği sonucuna varılabilir. (Didky vd., 1978; Peters ve Moldowan, 1993). Ancak gaz kromatogramlarında tüm sahalarda açıkça görülen biyolojik bozunma ve sahalanın olgunlaşmamış organik madde içeriği de dikkate alınır, izoprenoidlerin bozunmadan dolayı her sahada tespit edilememiş olması nedeniyle Pr/Ph oranları kullanılarak yapılacak olan ortamsal yorumlamanın sağlıklı olmayacağı sonucuna varılmıştır (Volkman ve Maxwell, 1986). Ayrıca bazı sahalarda gaz kromatogramlarından elde edilen ortamsal verilerin, biyolojik ve jeolojik bozunma süreçlerine daha dayanıklı olan biyomarkerların tespit edildiği gaz kromatografi-kütle spektrometri analiz verileriyle çelişmesi de gaz kromatografi verilerinin ortamsal yorumlamada kullanılmasını sınırlandırmıştır.

Boğaköy, Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalalarına ait gaz kromatogramlarından elde edilen n-alkanlardan hesaplanan karbon tercih indeksi (CPI, CPI*) değerleri C₂₄-C₃₄ n-alkan aralığında (CPI) sırasıyla 0.8, 1.8, 0.5, 3.38, 1.5 ve 2.7, C₂₂-C₃₀ n-alkan aralığında hesaplanan (CPI*) sırasıyla 1.5, 1.7, 0.4, 2.65, 2.1 ve 0.5 olarak bulunmuştur. Tek karbon numaralı n-alkanların çift karbon numaralı n-alkanlara baskınlığı (OEP, OEP*) değerleri C₂₁-C₂₅ aralığında (OEP) sırasıyla 1.4, 1.3, 0.5, 1.5, 1.7 olarak hesaplanmış olup Salıpazarı sahası için bu değer hesaplanamamıştır. C₂₅-C₂₉ aralığında hesaplanan OEP* değeri sırasıyla 2.3, 1.6, 0.5, 4, 3 ve 0.1 olarak bulunmuştur.

Karbon tercih indeksi ve tek-çift baskınlığı değerlerinin tümünün farklı sahalarda 1'den küçük yada büyük değerler vermesi çalışma alanlarındaki kömürlerin olgunlaşmamış organik madde içerdiklerini işaret etmektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 75. Boğaköy, Yeniçelték, Eskiçelték, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömür örneklerine ait özütlerden elde edilen gaz kromatogramları



Şekil 76. Çalışma sahalarındaki Eosen yaşlı kömür örneklerinin özütlerinden elde edilen gaz kromatogramlarından hesaplanan n-alkan frekansları

3.3.9.4. Biyomarkerlar

Gaz kromatografi kütle spektrometri analizleri sonucu elde edilen m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramlarında kaydedilen triterpan ve steran (Şekil 77, 79) dağılımları kullanılarak farklı sahalardaki Eosen yaşlı kömürler benzer ve farklı yönleri açısından karşılaştırılmışlardır.

3.3.9.4.1. m/z 191 Triterpanlar

Boğaköy sahasına ait özütten elde edilen m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında hiçbir pik tanımlanamamıştır. Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarda kaydedilen homohopan dağılımlarına göre tüm sahalarda C₃₁ homohopan baskın homohopanı oluşturmaktadır. C₃₁ homohopanın baskın olarak bulunması suboksik bir ortamı işaret etmektedir (Hunt, 1995). Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu ve Aspiras sahalarda C₃₄ ve C₃₅ homohopanlar tespit edilememiştir. Bu homohopanlar yalnızca Salıpazarı sahasına ait kromatogramda tayin edilebilmiştir. Salıpazarı sahasına ait C₃₅/C₃₄ homohopan oranının 0.74 olarak hesaplanması yine suboksik bir ortamı karakterize etmektedir (Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1993).

C_{29}/C_{30} hopan oranları Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarında sırasıyla 0.59, 0.51, 0.64, 0.65 ve 0.48 olarak hesaplanmıştır. Karbonatlılığı yansıtan C_{29}/C_{30} oranının 1'den düşük olması kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras sahalarında gamaseran tespit edilemediği için gamaseran indeksi hesaplanamamıştır. Gamaseran yalnızca Salıpazarı sahasında tayin edilebilmiştir. Sahaya ait gamaseran indeksi değeri 0.02 olarak hesaplanmıştır. Bu oranın düşük olması hafif tuzluluğu yansıtmaktadır.

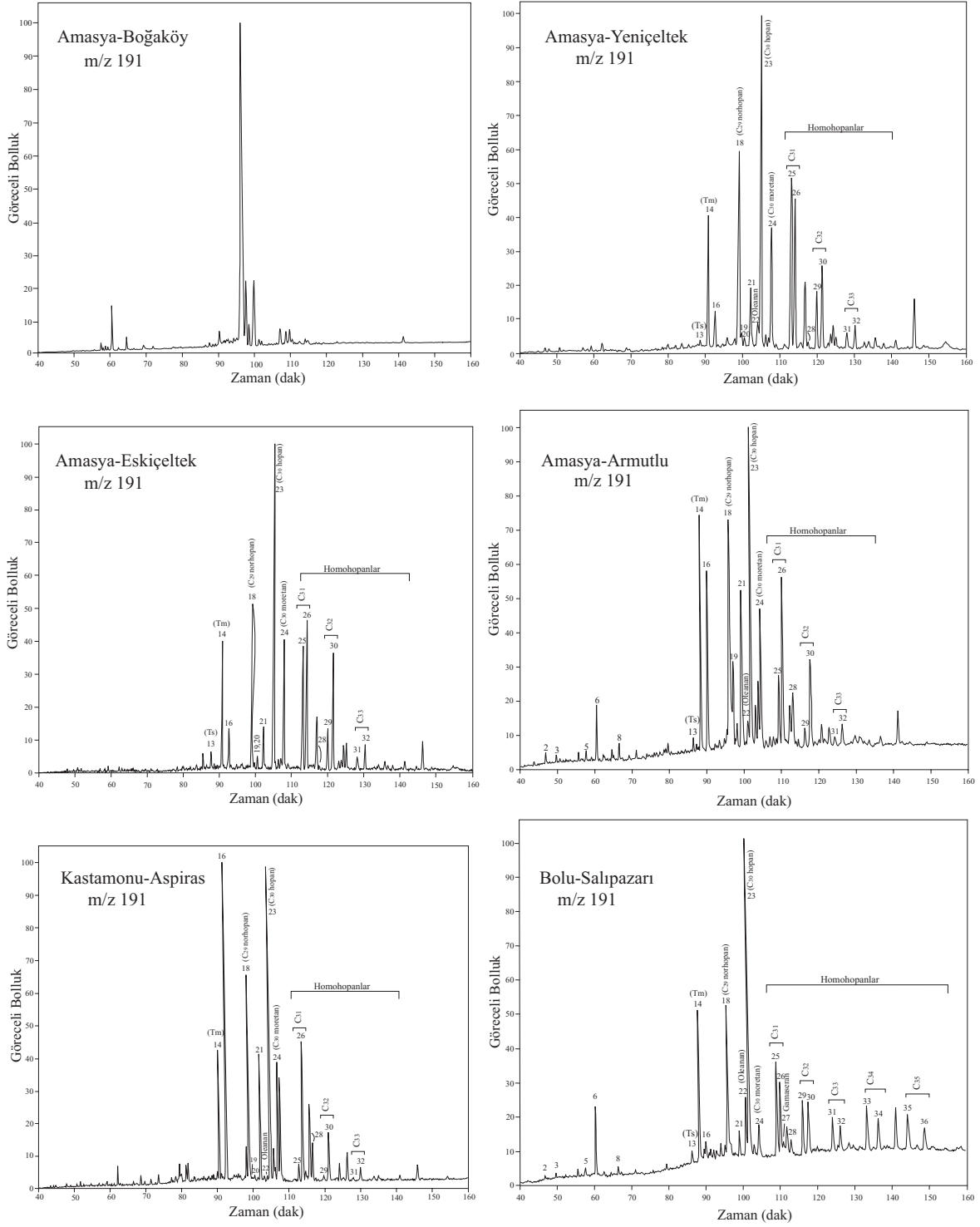
Oleanan İndeksi oleanan kaydedildiği Yeniçeltek, Armutlu, Aspiras ve Bolu sahalarında sırasıyla %5, %6.2, %1.2 ve %13.29 olarak hesaplanmıştır. Oleananın bulunması karasal organik madde girdisini ve bu sahalardaki kömürlerin Kretase ya da daha erken bir dönemde çökelmiş olduğunu göstermektedir. Oleananın tespit edilemediği sahalar için karasal organik madde girdisinin olmadığı söylenemediği gibi, oleananın kromatogramda kaydedilmemiş olması yaş için bir kriter olarak kullanılamaz (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

Denizel yada denizden etkilenmiş ortamlarda yüksek pikler veren C_{30} trisiklik terpan yalnızca Armutlu (Amasya) ve Aspiras (Kastamonu) sahalarında yüksek pik değerleri göstermiştir. Yeniçeltek (Amasya), Eskiçeltek (Amasya) ve Salıpazarı (Bolu) sahalarında ise mevcut olmakla birlikte oldukça düşük pik değerleri vermiştir.

C_{30}^* -diahopan Yeniçeltek, Eskiçeltek, Kastamonu sahalarına ait m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramlarında tespit edilmiştir. Bu biyomarkerın bulunması bakteriyel girdisi olan, kil içeren sedimanların bulunduğu oksik veya yarı oksik depolanma şartlarını göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993). C_{30}^* -diahopanın tespit edildiği Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Kastamonu sahalarında $C_{30}^*/C_{29}Ts$ oranları sırasıyla 0.8, 3.25 ve 4 olarak hesaplanmıştır. Yeniçeltek sahasındaki düşük oran düşük ısısal olgunluktan kaynaklanmaktadır (Moldowan vd., 1991b).

Çalışma sahalarının tümünde anoksisite markerı olan 17 α (H)-28,30-bisnorhopanın tespit edilememiş olması Eosen yaşlı kömürlerin denizel olmayan oksik ya da suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceğini işaret etmektedir (Katz ve Elrod, 1983).

Steran/hopan oranları Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarında sırasıyla 0.85, 0.87, 0.54, 0.42, 0.93 olarak hesaplanmıştır. Bu oranların birden küçük olması karasal ve/veya mikrobiyal organik maddeyi işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984).

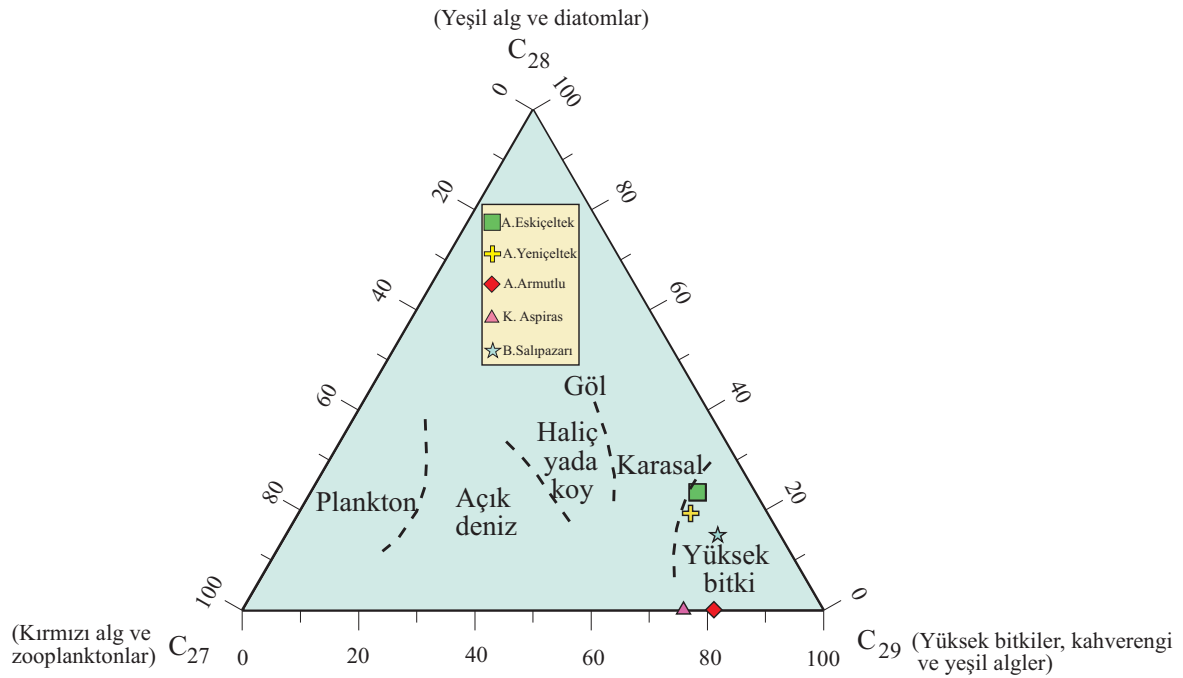


Şekil 77. Boğaköy, Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömür örneklerinden elde edilen özütlerine ait m/z 191 kütle piklerini veren GC kromatogramları

3.3.9.4.2. m/z 217 Steranlar

Boğaköy sahasına ait m/z 217 kütle pikini veren GC kromatogramında yalnızca C₂₇ 13β(H), 17α(H)-Diasteran (20S) ve (20R) tanımlanmıştır.

Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarında steran dağılımlarına bakıldığında baskın steranı C₂₉'un oluşturduğu görülmektedir. C₂₉'un baskın steran olması karasal organik madde girdisini göstermektedir. C₂₇-C₂₈-C₂₉ steran üçgen diyagramında (Huang ve Meinschein, 1979; Hunt, 1995) bu sahalara ait örneklerin yüksek bitki ve kahverengi ve yeşil alg alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 78). Armutlu ve Aspiras sahalarında C₂₈ steran tespit edilememiştir. Denizel ortam belirteci olan C₃₀ steran yalnızca Armutlu sahasında tespit edilebilmiştir.



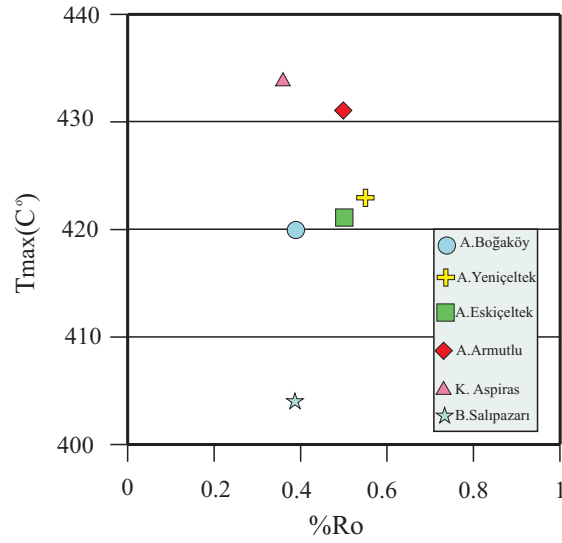
Şekil 78. Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömür örneklerinden elde edilen özütleri ait m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramlarından elde edilen C₂₇, C₂₈, C₂₉ steranların bollukları ve çökeltme ortamlarını gösteren üçgen diyagram

Aspiras sahasında ise diğer sahalardan farklı olarak iso steranların normal steranlara göre daha fazla olduğu ve yeniden düzenlenmiş steranların ise çok az bir % 'yi teşkil ettiği görülmektedir. Diasteran/steran oranları Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu ve Salıpazarı sahalalarında sırasıyla 28.57, 62.5, 168.75, 54.55 olarak hesaplanmıştır. Bu oran Aspiras sahasında tayin edilememiştir. Diasteran/steran oranlarının oldukça yüksek olması kil içeriğini (Mello vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993) ve biyolojik bozunmayı (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993) işaret etmektedir.

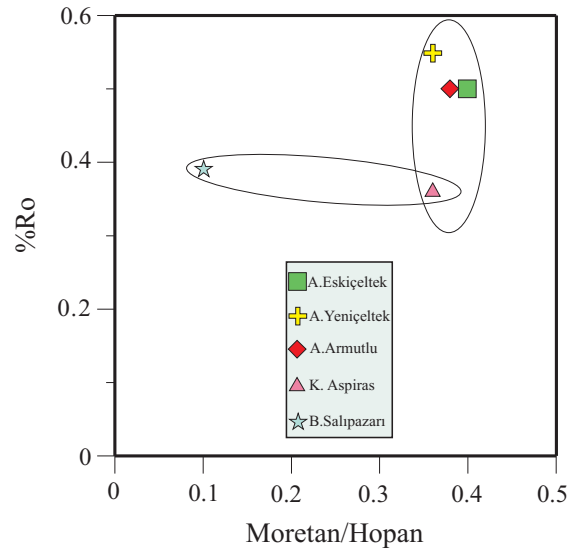
3.3.9.5. Organik Madde Olgunluğu

Piroliz analizinden elde edilen verilerle yapılan olgunluk sınıflamasında T_{max} değerleri kullanılmıştır. Boğaköy, Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömür sahalardan alınan örneklerden yapılan piroliz analizleri sonucu T_{max} değerleri sırasıyla 415-424°C, 420-424°C, 421-426°C, 427-436°C, 417-434°C ve 403-406°C aralıklarında değişmektedir. Ortalama T_{max} değerleri ise sırasıyla 420°C, 423°C, 423°C, 430°C, 423°C ve 404°C olarak hesaplanmıştır. T_{max} değerlerine göre yapılan olgunluk sınıflamasında genel olarak tüm sahalardaki kömürlerin olgunlaşmamış olduğu, Armutlu ve Aspiras sahalalarına ait AA-4 ve KTA-3 nolu örneklerin ise erken olgun safhada olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 74). Farklı sahalara ait AB-2, AYÇ-7, AEÇ-4, AA-4, KTA-3 ve BMS-2 numaralı örnekler üzerinde uygulanan %Ro (rastgele vitrinit yansıması ölçümleri) değerlerine karşı T_{max} değerlerinin çizildiği diyagramda da aynı sonuçlara varılmıştır. Ayrıca Salıpazarı sahasına ait örneğin oldukça düşük T_{max} (404°C) ve % Ro (0.39) değerine sahip olduğu ve diğer sahalardan farklı bir alanda yer aldığı görülmektedir (Şekil 80).

Çalışma sahalarındaki kömürlerin ortalama Üretim İndeksi değerleri dikkate alınacak olursa, Boğaköy, Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalalarında bu değerlerin sırasıyla, 0.06, 0.03, 0.015, 0.01, 0.02 ve 0.08 şeklinde oldukça düşük olarak hesaplandığı görülmektedir. Üretim indeksi değerlerinin tüm sahalarda 0.1'den düşük olması kömür örneklerinin olgunlaşmamış düzeyde olduğu görüşünü desteklemektedir (Merril, 1991).



Şekil 80. Farklı sahalardan seçilen AB-2, AYÇ-7, AEÇ-4, AA-4, KTA-3 ve BMS-2 numaralı kömür örneklerine ait T_{max} - Ro diyagramı



Şekil 81. Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarna ait kömür örneklerinin vitrinit yansıması (%Ro)-moretan/hopan diyagramı

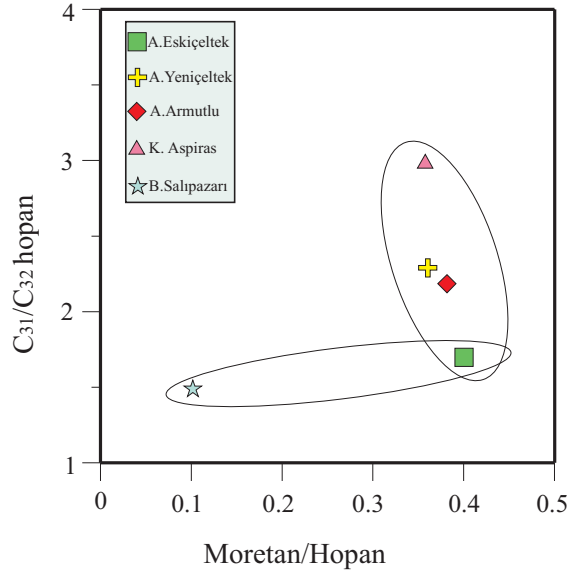
Kömür sahalarna ait özütler kullanılarak ölçülen, m/z 191 ve m/z 217 kütle piklerini veren GC kromatogramlarından yararlanılarak organik madde olgunluğunu belirleyen biyomarker parametreleri hesaplanmıştır. 22S/(22S+22R) homohopan indeksleri, Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarnında sırasıyla 0.41, 0.12, 0.17, 0.07 ve 0.52 şeklinde düşük değerler vermiştir. Homohopan indeksi için

denge değeri 0.57-0.62'dir (Seifert ve Moldowan, 1986). Homohopan indekslerinin düşük olması denge değerine ulaşılmadığını ve organik maddenin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir (Seifert ve Moldowan, 1981). $Ts/(Ts+Tm)$ oranları da tüm sahalarda düşük olup, Aspiras sahasında tespit edilememiştir. Bu oranın düşük olması yine olgunlaşmamış organik maddeyi işaret etmektedir. Moretan/hopan oranı Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu ve Aspiras sahalalarında 0.36, 0.40, 0.38 ve 0.36 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler dikkate alındığında moretan/hopan oranının 0.15'ten yüksek olması organik maddenin olgunlaşmamış olduğunu ve R_o değerinin % 0.6'dan düşük olduğunu göstermektedir (Waples ve Machihara, 1991). Bu sahalara ait R_o değerleri sırasıyla 0.55, 0.50, 0.50 ve 0.36 olarak ölçülmüştür. Salıpazarı sahasında moretan/hopan oranı 0.10 olarak hesaplanmıştır. Ancak bu sahaya ait R_o değeri 0.6'nın oldukça altında, 0.39 olarak ölçülmüştür. R_o değerine karşı moretan/hopan oranının çizildiği grafikte Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu ve Aspiras sahalalarının moretan/hopan içeriği açısından birbirine yakın değerler verdiği fakat, Salıpazarı sahasının ise bu sahalardan farklı olduğu görülmüştür. % R_o değerleri açısından Salıpazarı ve Aspiras sahalaları yakın değerler verirken, Yeniçeltek-Eskiçeltek-Armutlu sahalalarının da gruplaşma gösterdiği görülmüştür (Şekil 81).

Kömürler için tipik olarak yüksek olması beklenen C_{31}/C_{32} hopan ve moretan/hopan oranlarının kömür sahalarındaki dağılımını görmek amacıyla C_{31}/C_{32} hopan-moretan/hopan diyagramı çizilmiştir (Şekil 82). Bu diyagrama bakıldığında Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu ve Aspiras sahalalarının moretan/hopan değerleri açısından benzerlik gösterdiği, Salıpazarı (Bolu) kömür örneğinin bu sahalardan farklı olduğu gözlenmiştir. C_{31}/C_{32} hopan oranı açısından bakıldığında ise Eskiçeltek ve Salıpazarı kömürlerinin benzer olduğu görülmektedir.

Farklı sahalarda yer alan kömür örneklerinin $20S/(20S+20R)$ steran oranları Yeniçeltek sahası için 0.15, Eskiçeltek sahası için 0.11, Salıpazarı sahası için ise 0.19 olarak ölçülmüş olup, bu oran Armutlu ve Aspiras sahalalarında tespit edilememiştir. $20S/(20S+20R)$ steran oranlarının tespit edildiği sahalarda oldukça düşük olduğu ve denge değeri olan 0.52-0.55 aralığına ulaşamadığı görülmektedir (Mackenzie vd., 1980; Seifert ve Moldowan, 1981-1986; Spiro, 1984; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993). $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranları tüm sahalarda tespit edilmiştir. Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalalarında bu oranlar sırasıyla 0.24, 0.26, 0.17, 0.32 ve 0.21 olarak hesaplanmıştır. $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranları için denge değeri 0.7 olarak belirlenmiştir (Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Bu denge değerine hiçbir sahada

ulaşılamamıştır. $20S/(20S+20R)$ ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranları dikkate alındığında çalışma konusunu oluşturan kömürlerin içerdiği organik maddenin olgunlaşmadığı görülmektedir.



Şekil 82. Farklı sahalarda yer alan kömür örneklerine ait C_{31}/C_{32} hopan –moretan/hopan diyagramı

3.3.9.6. Kaynak Kaya Potansiyeli

Boğaköy, Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı kömürlerinin Potansiyel Ürün değerleri sırasıyla 35.62-68.64 mgHK/gkaya, 126.68-194.66 mgHK/gkaya, 140.73-218.49 mgHK/gkaya, 22.17-97.68 mgHK/gkaya, 41.14-181.26 mgHK/gkaya ve 218.4-265.72 mgHK/gkaya aralıklarında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değerleri ise sırasıyla 49.01 mgHK/gkaya, 148.36 mgHK/gkaya, 189.60 mgHK/gkaya, 64.82 mgHK/gkaya, 70.55 mgHK/gkaya ve 238.22 mgHK/gkaya olarak tespit edilmiştir. En yüksek Potansiyel Ürün değerine sahip olan saha Salıpazarı (Bolu-Mengen) sahasıdır. Onu takip eden sahalarda Eskiçelttek (Suluova-Amasya), Yeniçelttek (Suluova-Amasya), Aspiras (Tosya-Kastamonu), Armutlu (Suluova-Amasya) ve Boğaköy (Amasya) sahalarıdır.

Tüm sahalarda Potansiyel Ürün değerleri yüksek olup Hidrojen İndeksi ve Kerojen Tipleri de dikkate alındığında, Salıpazarı sahasının ortalama 329 mgHK/gTOK Hİ ve Tip II kerojen içeriği, Yeniçelttek sahasının ortalama 290 mgHK/gTOK Hİ ve Tip II kerojen

içeriği, Eskiçeltek sahasının ortalama 272 mgHK/gTOK Hİ ve Tip II kerojen içeriği ile yeterli gömölme ve ısınmaya maruz kaldıklarında petrol türetebilecek hidrokarbon potansiyeline sahip oldukları söylenebilir. Boğaköy sahasının ortalama 138 mgHK/gTOK Hİ ve çoğunlukla Tip III kerojen içermesi, Armutlu sahasının 172 mgHK/gTOK Hİ ve yine çoğunlukla Tip III kerojen içermesi ve Aspiras sahasının da 149 mgHK/gTOK Hİ ve daha çok Tip III kerojen içermesi nedeniyle yalnızca gaz türetebilecek hidrokarbon potansiyeline sahip oldukları düşünölmektedir.

4. TARTIŞMA

Bu çalışmanın konusunu oluşturan kömürler, Kuzey Anadolu'da Boğaköy (Amasya), Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu (Amasya-Suluova), Aspiras (Kastamonu-Tosya) ve Salıpazarı (Bolu-Mengen) sahalarında Eosen yaşlı birimler içerisinde bulunmaktadır.

Farklı sahalardan alınan kömür örneklerinden her sahaya ait ikişer örnek seçilerek bunlar üzerinde kaba kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Havada kuru bazda gerçekleştirilen bu analizler neticesinde sahalar arasında % nem içeriği açısından önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Ortalama uçucu madde miktarı Armutlu sahasında % 27.00 ile en düşük, Salıpazarı sahasında ise % 51.62 ile en yüksek değerini vermiştir. Sahalar arasında % kül ve üst ısıl değerler açısından önemli farklılıklar gözlenmiştir. % Kül değerlerinin yüksek ölçüldüğü sahalarda kalori değerlerinin düşük olduğu, kül değerlerinin düşük olduğu sahalarda ise kalori değerlerinin yüksek olduğu, kalori değerleri ile kül oranları arasında negatif bir ilişki bulunduğu tespit edilmiştir. En yüksek kül değerine (ortalama % 51.44) sahip olan Boğaköy (Amasya) sahasında ortalama üst ısıl değer 2532 kkal/kg, en düşük kül değerine (ortalama % 33.7) sahip olan Salıpazarı (Bolu) sahasında üst ısıl değer 7250 kkal/kg olarak ölçülmüştür. Sahalar arasındaki ortalama toplam % kükürt değerleri karşılaştırıldığında birbirinden oldukça farklı ve genellikle yüksek değerler görülmektedir. Toplam kükürt değerleri Yeniçelttek (%1.89), Eskiçelttek (% 1.01) ve Armutlu (% 1.55) sahalarında birbirine yakın değerlerde ölçülmüştür. Boğaköy (% 4.79), Aspiras (% 6.29) ve Salıpazarı (% 13.82) sahalarında ise oldukça yüksek değerlerde ölçülmüştür.

Çalışma alanlarındaki Eosen yaşlı kömürlerin TOK değerlerinin % 17.35-% 70.05 aralığında değişen değerler verdiği görülmüştür. En düşük ortalama TOK değerine sahip olan saha Boğaköy sahası, en yüksek ortalama TOK değerine sahip olan saha ise Eskiçelttek sahasıdır. Kömürlerde TOK değerlerinin yüksek olması beklenen bir sonuçtur. Kömür sahalarından seçilen örneklere uygulanan özütleme analizlerinden elde edilen toplam özüt değerleri TOK değerlerine bölünerek bitüm/TOK oranları hesaplanmış ve bu değerlerin oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. En yüksek özüt değeri % 4.8 ile Salıpazarı sahasına aittir. Salıpazarı sahasının bitüm/TOK oranı 0.07 olarak hesaplanmıştır.

Organik madde tipi bakımından Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Salıpazarı sahaları benzer olup bu sahalara ait tüm örnekler Tip II kerojen alanında yer almaktadır. Armutlu sahasına ait örnekler Tip III kerojen alanında, yalnızca bir örnek Tip II-Tip III kerojen sınırında yer alırken, Boğaköy ve Aspiras sahalarına ait örneklerden birer örneğin Tip II, diğer tüm örneklerin Tip III alanında yer aldığı görülmüştür.

Piroliz analizi sonuçlarına göre yapılan olgunluk sınıflamasında T_{max} değerleri dikkate alındığında çalışma konusunu oluşturan Eosen yaşlı kömürlerin olgunlaşmamış olduğu, Armutlu ve Aspiras sahalarına ait birer örneğin ise erken olgun safhada olduğu tespit edilmiştir. Ortalama T_{max} değerleri açısından Boğaköy (420°C), Yeniçeltek (423°C), Eskiçeltek (423°C), Armutlu (430°C) ve Aspiras (423°C) sahaları benzerdir. Salıpazarı sahası oldukça düşük T_{max} (404°C) değeri ile bu sahalardan ayrılmaktadır.

Vitrinit yansıması ölçümleri kullanılarak yapılan olgunluk sınıflamasında GC ve GC-MS analizleri için kullanılan aynı numaralı örnekler seçilmiştir. Bu analizler neticesinde 50 noktada ölçülen rastgele vitrinit yansıması değerlerinin aritmetik ortalaması alınarak hesaplanan %Ro değerlerine göre Yeniçeltek (0.55), Eskiçeltek (0.50) ve Armutlu (0.50) kömürleri benzer yansıma değerlerine sahip iken, Boğaköy (0.39), Aspiras (0.36) ve Salıpazarı (0.39) sahaları da kendi aralarında benzerlik göstermektedirler. Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Armutlu sahalarına ait örneklerin derinlikleri dikkate alındığında vitrinit yansıma değerlerinin yüksek olduğu ve yüksek vitrinit yansıması değerlerinin volkanizma etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yansıma değerleri kullanılarak yapılan kömürleşme derecesini saptamaya yönelik yapılan ASTM sınıflamasında Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Armutlu kömürlerinin Alt-bitümlü A yada yüksek uçucu bitümlü C aşamasında oldukları, Boğaköy ve Salıpazarı sahası kömürlerinin Alt-bitümlü C, buna karşın Aspiras sahası kömürlerinin ise linyit aşamasında oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca %Ro değerlerine göre tüm sahalar olgunlaşmamış olup, yalnızca Yeniçeltek sahasına ait örnek erken olgun organik madde içeriğine sahiptir. Genel olarak tüm sahalar diyajenez aşamasındadırlar (Tissot ve Welte, 1984). GC ve GC-MS analizlerinden kullanılarak hesaplanan olgunluk parametreleri de bu görüşü desteklemektedir.

Çalışma konusunu oluşturan Eosen yaşlı kömürlerin kaynak kaya potansiyellerini tespit etmeye yönelik yapılan potansiyel ürün hesaplamalarında ortalama potansiyel ürün değerleri Boğaköy, Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarında sırasıyla 49.01, 148.36, 189.60, 64.82, 70.55 ve 238.22 mgHK/gkaya olarak hesaplanmıştır. Tüm sahalarda potansiyel ürün değerleri yüksektir. Fakat Yeniçeltek,

Eskiçeltek ve Salıpazarı sahalarının potansiyel ürün değerlerinin yüksek olmasının yanı sıra Tip II kerojen de içermeleri nedeniyle yeterli gömülme ve ısınmaya maruz kaldıklarında petrol türetebilecek hidrokarbon potansiyeline sahip oldukları söylenebilir. Boğaköy, Armutlu ve Aspiras sahalarının genellikle Tip III kerojen içermeleri nedeniyle yalnızca gaz türetebilecekleri sonucuna varılmıştır.

Gaz Kromatografi analizleri sonucu elde edilen gaz kromatogramlarında çeşitli aralıklarda n-alkanlar tespit edilmiş ve karasal organik maddenin baskın olduğunu gösteren yüksek karbon numaralı n-alkanların yoğun olarak bulunduğu ve az miktarda da algal/mikrobiyal katkının olduğu görülmüştür. Tüm sahalarda biyolojik bozunmaya direnen bileşiklerden ve olgunlaşmamış organik maddeden oluşan yüksek UCM gözlenmiştir. Gaz kromatogramlarından Pr ve Ph'nin tespit edilebildiği sahalarda hesaplanan Pr/Ph oranlarına ve bu izoprenoidlerin bulunup bulunmamasına göre yapılan ortamsal yorumlamada Boğaköy, Yeniçeltek ve Eskiçeltek sahalarına ait kömürlerin anoksik, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarına ait kömürlerin ise suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceği düşünülmektedir. Fakat biyolojik bozunma ve olgunlaşmamış organik madde içeriğine sahip örneklerde Pr/Ph ve izoprenoid/n-alkan oranının tek başına ortamsal yorumlamada kullanılmasının doğru olmayacağı görüşüne dayanılarak, GC-MS analizinden elde edilen biyomarker verilerinin kullanılmasının daha sağlıklı olacağına karar verilmiştir. Gaz kromatogramlarından hesaplanan karbon tercih indeksi (CPI, CPI*) ve tek-çift baskınlığı (OEP, OEP*) değerlerinin hesaplandıkları aralıklarda 1'den büyük yada küçük değerler vermesi çalışma sahalarındaki Eosen yaşlı kömürlerin olgunlaşmamış olduğunu birkez daha kanıtlamaktadır.

Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri analizlerinde Boğaköy sahasına ait örneğin m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramında hiçbir pik tanımlanamamış, m/z 217 steran kütle pikini veren GC kromatogramında yalnızca C₂₇-steran (20S, 20R) tanımlanabilmiştir. Diğer sahalarda için GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre; m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramlarında kaydedilen C₃₁ homohopanin baskın homohopani oluşturması Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarındaki kömürlerin suboksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. C₂₉/C₃₀ hopan oranlarının tüm sahalarda 1'den düşük hesaplanması kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir. Tuzluluğu yansıtan Gamaseran yalnızca Salıpazarı sahasında tayin edilmiştir. Salıpazarı sahası için hesaplanan gamaseran indeksinin (0.02) düşük olması ortamın hafif tuzluluğa sahip olduğunu göstermektedir. Karasal organik madde girdisini yansıtan

Oleanan Yeniçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarında tespit edilmiştir. Oleananın tespit edilemediği sahalar için karasal organik madde girdisi olmadığı söylenemez. Çünkü bu sahalarda tespit edilen diğer biyomarkerlar karasal organik madde girdisini işaret etmektedir. Denizel yada denizle irtibatlı ortamlarda yüksek değerler veren C₃₀ trisiklik terpanın yalnızca Armutlu ve Aspiras sahalarında yüksek değerler vermesi bu sahalarla ait kömürlerin denizle irtibatlı paralik ortamlarda çökelmiş olabileceği fikrini desteklemektedir. Diğer sahalarda bu biyomarker tespit edilmiş olmasına rağmen oldukça düşük pikler vermiştir. Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Aspiras sahalarına ait m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramlarında bakteriyel girdisi olan, kil içeren sedimanların bulunduğu oksik veya yarı oksik çökeltme şartlarını gösteren C₃₀*-diahopan tayin edilmiştir. Steran/hopan oranlarının 1'den küçük değerler vermesi Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahaları için karasal ve/veya mikrobiyal organik maddenin hakim olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca çalışma sahalarının tümünde anoksisite markeri olan 17 α (H)-28,30-bisnorhopanın tespit edilememiş olması bu kömürlerin denizel olmayan oksik ya da suboksik bir ortamda çökelmiş olabileceğini işaret etmektedir.

m/z 217 steran dağılımları dikkate alındığında karasal organik madde girdisini işaret eden C₂₉ steranın tüm sahalarda baskın steranı oluşturduğu görülmüştür. Steran üçgen diyagramında tüm sahalarda yüksek bitki ve kahverengi ve yeşil alg alanında yer almaktadırlar. Armutlu ve Aspiras sahalarında C₂₈ steran tespit edilememiştir. C₃₀ steran yalnızca Armutlu sahasında tespit edilmiş olup, denizel ortamı işaret etmektedir. Diasteran/steran oranları tüm sahalarda oldukça yüksektir. Bu oranın yüksek olması kil içeriğini ve biyolojik bozunmayı işaret etmektedir. Yalnızca Aspiras sahasında bu oran tespit edilememiştir.

Biyomarker verileri kullanılarak yapılan organik madde olgunluğunu saptamaya yönelik çalışmalarda m/z 191 kütle pikini veren GC kromatogramlarından 22S/(22S+22R) homohopan indeksleri hesaplanmış ve tüm sahalarda denge değeri olan 0.57-0.62 aralığına ulaşılamamıştır. Bu durum inceleme alanındaki kömürlerin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir. Ts/(Ts+Tm) oranları tespit edilebildiği Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu ve Salıpazarında düşük değerler vermiştir. Bu oranın düşük olması düşük olgunluktan kaynaklanmaktadır. Moretan/hopan oranları Salıpazarı sahası (0.10) dışındaki tüm sahalarda 0.15'ten yüksek değerler vermiştir. Bu da yine düşük olgunluktan kaynaklanmaktadır. Salıpazarı örneğinin Ro değerine bakıldığında 0.39 gibi düşük değerde ölçülmesi bu saha kömürlerinin de olgunlaşmamış olduğunu gösterir. m/z 217 kütle pikini

veren GC kromatogramından elde edilen verilerle $20S/(20S+20R)$ steran oranları hesaplanmıştır. Bu oranın, Yeniçelttek, Eskiçelttek ve Salıpazarı sahalarında 0.52-0.55 olan denge değerine ulaşamadığı ve oldukça düşük değerler verdiği tespit edilmiştir. Armutlu ve Aspiras sahalarında bu oran tespit edilememiştir. $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranları tüm sahalarda hesaplanmış ve denge değeri olan 0.7'ye ulaşamamıştır. $20S/(20S+20R)$ ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ oranları da çalışma konusunu oluşturan Eosen yaşlı kömürlerin olgunlaşmamış organik madde içeriğine sahip olduklarını göstermektedir.

Bu çalışmada önceki çalışmalardan elde edilen bulgular da göz önünde bulundurularak, arazi gözlemleri, kimyasal analizler, organik jeokimyasal analizler ve biyomarker verilerinden elde edilen bilgiler ışığında kömürlerin çökeltme ortamları belirlenmeye çalışılmış ve şu sonuçlara varılmıştır.

Boğaköy sahasına ait kömürlerin GC-MS analizinden biyomarker verileri elde edilemediği için çökeltme ortamı ile ilgili yorumlamalarda diğer analizler ve literatür verileri kullanılmıştır. Buna göre katman kesitinde arakesmesiz orta kalınlıkta kömür katmanı tespit edilmiş, ancak kimyasal analizlerde bol kül içeriğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca sahanın ortalama % S değeri de oldukça yüksektir. GC analiz verileri anoksik çökeltme ortamını işaret etmektedir. Geçmişte yapılan çalışmalarda kömürler ile birlikte bulunan birimlerin denizel fosil içeriklerinin olduğu ve sık denizel birimlerle ardışıklı olarak karasal çökellerin de bulunduğu tespit edilmiştir (Öz ve Göçmen, 1988). Tüm bu verilerden yararlanılarak saha kömürlerinin anoksik paralik, deniz etkisinden korunmuş bataklıklarda çökelmiş olabileceği düşünülmektedir.

Yeniçelttek (Amasya) ve Eskiçelttek (Amasya) kömürlerinin katman kesitinde gerek kömür katmanlarının kalınlığı ve gerekse fazla kil arakesmelerinin bulunmaması, gölsel algler ve baskın olarak karasal organik maddeyi işaret eden biyomarkerları içermesi, buna karşın denizel ve denizden etkilenmiş (paralik) ortamlardaki organik maddelerin içerdiği biyomarkerları içermemesi, suboksik ortamları karakterize eden biyomarker verilerine sahip olması nedeniyle suboksik göl yada gölsel bataklıklarda çökeldikleri sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar literatür verilerinin bir çoğu ile (Karayığit vd., 1997; Yalçın vd., 1997; Akgün, 2000; Atalay, 2001; Koç ve Türkmen, 2002; Altunsoy vd., 2003) uyumludur.

Armutlu (Amasya) kömürlerine ait katman kesitinde ince ve kil arakesmeli kömür katmanlarının varlığı, baskın olarak karasal organik madde içeriği yanında denizel yada paralik ortam belirteci olan biyomarkerları (C_{30} -steran ve C_{30} -trisiklik terpan) içermesi, %

S miktarının yüksek olması nedeniyle paralik ortamlardaki suboksik denizel bataklıklarda çökelmiş olabilecekleri sonucuna varılmıştır.

Aspiras (Kastamonu) kömürlerinin katman kesitinde çok sayıda, ince ve sık sık kil arakesmeleri ile kesilen, killi ve temiz kömür katmanlarının bulunması, baskın olarak karasal organik madde belirteci olan biyomarkerları içermesi, paralik ortam belirteci biyomarkerların yüksek miktarda tespit edilmesi (C₃₀-trisiklik terpan), % S miktarının yüksek olması nedeniyle suboksik denizel bataklıklarda çökelmiş olabilecekleri sonucuna varılmıştır.

Salıpazarı (Bolu) kömürlerinin katman kesitinde kalın ve kil arakesmesiz kömürler bulunması, gösel algleri ve baskın olarak karasal organik maddeleri işaret eden biyomarkerları içermesi, tersine denizel yada paralik ortamlarda bulunabilen biyomarkerları içermemesi, yüksek % S ve düşük gamaseran miktarı da göz önünde bulundurularak, sülfatça zengin getirimi bulunan akarsu yada akarsular tarafından beslenen kalsiyumca zengin, hafif tuzlu, suboksik göl veya gösel bataklıklarda çökeldikleri sonucuna varılmıştır. Saha kömürlerinin gösel ortamda oluştuklarına ilişkin literatür çalışmaları da bulunmaktadır (Palmer vd., 2004).

Çökelme ortamları ve organik madde ile ilgili yorumlar yapılırken tek bir parametreye göre yorumlamalar yapılmamalı, birçok parametre birlikte değerlendirilmelidir. Jeolojik değerlendirmeler, kimyasal, organik jeokimyasal ve petrografik veriler ile desteklenmelidir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada Kuzey Anadolu'da bulunan Amasya (Boğaköy), Amasya (Suluova-Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Armutlu), Kastamonu (Tosya-Aspiras) ve Bolu (Mengen-Salıpazarı) illerindeki Eosen yaşlı kömürlerin kimyasal, organik jeokimyasal ve bazı petrografik özellikleri araştırılarak aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. İnceleme alanlarındaki kömürlerin havada kuru bazda gerçekleştirilen kimyasal analizleri neticesinde sahalardan arasında % nem değerleri açısından belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Ortalama uçucu madde miktarı en yüksek, ortalama kül değeri en düşük saha kalori değeri en yüksek olan Salıpazarı (Bolu) sahasıdır. En düşük ortalama uçucu madde miktarına sahip saha Armutlu (Amasya) sahası iken, ikinci en düşük uçucu madde miktarı, en yüksek ortalama kül değeri ve en düşük kalori değeri Boğaköy (Amasya) sahasında ölçülmüştür. Diğer sahalara ait uçucu madde, kül ve kalori değerleri bu değerler arasında değişen aralıklarda ölçülmüşlerdir. Toplam % S değerleri genellikle tüm sahalarda yüksek olup, en yüksek değer Salıpazarı (% 13.82) sahasında en düşük değer Eskiçeltek (% 1.01) sahasında gözlenmiştir. Yüksek S içeriğinin sülfat getiriminin fazla olması, organik kükürt miktarının katkısı ve artan bakteri etkinliğinin bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

2. Çalışma sahalardan alınan kömür örneklerinin Piroliz(Rock-Eval)/TOK analizleri yapılmış ve Boğaköy, Yeniçeltek, Eskiçeltek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalara ait kömür örneklerinin ortalama TOK değerleri sırasıyla % 35.15, % 49.67, % 68.51, % 35.35, % 46.27 ve % 66.47 olarak tespit edilmiştir. Her bir sahadan seçilen birer örnek üzerinde uygulanan özütleme analizlerinden oldukça düşük bitüm değerleri elde edilmiştir. Bu bitüm değerleri sırasıyla % 0.4, % 1.6, % 0.5, % 0.4, % 0.5 ve % 4.8 olarak ölçülmüştür. Bitüm/TOK değerleri tüm sahalarda düşük olup, en yüksek bitüm/TOK oranı Salıpazarı sahasına ait örnekte tespit edilmiştir.

3. Organik madde tipini belirlemeye yönelik çalışmalarda Piroliz analizlerinden elde edilen verilerle H^I-T_{max} ve S_2 -TOK kerojen tipi sınıflama diyagramları kullanılmıştır. Bu diyagramlardan elde edilen verilere göre Yeniçeltek, Eskiçeltek ve Salıpazarı kömürlerinin Tip II kerojen, Boğaköy, Armutlu ve Aspiras kömürlerinin ise Tip III ve çok az oranda Tip II kerojen içerdikleri tespit edilmiştir.

4. Sahalara ait gaz kromatografi analizlerinden elde edilen gaz kromatogramlarında

yüksek karbon numaralı karasal ortam belirteci olan n-alkanların baskın olduğu ve az oranda da algal katkının olduğu dağılımlar gözlenmiştir. Gaz kromatografi-Kütle spektrometri analizlerinden elde edilen biyomarker verileri tüm sahalarda baskın olarak karasal ve bakteriyel (mikrobiyal) organik madde ve az oranda da algal katkının olduğunu göstermektedir. GC-MS analizlerinden hesaplanan steran/hopan oranları Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarında karasal ve/veya mikrobiyal organik maddenin hakim olduğunu işaret etmektedir. Steran üçgen diyagramlarında tüm sahaların yüksek bitki ve kahverengi-yeşil alg alanında yer aldığı görülmüştür.

5. İnceleme alanlarındaki kömürlerin potansiyel ürün değerleri tüm sahalarda oldukça yüksektir. Sahaların kaynak kaya değerlendirmeleri yapıldığında; Yeniçelttek, Eskiçelttek ve Salıpazarı sahası kömürlerinin potansiyel ürün değerlerinin ve hidrojen indekslerinin yüksek olması ve Tip II kerojen içermeleri nedeniyle yeterli gömülme ve ısınmaya maruz kaldıklarında petrol türetebilecekleri, Boğaköy, Armutlu ve Aspiras sahalarının ise çoğunlukla Tip III kerojen içermeleri ve hidrojen indekslerinin düşük olması nedeniyle yalnızca gaz üretebilecekleri sonucuna varılmıştır.

6. Eosen kömürlerinin olgunlukları T_{max} , CPI ve OEP indeksleri, vitrinit yansıması ve biyomarker verileri $[22S/(22S+22R)]$ homohopan (C_{32}), $Ts/(Ts+Tm)$, moretan/hopan $20S/(20S+20R)$ steran (C_{29}), $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranları] kullanılarak belirlenmiştir. Bu verilere göre tüm sahalar genel olarak olgunlaşmamış organik madde içeriğine sahiptirler. Gaz kromatogramlarında görülen UCM organik maddenin olgunlaşmamış olduğunu ve biyolojik bozunmanın varlığını göstermektedir. Vitrinit yansıması analizlerine göre Ro değerleri Boğaköy, Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarında sırasıyla % 0.39, % 0.55, % 0.50, % 0.50, % 0.36 ve % 0.39 olarak ölçülmüşlerdir. Bu değerler olgunlaşmamış, diyajenez aşamasındaki organik maddeyi işaret etmektedir. Kömürleşme derecelerine göre yapılan sınıflamada Yeniçelttek, Eskiçelttek ve Armutlu kömürlerinin Alt-bitümlü A yada yüksek uçucu bitümlü C aşamasında, Boğaköy ve Salıpazarı kömürlerinin Alt-bitümlü C aşamasında, Aspiras kömürlerinin ise linyit aşamasında oldukları tespit edilmiştir.

7. GC-MS analizlerinden elde edilen verilere göre C_{31} homohopanın baskın homohopan olması Yeniçelttek, Eskiçelttek, Armutlu, Aspiras ve Salıpazarı sahalarındaki kömürlerin suboksik ortamda çökeldiklerini göstermektedir. Yeniçelttek, Eskiçelttek ve Aspiras sahalarında C_{30}^* -diahopanın tespit edilmesi yine bakteriyel girdinin olduğunu ve oksik veya suboksik çökeltme ortamını karakterize etmektedir. Bunların yanısıra hiçbir

sahada denizel ve anoksik ortam belirteci olan 17 α (H)-28,30-bisnorhopanın tespit edilememiş olması denizel olmayan oksik veya yarı oksik ortamı işaret etmektedir.

8. Denizel ortamları veya denizel katkıları işaret eden C₃₀ steran yalnızca Armutlu sahasında tespit edilmiştir. Yine denizel veya denizden etkilenmiş ortamlarda yüksek değerler veren C₃₀ trisiklik terpan Armutlu ve Aspiras sahalarında diğer sahalara göre oldukça yüksek pikler vermişlerdir.

9. Çökelme ortamının tuzluluğunu yansıtan gamaseran indeksi yalnızca Salıpazarı sahasında hesaplanabilmiş ve oldukça düşük (0.02) değer vermiştir. Bu indeks ortamın tuzluluk derecesinin düşük olduğunu göstermektedir.

10. Boğaköy sahası kömürlerinin anoksik, paralik, deniz etkisinden korunmuş bataklıklarda, Yeniçeltek ve Eskiçeltek sahası kömürleri suboksik göl yada gölsel bataklıklarda, Armutlu ve Aspiras sahası kömürlerinin paralik, suboksik, denizel bataklıklarda, Salıpazarı sahası kömürlerinin sülfatça zengin getirimi bulunan akarsu ya da akarsular tarafından beslenen kalsiyumca zengin, hafif tuzlu, suboksik göl veya gölsel bataklıklarda çökeldikleri sonucuna varılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Abrams, M.A., Apanel, A.M., Timoshenko, O.M., ve Kosenkova N.N., 1999. Oil Families and Their Potential Sources in the Northeastern Timan Pechora Basin, Russia, AAPG Bulletin, 83, 553-577.
- Akgün, F., 2000. Stratigraphic and Paleoenvironmental Significance of Eocene Palynomorphs of the Central Anatolia, Turkey. (June 24-30, 2000), Abstracts, Nanjing, China.
- Altunsoy, M., Özçelik, O. ve Yalçın Erik, N., 2001. Organic Geochemical Characteristics of the Eocene Units in Southeast Suluova, Amasya, Turkey: Fourth International Geology Symposium, Abstract, 75 p.
- Altunsoy, M., Özçelik, O., Erik, N.Y. ve Atalay Z., 2003. Merzifon-Suluova (Amasya) arasındaki Eosen sedimentlerinin kuyu verilerine göre hidrokarbon kaynak kaya incelemesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 7-2, 259-269.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J. ve Littke, R., 2006. Organic Geochemistry of the Lower Suban Coal Seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological and Thermal Metamorphism İmplication. Organic Geochemistry 37, 261-279.
- Anders, D., 1991. Geochemical Exploration Methods, Edit. Merrill R. K., Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, Oklahoma, U.S.A. 74101.
- Atalay, Z., 2001. Amasya Yöresindeki Linyitli Çelték Formasyonunun Stratigrafisi, Fasiyes ve Çökölme Ortamı Özellikleri: Türkiye Jeoloji Bülteni, 44, 2, 1-22.
- ASTM 1991. Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels; Coal and Coke. ASTM, Philadelphia.
- Ayaroğlu, H., 1980. Tosya Kuzeybatısının (Karadere) Jeolojisi ve Ekonomik Olanakları: Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 10, 65-72.
- Barker, C., 1986. Organic Geochemistry in Petroleum Exploration, AAPG Bull, 10-39-41.
- Barutoğlu, Ö. H., 1952. Çelték Liğnit Yatağı Varlıklarıyla Aramaları Hakkında Rapor, MTA Derleme No: 1968, Ankara.

- Bayliss, G.S. ve L.B. Magoon, 1988. Organic Facies and Thermal Maturity of Sedimentary Rocks in the National Petroleum Reserve in Alaska, in G. Grye, ed., *Geology and Exploration of the National Petroleum Reserve in Alaska 1974-1982: U.S. Geological Survey Professional Paper 1399*, 489-518.
- Bazhenova, O.K. ve Arefiev, O.A., 1990. Immature Oils as the Products of Early Catagenetic Transformation of Bacterial-Algal Organic Matter, *Organic Geochemistry*, 16, 307-311.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Gratzer, R. ve Püttmann, W., 2001. Organic Geochemical and Stable Carbon Isotopic Investigations of Coals Formed in Low-Lying and Raised Mires Within the Eastern Alps (Austria). *Organic Geochemistry*. 32, 1289-1310.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Markic, M., Gratzer, R., Lücke, A. ve Püttmann, W., 2003. Palaeoenvironmental Implication from Biomarker and Stable Isotope Investigations on the Pliocene Velenje Lignite Seam (Slovenia). *Organic Geochemistry* 34, 1277-1298.
- Bechtel, A., Gawlick, H. J., Gratzer, R., Tomaselli, M. ve Püttmann, W., 2007. Molecular Indicators of Palaeosalinity and Depositional Environment of Small Scale Basins within Carbonate Platforms: The Late Triassic Hauptdolomite Wiestalstausee Section Near Hallein (Northern Calcareous Alps, Austria), *Organic Geochemistry*, 38, 92-111.
- Bizim, A.Y., 1993. Organik Jeokimyasal Analizler. Ediger, V.Ş. ve Soylu, C., Derleyen, Petrol Jeologları için Organik Jeokimya, TPAO Araştırma Grubu Başkanlığı Eğitim Yayınları, Ankara., No.23.S.53.
- Blumenthal, M. M., 1937. Amasya Vilayetine Tabi Çeltik'teki Liğnitli Arazinin Jeolojik Teşekkülü Hakkında Rapor, MTA, Derleme No: 157, 7 s, Ankara.
- Blumenthal, M. M., 1938. Çeltik Liğnit Yatağı Vüsatının Tespiti İçin Direktifler. MTA, Derleme No: 675, 19 s, Ankara.
- Bordenave, M.L., Espitalie, J., Leplat, P., Oudin, J.L., ve Vandenbroucke, M., 1993. Screening Techniques for Source Rock Evaluation, In: *Applied Petroleum Geochemistry* (M.L., Bordenave, eds.), Paris.
- Boreham, C.J. ve Powell, T.G., 1993, Petroleum Source Rock Potential of Coal and Associated Sediments: Qualitative and Quantitative Aspects. In: Law, B.E., Rice, D.D. (eds.), *Hydrocarbons from Coal. American Association Petroleum Geologists Studies in Geology*, 38, 133-158.
- Bostick, N.H., 1979. Microscopic Measurement of the Level Catagenesis of Solid Organic Matter in Sedimentary Rocks –a Review: SEPM special publ. No.26, 17-43.

- Bray, E.E. ve Evans, E.D., 1961. Distribution of n-parafins as a Clue to Recognition of Source Beds. Geochimica et Cosmochimica Acta, 22, 2-15.
- Brelie, G., 1953. Çeltik Maden Sahasında Yapılacak İki Arama Sondajı Yerleri İçin Teklif, MTA, Derleme No: 2091, 10 s, Ankara.
- Brooks, J.D. ve Smith, J.W., 1967. The Diagenesis of Plant Lipids During the Formation of Coal, Petroleum and Natural Gas, I. Changes in the n-Paraffin Hydrocarbons. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 2389-2397.
- Brown, T.C. ve Kenig F., 2004. Water Column Structure During Deposition of Middle Devonian-Lower Mississippian Black and Gren/Gray Shales of The Illinois Basins: A Biomarker Approach. Paleogeography Paleoclimate Paleocol, 215, 59-85.
- Casagrande, D., Siefert, L., Berschinski, C. ve Sutton, N., 1977. Sulfur in Peat Forming Systems of Okefenokee Swamp and Florida Everglades: Origins of Sulfur in Coals. Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 161-167.
- Clark, J.P. ve Philp, R.P., 1989. Geochemical Characterization of Evaporite and Carbonate Depositional Environments and Correlation of Associated Crude Oils in the Black Creek Basin, Alberta, Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 37, 401-416.
- Cmiel, S.R. ve Fabianska, M.J., 2004. Geochemical and petrographic properties of some Spitsbergen coals and dispersed organic matter. International Journal of Coal Geology, 57, 77-97.
- Cohen, A. D., Spackman, W. ve Dolsen, P., 1984. Occurrence and Distribution of Sulfur in Peat Forming Environments of Southern Florida. International Journal of Coal Geology, 4, 73-96
- Collao, S., Oyarzun, R., Palma, S. ve Pineda, V., 1987. Stratigraphy, Palynology and Geochemistry of the Lower Eocene Coals of Arauco, Chile, International Journal of Coal Geology, 7, 195-208.
- Connan, J. ve A. M., Cassou, 1980. Properties of Gases and Petroleum Liquids Derived from Terrestrial Kerogen at Various Maturation Levels. Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1-23.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D. ve Albrecht, P., 1986. The Microbial Input in Carbonate-Anhydrite Facies of a Sabkha Paleoenvironment from Guatemala: A Molecular Approach, In, Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds.), Oxford, Pergamon Press, 29-50.
- Connan, J., 1993. Molecular Geochemistry in Oil Exploration, In: Applied Petroleum Geochemistry (M.L., Bordenave, eds.), Paris.

- Cornford, C., Morrow, J.A., Turrington, A., Miles, J.A. ve Brooks, J., 1983. Some Geological Controls on Oil Composition in the U.K. North Sea. In, Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe (J. Brooks, ed.), Oxford, Blackwell, 35-50.
- Curiale, J.A., 1986. Origin of Solid Bitumens, with Emphasis on Biological Marker Results. In, Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds.), Oxford, Pergamon Press, 559-580.
- Cranwell, P.A., 1977. Organic Geochemistry of CamLoch (Sutherland) Sediments. *Chemical Geology* 20, 20221.
- Czochanska, Z., Gilbert, T.D., Philp, R.P., Sheppard, C.M., Weston, R.J., Wood, T.A. ve Woolhouse, A.D., 1988. Geochemical Application of Sterane and Triterpan Biomarkers to a Description of Oils from the Taranaki Basin in New Zealand. *Organic Gechemistry*, 12, 123-135.
- Çapkinoğlu Ş. ve Bektaş, O., 1997. Karasenir Formasyonu'ndan (Amasya) Erken Devoniyen ve Permiyen Yaşlı Kireçtaşı Olistolitleri. *Yerbilimleri*, 30, 107-115.
- Didky, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. ve Eglinton, G., 1978. Organic Geochemical Indicators of Paleoeoenvironmental Conditions of Sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Dow, W. G., 1977. Kerogen Studies and Geological Interpretations: *Journal of Geochemical Exploration*, 7, 79-99.
- Eglinton, G. ve Hamilton, R.J., 1967. Leaf Epicuticular Waxes. *Science* 156, 1322-1335.
- Ekweozor, C.M. ve Udo, O.T., 1988. The Oleananes: Origin, Maturation and Limits of Occurrence in Southern Nigeria Sedimentary Basins. In: Advances in Organic Geochemistry 1987 (L. Mattavelli ve L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 131-140.
- Erdem, İ. ve Akalın, L., 1983. Bolu-Mengen-Salıpazarı-Merkeşler Kömür Havzası Raporu. MTA rapor no: 7421.
- Espitalie, J., Madec, M. ve Tissot, B., 1977. Source Rock Characterization, 9th Offshore Technology Conference, 439-444.
- Espitalie, J., 1982. Institute Francis du Petrole, Syntheses Geologiques et Geochimie. 7020 dated April 18.
- Espitalié, J., Deroo, G. ve Marquis, F., 1985. La Pyrolyse Rock-Eval et ses Applications (deuxieme partie). *Revue de l'Institut Français du Pétrole* 40, 755-784.

- Espitalié, J., Deroo, G. ve Marquis, F., 1986. La pyrolyse Rock-Eval et ses Application. Partie 3. Revue de l'Institut Français du Pétrole 41, 73-89.
- Fowler, M.G., Goodarzi, F., Gentzis, T. ve Brooks, P.W., 1991. Hydrocarbon Potential of Middle and Upper Devonian Coals from Melville Island, Arctic Canada. Organic Geochemistry. 17, 681-694.
- Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan, Brassell, S.C., Eglinton, G. ve Jiang Jigang, 1986. Peculiarities of Salt Lake Sediments as Potential Source Rocks in China, In: Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds.), Oxford, Pergamon Press, 119-126.
- Genç, Ş., Kurt, Z., Küçükman, Ö., Cevher, F., Saraç, G., Acar, Ş., Bilgi, C., Şenay, M., ve Poyraz, N., 1991. Merzifon (Amasya) Dolayının Jeolojisi. MTA Derleme Raporu, No:9527.
- Given, P. H. ve Miller, R. N., 1985. Distribution of Forms of Sulfur in Peat from Saline Environments in the Florida Everglades. International Journal of Coal Geology, 5, 397-409.
- Grantham, P.J., 1986b. Sterane Isomerisation and Moretane/Hopane Ratios in Crude Oils Derived from Tertiary Source Rocks. Organic Geochemistry, 9, 293-304.
- Gümüşsu, M., 1980. Merzifon ve Suluova İlçeleri Kömür Jeolojisi. MTA Enstitüsü derleme no:2750. Ankara
- Hanson, A.D., Ritts, B.D., Zinniker, D., Moldowan, J.M. and Biffi, U., 2001. Upper Oligocene Lacustrine Source Rocks and Petroleum Systems of the Northern Qaidam Basin, Northwest China, AAPG Bulletin, 85, 601-619.
- Harput, B., 1993. Kaynak Kaya Değerlendirmesi, Petrol Jeologları İçin Organik Jeokimya (S. Ediger ve C. Soylu, ed.), Ankara.
- Hezarfen, C., 1974. Amasya-Suluova Çeltik Kömür İşletmesi Civarının Jeolojik Raporu. MTA Enstitüsü derleme no:6137. Ankara
- Huang, W. Y. ve Meinschein W.G., 1979. Sterols as Ecological Indicators. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 739-745.
- Hunt, J.M., 1979. Petroleum Geochemistry and Geology, San Francisco: Freeman.616.
- Hunt, J.M., 1991. Generation of Oil and Gas from Coal and Other Terrestrial Organic Matter. Org. Geochem. 17, 673-680.
- Hunt, J.M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology, New York.

- Isaksen G.H., Wilkinson, D.R. ve Hitchen, K., 2000, Geochemistry of Organic-rich Cretaceous and Jurassic mudstones in the West Lewis and West Flannan Basins, Offshore North-west Scotland: Implications for Source Rock Presence in the North-East Rockall Trough, Marine and Petroleum Geology, 17, 27-42.
- Jarvie, D.M., 1991. Total Organic Carbon (TOC) Analysis. Merrill, R.K. (Editör), Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, Tulsa, American Association of Petroleum Geologists.
- Jones, P.J. ve Philp, R.P., 1990. Oils and Source Rocks from Pauls Valley, Anadarko Basin, Oklahoma, U.S.A., Applied Geochemistry, 5, 429-448.
- Kalkreuth, W. D., 1982. Rank and Petrographic Composition of Selected Jurassic-Lower Cretaceous Coals of British Columbia, Canada: Canadian Petroleum Geologists Bulletin, 30, 112-139.
- Karayığit, A.İ., Cicioğlu, E. ve Eriş, E., 1996a. Kömüre Dayalı Metan Gazı Oluşturan Eosen Yaşlı Kömürlerin Mineralojisi ve Floresans Spektral Ölçümleri, Sorgun ve Suluova, Türkiye. Türkiye 11. Petrol Kongresi ve Sergisi, Bildiriler, 60-74.
- Karayığit, A.İ., Eriş, E. ve Cicioğlu, E., 1996b. Coal Geology, Chemical and Petrographical Characteristics, and Implications for Coalbed Methane Development of Subbituminous Coals from the Sorgun and Suluova Basins, Turkey: In: Gayer, R. And Haris, I. (eds.), Coalbed Methane and Coal Geology, Geological Society Special Publication, 97, 327-340.
- Karayığit, A.İ., Gayer, R.A., Cicioğlu, E. ve Eriş, E., 1997. Mineralogy and Petrography of the Two Lower Eocene Lacustrine Coals, Sorgun and Suluova, Turkey. International Journal of Coal Geology, 34, 111-130.
- Katz, B.J. ve Elrod, L.W., 1983. Organic Geochemistry of DSDP Site 467, Offshore California, Middle Miocene to Lower Pliocene. Geochim. Cosmochim Acta 47, 389-396.
- Kaya, O., 1982. Ereğli, Yığılca, Bolu Kuzey Mergen Alanlarının Stratigrafi ve Yapı Özellikleri:TPAO Rap., 1639 (yayınlanmamış), 170 s.
- Kaya, O. ve Dizer, A., 1983. Bolu kuzeyi Üst Kretase ve Paleojen Kayalarının Stratigrafisi ve Yapısı: Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Dergisi, 97/98, Ankara.
- Kilby, W.E., 1988. Recognition of Vitrinite with Non-Uniaxial Negative Reflectance Characteristics, International Journal of Coal Geology, 9, 267-285.
- Koç, C. ve Türkmen, İ., 2002. Suluova (Amasya) kuzeyindeki kömürlü Eosen çökellerinin sedimantolojik özellikleri: Yerbilimleri , 26, 101-117.

- Korkmaz, S., 1990. Sivas Havzasında Ana Kaya Fasiyesi ve Petrol Oluşumunun Organik Jeokimyasal Yöntemlerle Araştırılması. Jeoloji Mühendisliği, 37, 61-68.
- Korkmaz, S. ve Kara Gülbay, R., 2007. Organic Geochemical Characteristics and Depositional Environments of the Jurassic Coals in the Eastern Taurus of Southern Turkey, International Journal of Coal Geology, 70, 292-304.
- Kvenvolden, K.A. ve Simoneit B.R.T., 1990. Hydrothermally Derived Petroleum Examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escanaba Trough, Northeast Pacific Ocean, Bulletin of American Association of Petroleum Geologists, 74, 223-237.
- Kvenvolden, K.A., Rapp, J.B. ve Hostettler, E.D., 1990. Hydrocarbon Geochemistry of Hydrothermally Generated Petroleum from Escanaba Trough, offshore California, U.S.A., Applied Geochemistry, 5, 83-91.
- Langford, F.F. ve Blanc-Valleron, 1990. Interpreting Rock-Eval Pyrolysis Data Using Graphs of Pyroizable Hidrokarbons vs. Total Organic Carbon. AAPG Bultein, 74, 799-804.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M. ve Durand, B., 1980. Molecular Parameters of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin-1. Changes in the Configurations of Cyclic Isoprenoid Alkanes and Triterpanes. Geochimica Cosmochimica Acta 44, 1709-1721.
- Mackenzie, A.S., 1984. Application of biological markers in petroleum geochemistry. In: Brooks, J., Welte, D.H. (eds.), Advances in Petroleum Geochemistry. Academic Pres, London, 115-214.
- Mann, A.L., Goodwin, N.S., ve Lowe, S., 1987. Geochemical Characteristics of Lacustrine Source Rocks: A Combined Palynological/Molecular Study of a Tertiary Sequence from Offshore China. In Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, Sixteenth Annual Convention, V.1: Jakarta, Indonesian Petroleum Association, 241-258 p.
- Mann, U., Korkmaz, S., Boreham, C.J., Hertle, M., ve Wilkes, H., 1998. Regional Geology, Depositional Environment and Maturity of Organic Matter of Early to Middle Jurassic Coals, Coaly Shales and Claystones from the Eastern Pontides, NE Turkey. International Journal of Coal Geology, 37, 257-286.
- Markic, M. ve Sachsenhofer, R.F., 1997. Petrographic Composition and Depositional Environments of the Pliocene Velenje Lignite Seam (Slovenia). International Journal of Coal Geology, 33, 229-254.

- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C. ve Maxwell, J.R., 1988. Organic Geochemical Characterisation of Depositional Paleoenvironments of Source Rocks and Oils in Brazilian Marginal Basins. In, *Advances in Organic Geochemistry 1987* (L.Mattavelli ve L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 31-45.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K. ve Gallegos, E.J., 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 69, 1255-1268.
- Merrill, R.K., 1991. Source and Migration Processes and Evaluation Techniques (R.K. Merrill, ed.), Oklahoma.
- Moldowan, J.M., Fago, F.J., Carlson, R.M.K., Young, D.C., Duyne, G.V., Clardy, J., Schoell, M., Pillinger, C.T. ve Watt, D. S., 1991b. Rearranged hopanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 3333-3353.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Salvatori, T., Alajbeg, A., Gjukic, B., Lee, C. Y. ve Demaison, G. J., 1992. Source Correlation and Maturity Assessment of Select Oils and Rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In: *Biological Markers in Sediment and Petroleum* (J. M. Moldowan, P. Albrecht, and R. P. Philp, eds.) Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 370-401.
- Moldowan, J.M., 1994. The Molecular Fossil Record of Oleanane and its Relation to Angiosperms. *Science* 265, 768-771.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A. ve Kruge, M.A., 1995. Organic Facies and Maturation of Jurassic/Cretaceous Rocks, and Possible Oil-Source Rock Corelation Based on Pyrolysis of Asphaltenes, Scotion Basin, Canada, *Org. Geochem.*, 22, 1, 85-104.
- Noble, R.A., 1991. Geochemical Techniques in the Relation to Organic Matter. In: *Source and Migration Processes and Evaluation Techniques* (R.K. Merrill, ed.), Oklahoma.
- Oruç, M., 1979. Amasya-Suluova-Eskiçelttek Yöresinin Linyit Etüdü, Yüksek Mühendislik Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 29.
- Özcan, A., Erkan, A., Keskin, A., Oral, O., Özer, S., Sumengen, M. ve Tekeli, O., 1980. Kuzey Anadolu-Kırşehir Masifi Arasının Temel Jeolojisi MTA derleme no:6722.
- Öz, D., 1987. İR: 863 Nolu Ruhsat Sahasının Jeolojik Etüdü ve Öneriler.

- Öz, D. ve Göçmen, D., 1988. Amasya-Boğaköy İR: 863 Nolu Ruhsat Sahasında Yapılan Sondajlı Arama Çalışmalarına Ait Jeoloji Raporu. MTA Rapor no: 8303.
- Özdemir, I. ve Bekmezci, F., 1983. Çelttek Linyit Havzasının Jeolojisi ve Sondajlı Arama Raporu, MTA rapor no: 7396.
- Özen, N., 1975. Kastamonu İli, Tosya İlçesi Aspiras-Karhın-Sekiler Köyleri Civarında Yapılan Kömür Sondajlarına Göre Hazırlanan Nihai Rapor.
- Palmer, S.E., 1984. Effect of Water Washing on C₁₅₊ Hydrocarbon Fraction of Crude Oils From Northwest Palawan, Philippines: American Association of Petroleum Bulletin, 68, 137-149.
- Palmer, C.A., Tuncalı, E., Dennen, K.O. Coburn, T.C. ve Finkelman, R.B., 2004. Characterization of Turkish Coals: A Nationwide Perspective, International Journal of Coal Geology, 60, 85-115.
- Pekmezçiler, S. 1953. Çelttek Linyit Arama Raporu. MTA raporu.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin 70, 3, 318-329.
- Peters, K.E. ve Moldowan, J.M., 1991. Effects of Source, Thermal Maturity, and Biodegradation on the Distribution and Isomerization of Homohopanes in Petroleum, Organic Geochemistry, 17, 1, 47-61.
- Peters, K.E., ve 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. The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge University Press.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., Schoell, M. ve Hemphkins, W.B., 1986. Petroleum Isotopic and Biomarker Composition Related to Source Rock Organic Matter and Depositional Environment, Organic Geochemistry, 10, 17-27.
- Petersen, H.I., Andersen, C., Anh, P.H., Bojesen-Koefeld, J.A., Nielsen, L.H., Nytoft, H.P., Rosenberg, P. ve Thanh, L., 2001. Petroleum potential of Oligocene Lacustrine Mudstones and Coals of Dong Ho, Vietnam - an Outcrop Analogue to Terrestrial Source Rocks in the Greater Song Hong Basin. Journal of Asian Earth Sciences 19, 135-154.
- Petersen, H.I., 2002. A Reconsideration of the "Oil Window" for Humic Coal and Kerogen Type III. J. Pet. Geol. 25, 407-432.

- Philp, R.P., 1985b. Biological Markers in Fossil Fuel Production. *Mass Spectrom. Rev.* 4, 1-54.
- Philp R.P. ve Gilbert, T.D., 1986. Biomarker Distributions in Oils Predominantly Derived from Terrigenous Source Material. In, *Advances in Organic Geochemistry 1985* (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds.), Oxford, Pergamon Press, 73-84.
- Philp R.P. ve Galvez-Sinibaldi, 1991. Characterization of Organic Matter by Various Pyrolysis Techniques. In, *Source and Migration Processes and Evaluation Techniques* (R.K. Merrill, eds.), Oklahoma.
- Powell, T.G. ve McKirdy, D. M., 1973. Relationship between Ratio of of Pristane to Phytane, Crude Oil Composition and Geological Environment in Australia. *Nature*, 243, 37-9.
- Price, L. C. ve Barker, C. E., 1985. Suppression of Vitrinite Reflectance in Amorphous Rich Kerogen-A Major Unrecognized Problem: *Journal Petroleum Geology*, 8, 59-84.
- Puttmann, W., Wolf, ve Wolff-Fischer, E., 1986. Chemical Characteristics of Liptinite Macerals in Humic and Sapropelic Coals. *Organic Geochemistry*., 10, 625-632.
- Ramanampisoa, L., Radke, M., Schaefer, R.G., Littke R., Rullkötter J. ve Horsfield B., 1990. Organic- Geochemical Characterization of Sediments from the Sakoa Coalfield, Madagascar. In: Durand, B., Béhar, F. (Eds.), *Advances in Organic Geochemistry, 1989*. *Org. Geochem.* 16, 235-246.
- Raynaud, J.F. ve Robert, P., 1976. Les Méthodes D'études Optiques de la Matière Organique: *Bull. Centre Rech. Rau., SNPA*, 10, 1, 109-127.
- Riediger, C.L., Fowler, M.G., Brooks, P.W. ve Snowdon, L.R., 1990. Triassic Oils and Potential Mesozoic Source Rocks, Peace River Arch Area, Western Canada Basin, *Organic Geochemistry*, 16, 295-305.
- Riva, A., Riolo, J., Mycke, B., Ocampo, R., Callot, H.J., Albrecht, P. ve Nali, M., 1989. Molecular Parameters in Italian Carbonate Oils: Reconstruction of Past Depositional Environments, 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18-22, Abstracts, Number 335.
- Robert, P., 1980. The Optical Evolution of Kerogen and Geothermal Histories Applied to Oil and Gas Exploration: In: Durand B., (Ed.) q.v., chapter 11, 340-414.
- Robinson, K.M., 1987. An Overview of Source Rocks and Oils in Indonesia: *Proceedings of the Indonesian Petroleum Association Sixteenth Annual Convention*, *Indonesian Petroleum Association*, 1, 97-122.

- Rondot, J., 1955. Bolu-Mengen Bölgesi Linyitleri: MTA Rap., 2382 (yayınlanmamış), 21s.
- Rullkötter, J., Spiro, B. ve Nissenbaum, A., 1985. Biological Marker Characteristics of Oils and Asphalts from Carbonate Source Rocks in a Rapidly Subsiding Graben, Dead Sea, Israel. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1357-1370.
- Sachsenhofer, R.F., Kogler, A., Polesny, H., Strauss, P. ve Wagreich, M., 2000a. The Neogene Fohnsdorf Basin: Basin Formation and Basin Inversion During Lateral Extrusion in the Eastern Alps. Int. J. Earth Sci. 89, 415-430.
- Sachsenhofer, R.F., Strauss, P., Wagreich, M., Abart, R., Decker, K., Goldbrunner, J.E., Gruber, W., Kriegl, C. ve Spötl, C., 2000b. Das Miozäne Fohnsdorfer Becken-Eine Übersicht. Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud. Österr. 44, 173-190.
- Sarı, A., Üzmez, B., ve Aliyev, S.A., 2004. Mengen (Bolu) Civarı Bitümlü şeylllerinin hidrokarbon potansiyeli. İstanbul Üniversitesi Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi, 17, 91-102.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M., 1978. Applications of Steranes, Terpanes, and Monoaromatics to the Maturation, Migration, and Source of Crude Oils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 77-95.
- Seifert W.K. ve Moldowan J.M., 1981. Paleocostruction by Biological Markers. Geochimica Cosmochimica Acta 45, 783-794.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M., 1986. Use of Biological markers in petroleum exploration. In: Methods in Geochemistry and Geophysics (R.B. Johns, ed.) 24, 261-290.
- Şener, M., Şengüler, İ. ve Taka, M., 1992. Çeltik (Amasya) Yöresi Bitümlü Şeylllerinin Jeolojisi ve Kullanım Olanakları, MTA Derleme No: 9493, 17 s, Ankara.
- Scalan, R.S. ve Smith, J.E., 1970. An Improved Measure of the Odd-to-Even Predominance in the Normal Alkanes of Sediment Extracts and Petroleum. Geochimica et Cosmochimica Acta, 34, 611-20.
- Spiro, B., 1984. Effects of the Mineral Matrix on the Distribution of Geochemical Markers in Thermally Affected Sedimentary Sequences, Organic Geochemistry, 6, 543-559.
- Stach. E., Mackowsky, M.-Th., Teichmüller, M., Taylor, G. H., Chandra, D. ve Teichmüller, R., 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535.
- Stout, S.A., 1992. Aliphatic ve Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in a Tertiary Angiospermous Lignite. Organic Geochemistry 18, 51-66.

- Tarafa, M. E., Hunt, J. M., ve Ericson, I., 1983. Effect of Hydrocarbon Volatility and Adsorption on Source Rock Pyrolysis: Journal of Geochemical Exploration, 18, 75-85.
- Teichmüller, M. ve Teichmüller R., 1979. Diagenesis of Coal (coalification). In Larsen, G., Chilingar, G.V. (Eds), Diagenesis in Sediments and Sedimentary Rocks, Elsevier, Amsterdam, 207-246.
- Teichmüller, M. ve Durand B., 1983. Fluorescence Microscopical Rank Studies on Liptinites and Vitrinites in Peat and Coals, and Comparison with the Results of the Rock-Eval Pyrolysis: International Journal of Coal Geology, 2, 197-230.
- Ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkotter, J. ve Sinninghe Damste, J.S., 1987. Restricted Utility of the pristane/phytane Ratio as a Palaeoenvironmental Indicator. *Nature* 330, 641-643.
- Tissot, B.P. ve Welte, D.H., 1978. Petroleum Formation and Occurrence, Springer Verlag. Berlin. 538.
- Tissot, B.P. ve Welte, D.H., 1984, Petroleum Formation and Occurrence, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York Tokyo.
- Tosunoğlu, F., 1980. Boğaköy Linyit Sahasına İlişkin Jeolojik Rapor (TKİ).
- Udo, O.T. ve Ekweozor, C.M., 1990. Significance of Oleanane Occurrence in Shales of the Opuama Channel Complex, Niger Delta. Energy and Fuels, 4, 248-254.
- Urban, J.B., 1976. Palynology, Thermal Maturation by Vitrinite Reflectance and Visual Color Estimation and Kerogen Description of Source Rocks: Core Lab. Inc.sp.publ.
- Uysallı, H., 1961. Geological Study of the Lignite Field of Salıpazarı- Mengen Region (Bolu, NW Turkey): Symposium on Coal (Cento Publ.), 149-150.
- Villar, H.J., W. Püttmann ve M. Wolf, 1988. Organic Geochemistry and Petrography of Tertiary Coals and Carbonaceous Shales from Argentina, in L. Mattavelli and L. Novelli, eds., Advances in Organic Geochemistry 1987: Oxford, Pergamon Pres, 1011-1021.
- Volkman, J.K. ve Maxwell, J.R., 1986. Acyclic Isoprenoids as Biological Markers. In: Biological Markers in the Sedimentary Record (R.B. Johns, ed.) Elsevier, New York, 1-42.
- Walters, C.C. ve Cassa, M.R., 1985. Regional Organic Geochemistry of offshore Louisiana. Transactions Gulf Coast Association Geological Society, 35, 277-286.

- Wang, T.G. ve Simoneit, B.R.T., 1990. Organic Geochemistry and Coal Petrology of Tertiary Brown Coal in the Zhoujing Mine, Baise Basin, South China. Fuel 69, 12-20.
- Wang H.D. ve Philp, R.P., 1997. Geochemical Study of Potential Source Rocks and Crude Oils in the Anadorka Basin, Oklahoma, AAPG Bulletin, 81, 249-275.
- Wang, C., 2007. Anomalous Hopane Distributions at the Permian-Triassic Boundary, Meishan, China-Evidence for the end-Permian Marine Ecosystem Collapse. Organic Geochemistry 38, 52-66.
- Waples, D.W., 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration: International Human Resources Development Corporation, Boston, 232.
- Waples, D.W., Machihara, T., 1991. Biomarkers for Geologists-A practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. AAPG, Methods in Exploration Series, No:9.
- William, E. ve Keith, M., 1963. Relationship Between Sulphur in Coals and the Occurrence of Marine Roof Beds. Economic Geology, 58, 720-729.
- Yalçın, H., Karayığit, İ.A., Cicioğlu, E., ve Gümüşer, G., 1997. Eosen Yaşlı Sorgun (Yozgat) Kömür Havzasının Kil Mineralojisi ve Tüm Kayaç Jeokimyası Arasındaki İlişkiler. DPÜ VIII. Ulusal Kil Semp., Kütahya.
- Yılmaz, 2006. Platform-Slope Transition Rifting: The Mid-Cretaceous Succession of the Amasya Region (Northern Anatolia), Turkey. Journal of Asian Earth Sciences, 27, 194-206.
- Yurovski, A., 1974. Sulphur in Coals. Published for U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines and the National Science Foundation. Washington, D. C. by the Indian National Scientific Documentation Centre, 11-60 s, New Delhi.
- Yurtsever T.Ş., Gürçay B. ve Demirel İ.H., 2000. Aladağ Birliğinin Üst Devoniyen-Alt Triyas İstifinin Çökelme Ortamları ve Hidrokarbon Kaynak Kaya Değerlendirmesi: Orta Toroslar, Türkiye. Türkiye Jeoloji Bülteni 43, 1, 33-57.
- 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.

ÖZGEÇMİŞ

Fatma HOŞ ÇEBİ, 1972 yılında Trabzon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 1990 yılında KTÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde başlayan eğitimini 1994 yılında bitirdi. Aynı yıl yüksek lisans eğitimine başladı. 1996 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 1998 yılında Yüksek Mühendis ünvanı ile mezun oldu. Doktora eğitimine 2000 yılında başladı. Aralık 2001'de Araştırma Görevlisi, 2006 yılında Öğretim Görevlisi kadrosuna atandı.