

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**KOZLU (ZONGULDAK) KÖMÜRLÜ KARBONİFER (VESTAFALİYEN-A)
BİRİMLERİNİN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİNDE BİYOMARKER VERİLERİNİN KULLANILMASI**

Arif BİLGİÇ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ŞUBAT 2020

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**KOZLU (ZONGULDAK) KÖMÜRLÜ KARBONİFER (VESTAFALİYEN-A)
BİRİMLERİNİN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİNDE BİYOMARKER VERİLERİNİN KULLANILMASI**

Arif BİLGİÇ

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

ŞUBAT 2020

ANTALYA

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOZLU (ZONGULDAK) KÖMÜRLÜ KARBONİFER (VESTAFALİYEN-A)
BİRİMLERİNİN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİNDE BİYOMARKER VERİLERİNİN KULLANILMASI

Arif BİLGİÇ
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 06/02/2020 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / ~~Oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK (Danışman)

Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY

Dr. Öğr. Üyesi Neslihan ÜNAL

ÖZET

KOZLU (ZONGULDAK) KÖMÜRLÜ KARBONİFER (VESTAFALİYEN-A) BİRİMLERİNİN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİNDE BİYOMARKER VERİLERİNİN KULLANILMASI

Arif BİLGİÇ

Yüksek Lisans Tezi, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Orhan ÖZÇELİK

Şubat 2020; 66 sayfa

Bu çalışmada Zonguldak'ın Kozlu ilçesindeki Türkiye Taş Kömürleri (TTK) işletmesine bağlı maden ocağından alınan Kozlu Formasyonu'nundaki Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarına ait Vestafaliyen-A yaşlı kömürlü örneklerin organik jeokimyasal özellikleri değerlendirilmiştir.

Organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan piroliz analizine göre Toplam organik karbon (TOC) miktarları ortalama olarak Acılık damarı için %3,65, Domuzcu damarı için %38,75 ve Büyük damar için %27,2 değerlerinde olup, Acılık damarı için kaynak kaya potansiyeli "çok iyi kaynak kaya", Domuzcu ve Büyük damarları için ise "mükemmel kaynak kaya" sınıfında yer alırken, hidrojen ve oksijen indeksleri ile belirlenen organik madde türünde, Acılık damarı III. Tip, Domuzcu ve Büyük damarları II. - III. Tip kerojen içermektedir.

Pirolizlerde belirlenen Tmax ve özüt değerlerinin yanı sıra gaz kromatografi (GC) ve gaz kromatografi - kütle spektrometre (GC-MS) analizleri ile belirlenen n-alkan ve biyomarker parametreleri ile örneklerin olgunluk seviyesi belirlenmiş olup Acılık damarının olgun, Domuzcu ve Büyük damarlarının ise ileri olgun-aşırı olgun seviyede olduğu görülmüştür.

Biyomarker verilerindeki C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steranların dağılımı, steran/hopan oranı, C₂₉ (norhopan) /C₃₀ (hopan) oranı, homohopan dağılımındaki değişiklikler ve n-alkan dağılımlarındaki pristan ve fitan oranlarına göre belirlenen çökelim ortamı parametrelerine göre, her üç damar da karasal kökenli olup, kırıntılı kaynak kayadan oluşmuştur. Domuzcu ve Büyük damar oksik, Acılık damarı ise anoksik koşullarda oluşmuştur. Acılık damarı için orta zincirli n-alkanların baskınlığı damarlı bitki, mikroalg ve cyonobakteri girdisini, Domuzcu ve Büyük damarlarında ise kısa zincirli n-alkanların baskınlığı, yoğun alg ve mikroorganizma varlığını gösterir. Ayrıca yapılan çalışmada Acılık damarına ait örneklerin biyodegradasyona uğradığı belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Biyomarker, Kozlu Formasyonu, Kömür, Organik Jeokimya, Taşkömürü, Zonguldak

JÜRİ: Prof.Dr. Orhan ÖZÇELİK

Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY

Dr.  gr. Üyesi Neslihan  NAL

ABSTRACT

THE USE OF BIOMARKER DATA FOR DETERMINING THE ORGANIC GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF KOZLU (ZONGULDAK) CARBONIFER (WESTPHALIAN-A) COAL UNITS

Arif BILGIC

MSc Thesis in Geological Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Orhan OZCELIK

February 2020; 66 pages

In this study, organic geochemical characteristics of the samples of Westphalian-A age belonging to Acılık, Domuzcu, and Büyük seams in Kozlu Formation obtained from the mines in Kozlu, Zonguldak (NW Turkey) administered by the Turkish Hard Coal Enterprises (TTK).

The pyrolysis analyses to determine the organic geochemical properties demonstrated that the total organic carbon (TOC) contents were high in all three seams (average TOC was 3.65% for Acılık seam, 38.75% for Domuzcu seam, and 27.2% for Büyük seam). The source-rock potential was “very good” in Acılık seam and “excellent” in Domuzcu and Büyük seams. The type of organic matter was determined by the hydrogen and oxygen indexes (HI and OI) to be type III kerogen in Acılık seam and type II-III kerogen in Domuzcu and Büyük seams.

Maturity of the samples was assessed with the Tmax and extract values determined by pyrolysis as well as the n-alkane and biomarker parameters determined by gas chromatography (GC) and gas chromatography - mass spectrometer (GC-MS) analyses. All three seams were found to be mature (Acılık seam was mature and Domuzcu and Büyük seams were mature to late mature).

The analysis of the deposition medium based on the the distribution of C₂₇, C₂₈, and C₂₉ steranes, sterane/hopane ratio, norhopane/hopane (C₂₉/C₃₀) ratio, changes in homohopane distribution, and the pristane and phytane ratios in n-alkane distributions in the biomarker data demonstrated that all three seams were composed of clastic source rocks of terrestrial origin. Domuzcu and Büyük seams were deposited under oxic conditions. Also Acılık seam were deposited under anoxic conditions. The predominance of medium-chain n-alkanes in Acılık seam indicates the presence of vascular plants, microalgae, and cyanobacteria, and the predominance of short-chain n-alkanes in Domuzcu and Büyük seams indicates the presence of dense algae and microorganisms. In addition, the samples belonging to Acılık seam were found to have undergone biodegraded.

KEYWORDS: Biomarker, Coal, Kozlu Formation, Hard Coal, Organic Geochemistry, Zonguldak

COMMITTEE: Prof. Dr. Orhan OZCELIK

Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY

Asst. Prof. Dr. Neslihan UNAL

ÖNSÖZ

Enerji, nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler ile birlikte insanoğlunun en temel gereksinimlerinden biri haline gelmiştir. Üretilen enerjinin, enerji talebini karşılayamaması ülkemizi dışa bağımlı hale getirmektedir. Bu dışa bağımlılığın azalması ancak yeni kaynakların bulunması ve mevcut kaynakların etkin bir şekilde kullanılması ile mümkündür. Fosil yakıtlar ise bu enerji kaynaklarının büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır. Kömür, rezerv ömrü, yeryüzündeki dağılımı ve kullanım çeşitliliği açısından diğer enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında en önemlilerinden biridir. Ülkemizde taş kömürü sahalarının büyük bir kısmı Batı Karadeniz'de yer almaktadır. Bu nedenle yüksek lisans tez çalışması kapsamında Zonguldak İlimiz'de yer alan Kozlu Taş Kömürü Maden İşletmesinde, Vestfaliyen-A yaşlı kömür damarlarından alınan örnekler üzerinde organik jeokimyasal özelliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Lisans eğitimime başladığım ilk andan itibaren destek ve anlayışını esirgemeyen, yüksek lisans eğitimimde bu konuda beni çalışmaya teşvik eden danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK'e, bilgi birikimleri ile çalışma süresince bana yol gösteren hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY'a, çalışmamın her aşamasında değerli bilgi, tecrübe, destek ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Öğr. Gör. Dr. Selin KARADİREK ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Neslihan ÜNAL'a başta olmak üzere; Bu çalışmayı gerçekleştirmem için saha çalışmalarında her türlü imkanı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen Türkiye Taş Kömürleri İşletmesi Kozlu Müessesesi mühendisleri ve çalışanlarına, Akdeniz Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü öğretim elemanlarına ve son olarak bu süreçte maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	v
AKADEMİK BEYAN.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. İnceleme Alanının Konumu.....	1
2. KAYNAK TARAMALARI.....	3
2.1. Kömür Kavramı ve Oluşumu.....	3
2.1.1. Kömür tanımı.....	3
2.1.2. Kömürün oluşumu.....	3
2.1.3. Kömürün sınıflandırılması.....	4
2.2. Toplam Organik Karbon (TOC) ve Piroлиз Verileri.....	5
2.2.1. Organik madde miktarı.....	5
2.2.2. Organik madde tipi.....	5
2.2.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi.....	6
2.2.4. Kaynak kaya potansiyeli.....	7
2.3. Biyomarker Jeokimyası.....	7
2.3.1. n-alkan ve isoprenoidler.....	7
2.3.2. Biyomarker (GC-MS) analizi.....	10
2.4. Önceki Çalışmalar.....	19
3. MATERYAL VE METOT.....	23
3.1. Büro Çalışmaları.....	23
3.2. Arazi Çalışmaları.....	23

3.3. Laboratuvar Çalışmaları	24
3.3.1. TOC ve piroliz analizi	24
3.3.2. Özütleme (Ekstraksiyon) analizi	27
3.3.3. Kolon kromatografi analizi.....	27
3.3.4. Gaz kromatografi (GC) analizi	28
3.3.5. Gaz kromatografi - Kütle spektrometri (GC-MS) analizi.....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	29
4.1. Bölgesel Jeoloji	29
4.2. Stratigrafi.....	30
4.3. Yapısal Jeoloji	33
4.4. Organik Jeokimyasal Özellikler	34
4.4.1. Rock - Eval analizi.....	34
4.4.1.1. Organik madde miktarı	35
4.4.1.2. Organik madde tipi	35
4.4.1.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi.....	36
4.4.1.4. Kaynak kaya potansiyeli	37
4.4.2. Biyomarker jeokimyası.....	39
4.4.2.1. n-alkanlar ve isoprenoidler	39
4.4.2.2. Biyomarkerlar	46
5. SONUÇLAR	57
6. KAYNAKLAR	59

ÖZGEÇMİŞ

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kozlu (Zonguldak) Kömürlü Karbonifer (Vestafaliyen-A) Birimlerinin Organik Jeokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesinde Biyomarker Verilerinin Kullanılması” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

...../...../20...

Arif BİLGİÇ

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	:Yüzde
°C	:Derece santigrat
C	:Karbon
CaCO ₃	:Kalsiyum karbonat
CH ₂	:Metilen
CH ₃	:Metoksil
CO ₂	:Karbondioksit
CS ₂	:Karbon sülfür
g	:Gram
H	:Hidrojen
Kg	:Kilogram
Kkcal	:Kilokalori
m	:metre
mg	:Miligram
mm	:Milimetre
O	:Oksijen
OH	:Hidroksit
pH	:Hidrojenin gücü
ppm	:Milyonda bir birim
Ro	:Vitrinit yansıması
S	:Kükürt
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 :S2 kaydedildikten sonra geri kalan organik karbon miktarı

T_{max} :S2 pikinin maksimumuna ulaştığı noktadaki sıcaklık değeri

Bu tezde kullanılan ondalık ayıracı virgöl (“,”)’ dür.

Kısaltmalar

CPI	:Karbon Tercih İndeksi
FID	:Alev İyonizasyon Dedektörü
GC	:Gaz kromatografi
GC-MS	:Gaz kromatografi-Kütle Spektrometresi
HC	:Hidrokarbon
HI	:Hidrojen İndeksi
IFP	:Fransa Petrol Enstitüsü
KA	:Kozlu Acılık Damarı
KB	:Kozlu Büyük Damar
KD	:Kozlu Domuzcu Damarı
OEP	:Teklerin Çiftler Üzerine Baskınlığı
OI	:Oksijen İndeksi
PI	:Üretim indeksi
Ph	:Fitan
Pr	:Pristan
PY	:Potansiyel Ürün
RC	:Rezidüel Karbon
RE	:Rock-Eval
TKİ	:Türkiye Kömür İşletmeleri
TTK	:Türkiye Taşkömürü Kurumu
Tm	:Trisnorhopan
TOC	:Toplam Organik Karbon
TPAO	:Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
Ts	:Trisnorneohopan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İnceleme alanının yer bulduru haritası	2
Şekil 3.1. TTK Kozlu taşkömür işletmesi maden sahası	23
Şekil 3.2. Çalışma alanından alınan kömür örneklerinin galerilerinin konumları (TTK, 2016)	24
Şekil 3.3. Rock-Eval piroliz yönteminde analiz döngüsü, örneklerin kaydedilmesi ve hidrokarbon araştırmalarında uygulanması (Bordenave 1993).....	25
Şekil 4.1. İnceleme alanı ve yakın çevresinin genel jeoloji haritası (Alan ve Aksay 2002'den değiştirilerek alınmıştır)	30
Şekil 4.2. Kozlu işletmesi Kozlu Formasyonu içindeki işletilen kömür damarları ve kalınlıkları (Hoşgörmez 2007)	32
Şekil 4.3. Kozlu Formasyonundaki Büyük, Domuzcu ve Acılık damarlarının dikme kesiti (TTK Kozlu İşletmesi Plan Bürosu 2010' dan değiştirilerek alınmıştır).....	33
Şekil 4.4. İnceleme alanındaki damarlara ait kömür/kömürlü örneklerin HI- Tmax diyagramındaki dağılımı (Mukhopadhyay vd. 1995).....	36
Şekil 4.5. İnceleme alanına ait HI-TOC diyagramı.	38
Şekil 4.6. Acılık Damarı, KA-2 örneğine ait gaz kromatogramı	41
Şekil 4.7. Acılık Damarı, KA-20 örneğine ait gaz kromatogramı	42
Şekil 4.8. Domuzcu Damarı, KD-8 örneğine ait gaz kromatogramı	44
Şekil 4.9. Domuzcu Damarı, KD-16 örneğine ait gaz kromatogramı	45
Şekil 4.10. Büyük Damarı, KB-1 örneğine ait gaz kromatogramı	46
Şekil 4.11. Acılık Damarına (KA2-KA20) ait m/z 217 kromatogramları	49
Şekil 4.12. Domuzcu Damarına (KD8-KD16) ait m/z 217 kromatogramları.....	50
Şekil 4.13. Büyük Damara (KB-1) ait m/z 217 kromatogramı.....	51
Şekil 4.14. Acılık Damarları'na (KA-2, KA-20) ait m/z 191 kromatogramları.....	53
Şekil 4.15. Domuzcu Damarları'na (KD-8, KD-16) ait m/z 191 kromatogramları	54
Şekil 4.16. Büyük Damarı'na (KB-1) ait m/z 191 kromatogramı	55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Olgunlaşma parametresi olarak kullanılan T_{max} ve PI verileri (Peters ve Moldovan 1993; Merrill 1991).....	6
Çizelge 2.2. Biyolojik girdi ve depolanma ortamı olarak asiklik (halkalı olmayan) biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)	8
Çizelge 2.3. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)	11
Çizelge 2.4. Biyodegradasyona uğramamış denizel, karasal ve gölsel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri (Peters vd. 2005).....	12
Çizelge 2.5. m/z 217 steran iyon fragmentogramı.....	13
Çizelge 2.6. m/z 191 terpan iyon fragmentogramı	16
Çizelge 4.1. Örneklere ait Rock-Eval piroliz sonuçları	34
Çizelge 4.2. a) Olgunlaşmamış kaynak kayanın türetme potansiyeli (miktarı); b) kerojen tipi ve ürün kalitesi; c) ısıl olgunlaşma (Peters ve Cassa 1994).....	37
Çizelge 4.3. Acılık, Domuzcu ve Büyük damarları'na ait kömür/kömürlü örneklerinin bitüm ve n-alkan değerleri	40
Çizelge 4.4. Jeokimyasal özelliklerine göre kaynak kayanın ortam parametreleri (Peters ve Moldovan 1993)	43
Çizelge 4.5. Organik Maddenin biyomarker özelliklerine göre belirlenen kaynak kaya parametreleri	43
Çizelge 4.6. Kozlu Formasyonu, Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarına ait örnekler için hesaplanan biyomarker parametreleri	47

1. GİRİŞ

Ülkemizde yaygın şekilde kullanılmakta olan fosil enerji kaynaklarının hızlı bir biçimde tükeniyor olması, buna karşılık artan nüfus yoğunluğu ve teknolojik gelişmeler sonucunda enerji kaynaklarına ihtiyacın artması, araştırmacıları, enerji kaynağı olarak dünyada yaygın şekilde kullanılan petrol, kömür ve doğal gaz gibi kaynakları yeni alanlarda bulmaya ve mevcut enerji kaynaklarının etkin olarak kullanımını araştırmaya yöneltmiştir. Kömür, fosil enerji kaynaklarına bağlı ülkemizin, en önemli yerli enerji kaynaklarından biridir ve kömür rezervleri açısından da zengindir. Genellikle linyit yataklarımız fazla olup taşkömürü yatakları sınırlıdır. Ülkemizin önemli taşkömür yataklarından biri de Zonguldak havzasında yer almaktadır. Buradaki yatağın toplam rezervi 1,33 milyar tondur (Oçakoğlu vd. 2013).

Bölgede taşkömürü sahası, 3.885 km²'si karada, 3000 km²'si denizde olmak üzere 6.885 km²'lik bir alanı kapsamaktadır. Havzada, Türkiye Taşkömürü Kurumu'nun (TTK), Kozlu, Üzülmüş, Karadon Müessese Müdürlükleri olmak üzere üç ana üretim merkezi bulunmaktadır (Buzkan 1990). Kozlu Müessesesi; Zonguldak şehir merkezinin 5 km batısında, 9 km²'lik bir alanda üretim faaliyetlerini sürdürmekte olup ülkenin deniz altında metalürjik özellikte taşkömürü üreten tek müessesesidir. Bölgedeki kömürün kalorifik değeri 6700-7200 kcal/kg arasında değişmekte olup doğrudan kok elde edilebilen özelliklere sahiptir (Oçakoğlu vd. 2013).

1.1. Çalışmanın Amacı

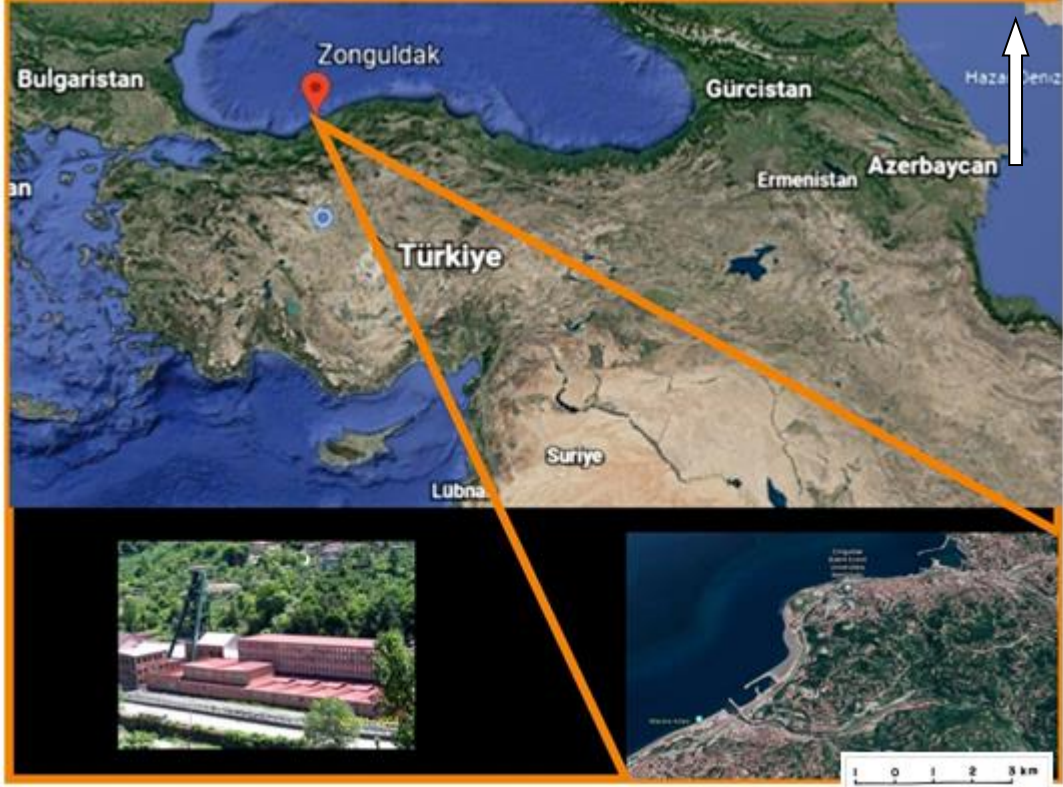
Bu tez kapsamında Vestafaliyen-A yaşlı Kozlu Formasyonu'nun Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarından alınan örnekler üzerinde organik jeokimyasal analizler gerçekleştirilmesi, elde edilecek olan toplam organik karbon (TOC), piroliz ve biyomarker parametreleri ile bu kömür örneklerinin olgunlaşma düzeyleri, çökelme ortamı, organik maddenin kökeni ve kaynak kaya potansiyelinin ortaya konması amaçlanmıştır.

Bölgede, günümüze dek yapılan çalışmalar, bölgenin taş kömürü içermesi nedeniyle genellikle rezerv ve kömür kalite parametreleri üzerinedir. Bunun yanı sıra genel jeoloji, tektonik ve stratigrafi konularında yoğunlaşmış, endüstriyel hammaddeler ve mineraller konusunda da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yapılan literatür çalışmalarından elde edilen veriler sonucunda; Kozlu Formasyonu'nun alt ve orta kesimlerinde yer alan damarlarda yapılan organik jeokimyasal çalışmaların çok sınırlı olduğu tespit edilmiş ve bu nedenle biyomarker jeokimyasından yararlanılarak daha detaylı verilerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma ile paleoortam ve olgunlaşma düzeyleri ayrıntılı şekilde irdelenmesi ve hidrokarbon üretim potansiyellerinin gözden geçirilmesi sağlanacaktır. Bu sayede hem kömür daha verimli şekilde kullanılabilir hem de bu çalışma, bilimsel açıdan önem arz edecektir.

1.2. İnceleme Alanının Konumu

Çalışma alanı, Karadeniz Bölgesinde yer almakta olup, Zonguldak iline bağlı Kozlu ilçesindedir (Şekil 1.1). Bölge 41°-27° Kuzey enlemleri ile 31°-49° Doğu boylamları arasında bulunur. Kuzeydoğusunda Zonguldak Vilayeti, güneybatısında Ereğli, doğusunda Çaycuma, güneydoğusunda Beycuma ve Devrek ilçeleri yer

almaktadır. İl merkezine uzaklığı 5 km'dir. Kozlu'da bulunan Kozlu Taşkömürü İşletmesi şehir merkezinin batısında Öküşne Fayı, doğusunda Damlar ve Adnan Bey Fayı, kuzeyde Karadeniz, güneyinde ise Midi Fayı ile sınırlanan 9 km²'lik bir alanı kapsar (Çizgi Şehir Planlama 2009).



Şekil 1.1. İnceleme alanının yer bulduru haritası

2. KAYNAK TARAMALARI

2.1. Kömür Kavramı ve Oluşumu

2.1.1. Kömür tanımı

Kömür, havanın oksijeni ile doğrudan yanabilen, %55-95 arasında serbest veya bileşim halinde karbon içeren, katı organik kökenli, yandıkları zaman silis veya alüminyum bulunduran, toz halinde kül bırakan, renkleri kahverengi ve siyah arasında değişebilen aynı zamanda mat veya parlak olabilen kayalardır. Mikroskop altında veya gözle görülebilecek şekilde bitki kalıntıları bulundurulabilirler (Özçelik 1991). İçerdikleri organik maddenin türüne göre hümik ve sapropelik olmak üzere iki çeşit kömür bulunmaktadır.

i) Hümik Kömürler: Bataklıkta bir yığışım oluşturacak şekilde biriken cansız büyük ve küçük boy damarlı bitkilerin önce bakterilerin etkisiyle turbaya dönüşmesi ve sonraki gömülme nedeniyle artan yer sıcaklığının etkisi altında turbanın kömürleşmesi sonucu oluşur. Gömülme miktarına göre sırayla linyit, alt bitümlü kömür, taşkömürü, yarı antrasit ve antrasit gibi isimler alırlar. İçerdikleri organik madde tipi III. Tip kerojenidir. Genellikle parlak ve bantlıdırlar (Van Kravelen 1961; Stach vd. 1982).

ii) Sapropelik Kömürler: Deniz, göl, lagün gibi belli bir su derinliği olan havzaların oksijensiz tabanında biriken ve ardından gömülen sapropelin, yine yer sıcaklığının etkisiyle kömürleşmesi ile oluşan mat ve bantlı yapısı olmayan kömürlerdir. I. veya II. tip kerojenleri kapsar. Bu kömürler için turba aşaması söz konusu değildir. Fazla miktarda alg kapsayanlarda "boghead kömürü", spor ve polen bakımından zengin olanlarına ise "cannel kömürü" adı verilir (Berkowitz 1997).

2.1.2. Kömürün oluşumu

Kömürleşme olayı biyokimyasal ve jeokimyasal kömürleşme olarak iki aşamada gerçekleşir. Turba oluşumunu kapsayan biyokimyasal kömürleşme aşamasında bitkilerin bileşiminde bulunan selüloz, hemiselüloz, pektin, sakarid, nişasta ve proteinler, bakteri ve mantarlar tarafından su, karbondioksit ve hümik asite dönüştürülürler (Van Krevelen 1961; Stach vd. 1982). Gömülmenin devam etmesi ile anaerobik koşullarda süren bu olay, kahverengi kömür (yumuşak linyit) basamağına kadar devam eder. Diyajenez ile hümik asitler -OH (hidroksil), -COOH (karboksil) gruplarını kaybedip hüminlere dönüşür. Başlangıçta su içeriği yüksek olan hümik maddeler jel şeklindedir. Biyokimyasal jelleşme süresince homojenleşme, sıkışma, çimentolanma olayları devam eder. Böylece bütün hümik maddeler polimerleşir ve jeokimyasal kömürleşme aşaması başlar (Yağmurlu 1983). Bu aşamada kahverengi kömür, değişik özellikteki linyit ve bitümlü kömür evrelerinden geçerek metaantrasit ve antrasite dönüşür (Stach vd. 1982).

Jeokimyasal kömürleşme süresince mikrobiyal aktivite gözlenmez. Basınç, zaman ve sıcaklık ise bu süreçte çok önemli rol oynarlar. Kömürleşme arttıkça nem yüzdesinde azalma görülür. Bunun başlıca sebebi porozitenin azalması dışında, -OH, -CH₃ (metoksil), -COOH ve -C=O (karbonil) gibi grupların ayrılmasına bağlıdır (Stach vd., 1982). Sert kahverengi kömür aşamasında lignin ve selülozun son kalan artıkları da

hümit maddelere dönüşür. Hümit asitler, asit karakterlerini kaybederek daha büyük moleküllü alkali hümitleri oluşturur. Kömürleşme derecesi arttıkça bitümlü kömürlerde uçucu madde oranı azalır. Antrasit basamağında H/C oranında hızlı bir düşüş, vitrinit yansıması ve optik anizotropide hızlı bir artış görülür (Yağmurlu 1983). Kömür oluşumunun gerçekleşmesi için bazı gerekli koşullar ise şunlardır;

- ✓ Bitki örtüsünün sürekli bir biçimde gelişimine izin veren iklim ve bölgesel koşullar
- ✓ Bitkilerin atmosferdeki oksijenden korunması
- ✓ Kömürleşmenin gerçekleştiği bölgenin sürekli olarak çökmesi
- ✓ Çökme hızının optimum olması (Yağmurlu 1983).

2.1.3. Kömürün sınıflandırılması

Özellikleri birbirinden çok farklı olan kömürleri sınıflayabilmek için esas alınabilecek çok sayıda değişken vardır. Bu yüzden, genellikle birbirine bağlı, bazen birbiriyle çakışan birçok sınıflama sistemi ortaya çıkmıştır. Amerikan ve Alman standart sınıflama sistemleri en çok kullanılan sistemlerdir. Buna göre kömürün sabit karbon içeriği, yansıma değerleri ve ısı değerleri dikkate alınır (Ocakoğlu 2015).

Stratigrafik durumuna göre kömürleri Karbonifer, Permian, Jura ve Tersiyer kömürleri gibi sınıflandırmak mümkündür. Ancak bu sınıflandırma kömürün özelliklerini belirtmemektedir. Her ne kadar turbalar Kuvaterner'de, linyitler Tersiyer'de, taşkömürleri Paleozoyik'te bulunsada, bu durum her yerde geçerli değildir (Ocakoğlu, 2015).

Görünüm ve bazı fiziksel özelliklere göre kömürler; turba, linyit, taşkömürü ve antrasit olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflama, kolay ve pratik olduğundan günlük hayatta çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Ocakoğlu 2015).

Turba bataklıkta, yani suya doymuş bir zemin üzerinde yetişen değişik bitkilerin ölümünden sonra, aynı yerde veya bir miktar taşındıktan sonra, bir yığılım oluşturacak şekilde birikmesi, daha sonra aerobik ve ardından bakteriler tarafından kısmen bozundurulması sonucu oluşan, fakat fazla gömülmedikleri için yer sıcaklığının ve litostatik basıncın etkisi altında kalmamış, dolayısıyla henüz kömürleşmemiş ve katılaşmamış, açık - koyu kahve renginde, gözenekliliği ve su oranı yüksek organik bir çökeldir. Hümit kömürler turbanın kömürleşmesi sonucu oluşurlar (Ünalın 2010).

Linyit, koyu kahverengi ve yumuşak, kömürleşme olayının ilk aşamasını temsil eden en düşük ranklı kömürdür. Bu nedenle bazı linyitlere özgün bitki parçalarını çıplak gözle tanımak olanaklıdır. Yeraltındaki linyitin su oranı %30-70 dolayındadır. Havada uzun süre bekleyen linyit, suyunu kaybederek kolayca ufalanır hale gelir. Karbon (C) oranı %60-70 kadardır ve linyit, koklaşmayan bir kömürdür (Ünalın 2010).

Alt bitümlü kömür, kömürleşme derecesi bakımından linyit ile taş kömürü arasında yer alır. Koyu kahve-siyah renkli olan bu kömürlere "siyah linyit" adı da verilmektedir. Alt bitümlü kömürler, kendiliğinden tutuşmaya elverişlidir. Su kapsamı linyitten düşüktür; bu nedenle hava ile temasta linyite göre daha az ufalanır. Karbon (C) oranı %70 - 80 dolayındadır (Ünalın, 2010).

Taşkömürü, bitümlü kömür şeklinde de adlandırılmaktadır. Koyu gri-siyah renkli ve serttir. Birbiriyle ardalanma sunan parlak ve mat bantlardan (litotip) oluştuğu için bantlı bir yapıya sahiptir. Dokunulduğunda parmakları boyar (IEA 2007). Bu kömürlerde birbirine dik iki sistem şeklinde gelişen ve katmanlanma ile dik çatlaklar yaygındır. Bu çatlaklara klit (cleat) denilmektedir. Bundan dolayı da taşkömürü dikdörtgen prizmalar şeklinde dilimlenir (IEA 2007). Bazı taşkömürleri kok üretimine uygundur. Bunlara koklaşabilir kömür denir. Diğer kömür çeşitleri bu işlem için uygun olmayıp, ancak termik santrallerde yakıt olarak kullanılmaya elverişlidir. Bu tür taşkömürlerine de buhar kömürü (Steam coal) adı verilir (IEA 2007).

Antrasit, parlak, siyah renkli, çok sert ve koklaşmayan bir kömürdür. Metalik bir parlaklığa sahiptir. Antrasit, bir sedimanter havzada gömülmeye bağlı kömürleşme olayının en son aşamasını temsil eder. Sabit karbon oranı % 92 - 98'dir (Ünalın, 2010).

2.2. Toplam Organik Karbon (TOC) ve Piroliz Verileri

Bir çökelim ortamında çökelen organik maddenin tipi, miktarı yada olgunluğu kaynak kayanın ekonomik anlamda önem oluşturabilmesi için bilinmesi gerekli olan kriterlerdir. Bu parametreleri belirleyebilmek için gereken organik jeokimyasal analizler; TOC ve pirolizdir (Philip ve Galvez-Sinibaldi 1991; Bordenave vd. 1993).

Rock-Eval tekniği az miktarda kaya örneği üzerinde uygulanabilmesi, örnekleri bir takım özel hazırlıklar gerektirmeksizin uygun şekilde analizinin yapılabilmesi ve az zamanda çok sayıda örneğin analizini gerçekleştirebilmesi açısından oldukça pratiktir.

2.2.1. Organik madde miktarı

Organik madde miktarını belirlemek için TOC miktarı kullanılmakta olup, kullanılan en yaygın iki yöntem Leco metodu ile piroliz ile oksidasyon mekanizmalarını bir arada bulunduran Rock Eval metodudur. Kaya içerisindeki organik madde miktarını yüzde ağırlık türünden belirlemek için yapılır.

2.2.2. Organik madde tipi

Organik maddenin tipi, kaynak organik madde özellikleri ve kökeninin belirlenmesinde kullanılır. Organik madde tipinin belirlenmesi ise organik petrografik ve organik jeokimyasal veriler ile gerçekleşir.

Kimyasal bileşimlerine göre kayalar, dört tip kerojene ayrılmaktadır.

I. Tip Kerojen: Fitoplanktanların oluşturduğu bu grup, algal kerojenler olarak da adlandırılır. Lignin ve selüloz içermeyen fitoplanktanlar hidrojen bakımından zengindir. Bu yüzden I. tip kerojenlerin H/C oranı ve dolayısıyla gaz oluşturma potansiyeli de oldukça yüksektir (Tissot ve Welte 1984).

II. Tip Kerojen: Yağ (fat) ve mumdan (wax) oluşan lipid bileşenlerden meydana gelir. Özellikle polen parçalarının dışını örten mumlu kısımlar, sporlar ve yapraklar, ikinci tip kerojenleri oluştururlar. Bu tip kerojenlerin H/C oranı ve dolayısıyla gaz-petrol oluşturma potansiyeli I. tip kerojene oranla daha düşüktür. II. tip kerojenler orta-

yüksek sülfür içeriğine sahip olup, oluşumu genellikle indirgen ortamda depolanmış denizel madde ile ilgilidir (Tissot ve Welte 1984).

III. Tip Kerojen: Odunsu bitkilerden meydana gelir. Oksijen bakımından zenginliğinin ve selülozun dekompatasyona uğraması ile oluşan 3. tip kerojenin H/C oranı düşüktür. Bu yüzden petrol oluşturma potansiyeli orta düzeyde olup derinlerde gaz oluşturabilir. Organik madde karasal yüksek bitkilerden türediğinden O/C oranı da yüksektir. Birçok kömür bu tip kerojenden oluşmuştur (Tissot ve Welte 1984).

IV. Tip Kerojen: Değişik kökenli materyallerin, orman yangınları, bakteri ve havanın etkisi veya daha önceki depolanma sürecinde gelişen erozyonal etkiler gibi nedenlerle oksidasyona uğraması sonucu gerçekleşerek oluşturdukları kerojen tipidir (Tissot ve Welte 1984).

2.2.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi

Organik maddenin olgunluk düzeyi, tortul bir havzada çökeliminden itibaren ısı, zaman, basınç ve gömülme gibi etkenlerle fizikokimyasal olarak değişime uğrayıp, hidrokarbon bileşiklerini meydana getirmesi süreci olarak tanımlanmaktadır (Tissot ve Welte 1984). Organik maddenin ısıl gelişimi, organik maddenin birçok fiziksel ve kimyasal özelliğini değiştirmekte, bu değişen özellikler tespit edilerek organik maddenin olgunluğu ölçülebilmektedir (Tissot ve Welte 1984).

Organik yöntemler, kendi içerisinde optik ve kimyasal yöntemler olarak sınıflandırılmakta, kimyasal yöntemlerde ise en çok piroliz ile elde edilen T_{max} ($^{\circ}C$) değeri kullanılmaktadır. Derinlikle doğru orantılı şekilde artış gösteren T_{max} değeri, kaynak kayanın olgunluk değerini ve pirolizin en yüksek ısını gösteren bir parametredir (Espitalie vd 1977).

Ayrıca Rock-Eval analizinden elde edilen Üretim İndeksi (PI) değeri olgunlukla birlikte artar ve T_{max} ile aralarında oldukça iyi bir korelasyon vardır (Çizelge 2.1) (Tissot ve Welte 1984).

Çizelge 2.1. Olgunlaşma parametresi olarak kullanılan T_{max} ve PI verileri (Peters ve Moldovan 1993; Merrill 1991)

OLGUNLUK	T_{max} ($^{\circ}C$)	PI ($S_1/(S_1+S_2)$)
Olgunlaşmamış	<435	<0,10
Erken Olgun	435-445	0,10-0,15
Olgun	445-450	0,25-0,40
İleri Olgun	445-470	>0,40
Aşırı Olgun	>470	-

2.2.4. Kaynak kaya potansiyeli

Kaynak kaya potansiyelini belirlemek için TOC miktarının yanı sıra Rock-Eval piroliz değerlerinden (S_1 ve S_2) faydalanılır. S_1 , kaya içerisinde daha önceden oluşmuş ancak dışarı atılmamış hidrokarbon miktarını, S_2 ise hidrokarbona dönüşmemiş ama kayanın pirolizi ile hidrokarbona dönüştürülebilen organik madde miktarını temsil eder. Bu değerlerin toplamı sonucu oluşan Potansiyel Ürün (PY) parametresi ile kayanın hidrokarbon potansiyeli hakkında bilgi sağlanabilir (Tissot ve Welte, 1984). Yani özetle Potansiyel Ürün, tam olgun kaynak kayadan türeyebilecek toplam hidrokarbon miktarına denk gelmektedir (Demaison ve Huizinga 1994).

Kaynak kayanın nicel sınıflamasını Tissot ve Welte (1984) şu şekilde yapmıştır:

- $(S_1+S_2) < 2$ kg/ton; petrol ana kayası olamazlar
- 2 kg/ton $< (S_1+S_2) < 6$ kg/ton; orta derecede petrol ana kayası olabilirler
- $(S_1+S_2) > 6$ kg/ton; iyi derecede petrol ana kayası olabilirler.

2.3. Biyomarker Jeokimyası

2.3.1. n-alkan ve isoprenoidler

Gaz kromatografi (GC) analizi, organik jeokimyanın temel analizlerinden birisidir. Fiyatı ve diğer analitik yöntemlerden daha yönlü olması, az örnek gerektirmesi, organik madde için pik oranlarının geniş bir veri tabanında dijital olarak kaydedilmesi ve bilgisayar kullanılarak istatistiksel olarak mukayese imkanı sağlaması bakımından yaygın olarak kullanılır (Peters ve Moldowan 1993).

GC analizi, organik madde girdisine, biyolojik bozunmalara ya da ısısal olgunluklara karşı duyarlı bir analiz çeşitidir. Bundan dolayı gaz kromatogramları yorumlanarak organik maddenin ilişkili olduğu sedimanın çökeltme ortamı, organik madde tipi, organik maddenin olgunluk derecesi ve biyolojik bozunma gibi bilgiler verilebilir (Çizelge 2.2). Aynı zamanda organik madde örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel dağılımlarını gösterir.

Çizelge 2.2. Biyolojik girdi ve depolanma ortamı olarak asiklik (halkalı olmayan) biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)

BİLEŞİK	BIYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
nC₁₅, nC₁₇, nC₁₉	Alg	Göl, deniz
nC₁₅, nC₁₇, nC₁₉	~Ordoisiyen, <i>G.prisca</i>	Tropikal deniz
nC₂₇, nC₂₉, nC₃₁	Yüksek bitki	Karasal
nC₂₃ - nC₃₁ (tek)	Denizel olmayan alg	Göl
2-metildokosan	Bakteri	Aşırı Tuzlu
Orta-zincirli monometil alkanlar	Cyanobacteria	Sıcak kaynaklar
Pristan/fitan (düşük)	Phototrop, Archaea	Anoksik
PMI, 2,6,10,15,19-pentameteleikosan	Archaea, Metanojenler, Methanotroplar	Aşırı Tuzlu
C₂₀HBI,2,6,10trimetil-7-(3-metilbutil) dodekan	Diatomlar	Denizel, gösel
C₂₅HBI,2,6,10,14tetrametil-7-(3-metilpentil) pentadekan	Diatomlar	Denizel, gösel
Squalan	Archaea	Aşırı Tuzlu
C₁₃ - C₁₄ baş-baş isoprenoidler	Archaea	Tanımlanamamış
Botryococcan	Yeşil alg (<i>Botryococcus</i>)	Göl/Acı su
16-Desmetil-Botryococcan	Yeşil alg (<i>Botryococcus</i>)	Göl/Acı su
Polymetilsqualan	Yeşil alg (<i>Botryococcus</i>)	Göl/Acı su

n-alkan ve isoprenoidler, gaz kromatogramlarında kaydedilen değerlerdir. Kromatogramlardaki n-alkanların dağılımı, isoprenoidlerin kendi içerisindeki ve n-alkanlar ile oranı, Karbon tercih indeksi (CPI), karasal/sucul ortam oranı (TAR), tek sayılı alkanların çift sayılı alkanlara göre baskınlığı (OEP) ve kısa-orta-uzun zincirli n-alkanların durumuna bağlı olarak yorumlamalar yapılır. (Merill 1991; Peters ve Moldovan 1993).

Kromatogramda yüksek karbon numaralı (23, 25, 27, 29 ve 31) n-alkanlara rastlanması o organik maddenin karasal bitki kökenli olduğunu gösterir (Waples 1985). C₁₅, C₁₇ gibi düşük moleküler ağırlıklı ve tek karbon numaralı n-alkanlar ise algal kaynağı yansıtır. C₂₀-C₃₀ dizisindeki çift karbon numaralı n-alkanların, anoksik

karbonat ya da evaporitler ile ilgili olduğu düşünülmektedir (Tissot ve Welte 1984; Moldowan vd. 1985; Peters ve Moldowan 1993; Hunt 1995).

C₁₇ ve C₃₁ alkanlar sığ ortamlarda oluşmuş örneklerde baskındır. C₁₇ alkan gölsel plankton veya bakterilerden oluşmuştur. C₂₇, C₂₉ ve C₃₁ kara bitkilerinden, kıyı sedimanlarından oluşan kömür ve petrolde yaygın şekilde bulunmaktadır. C₁₅, C₁₇ ve C₁₉ derin deniz sedimanlarından ve petroldeki planktonlardan oluşan hidrokarbonları göstermektedir (Hunt 1995).

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

n-alkanlardan yararlanarak karbon tercih indeksi (CPI) ve tek karbon sayılı alkanların, çift karbon sayılı n-alkanlara baskınlığı (OEP) değerleri kullanılarak ısıl olgunluk ile ilgili yorumlamalar yapılabilmektedir. Bu durumda bu değerlerin 1'in üzerinde (tek tercih) yada altında (çift tercih) olması olgunlaşma oluşmadığını gösterir. En ideal değer 1'dir. CPI ve OEP değerlerinin 1'in altında olması nadir görülen bir durumdur ve tipik olarak petrol ve bitümün karbonat ya da aşırı tuzlu ortamlarda oluştuğunu gösterir (Peters vd. 2005). Olgunluğun artması ile bu değer 1'e yaklaşmaktadır. Karasal organik maddeden türeyen bitümlerde CPI ve OEP değerleri genellikle 1'den büyüktür (Waples 1985).

Pr/Ph oranı korelasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda bitüm ve petrolün biyojenik kökenini anlayabilmek için iyi bir kılavuzdur. Yaygın kullanılan izoprenoid olan pristan ve fitanın kaynağı klorofil-a'dır. Bunlar, diyajenez sırasındaki oksijen seviyesinin işareti olarak kullanılırlar. Bunun sebebi ise pristanın yüksek Eh (oksik-suboksik), fitanın düşük Eh (anoksik) koşullarda oluşmasıdır (Waples 1985). Bundan yola çıkılarak Pr/Ph oranının yüksek değer vermesi (>1) oksik, düşük değer vermesi (<1) anoksik ortamı ifade etmektedir (Tissot ve Welte 1984).

Düşük ısıl ortamlardaki örneklerde Pristan/Fitan oranı paleoortamsal özelliklerin belirlenmesinde kullanılması tavsiye edilmez. Çünkü ısıl olgunluğu petrol türetme aralığında olan örnekler için, yüksek Pr/Ph oranı (>3) oksik şartlar altında karasal organik madde girdisini, düşük değerler ise (<0,6) anoksik ve tuzlu ortamı ifade eder. Bu sebeple Pr/Ph oranının 0,8 ve 2,5 arasında olduğu örnekler için eğer başka destekleyici veri yoksa tek başına paleoortam belirlenmesinde kullanılmaması en doğrusudur (Volkman ve Maxell 1986).

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 homopan indeksi tipik olarak anoksik depolanma şartlarındaki kaynak kayayı gösterir (Hunt 1995). Pr/Ph oranı olgunluktan etkilenmektedir (Tissot ve Welte 1984).

Kömürler yüksek Pr/Ph oranlarına sahiptirler. Bu kömürlerin karasal ortamlardaki oksidasyon ve dekarboksilasyon olaylarına maruz kalması ile açıklanabilir (Didyk vd. 1978). Bazı araştırmacılar ise bu oranın yüksek olmasının, kömürün depolanma ortamının yüksek oksijenli olmasını değil, bitki kökenli materyalin girdisinin fazla olması ile ilişkilendirmiştir (Ten Haven vd. 1987).

İsopirenoide/n-alkan oranları oluşturulurken, gaz kromatogramlarındaki izopirenoidlere en yakın n-alkanlar kullanılır. Pristan n-C₁₇ ile fitan n-C₁₈ ile çok yakın piklerdir. Bu sebeple Pr/ n-C₁₇ ve Ph/ n-C₁₈ oranları kullanılmaktadır. İsopirenoide/n-alkan oranı, kırılma ile kerojenden daha çok n-alkan serbest kaldığından dolayı olgunluğun artması ile oran azalır. Bu durum biyolojik bozunmaya uğramamış organik madde örnekleri için bir olgunluk parametresi olarak kullanılmaktadır. Biyolojik bozunma ile n-alkanların daha kolay yok olmasıyla oran artmaktadır. Organik madde girdisi ve ikincil olaylar bu oranı etkileyebilmektedir (Tissot ve Welte 1984; Hunt 1995).

2.3.2. Biyomarker (GC-MS) analizi

Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi isminden belli olduğu üzere iki analitik metodun bir kombinasyonudur. Bu iki teknik birleştirilerek çok küçük miktarlarda sedimanter organik maddeleri ve jeokimyasal bileşenleri hatasız analiz edebilmektedir. GC-MS tekniğinin ana avantajları, analiz için çok az miktarda malzeme gerektirmesi, saklanma süresi ve fiziksel şartlardaki değişimlere karşı duyarlı olmamasıdır (Noble vd. 1991).

GC-MS analizi kompleks hidrokarbon karışımlarındaki özel organik bileşenlerin oluşum ve dağılımlarını çalışmak için kullanılan analitik bir tekniktir. Petrol ve bitümlerin GC-MS analizleri öncelikle biyomarker olarak adlandırılan iz organik maddelerin dağılımlarını karakterize etmek için kullanılır (Noble vd. 1991; Peters ve Moldowan 1993). Biyomarkerların yaşayan organizmaların kalıntılarından ve sediman içine alınan, karbonat iskeletleri ile doğrudan ilişkide bulunan organik bileşenler olmasından dolayı bunlara jeokimyasal fosil ismi de verilebilmektedir (Noble vd. 1991). Jeokimyasal fosil olarak adlandırılan biyomarkerlar, jeologlar tarafından yaygın olarak kullanılan makro ya da mikro fosiller gibi kullanılabilir (Tissot ve Welte 1984). Bunlar yeraltındaki gömülme ile oluşan kimyasal değişikliklere ve sedimantasyon süresince dahil olunan organik maddenin tipine bağlıdır. Depolanma alanları sürekli değiştiğinden biyomarker dağılımları genellikle farklıdır ve jeolojik örneklerin parmak izleri anlamında bir kullanım sağlarlar (Noble vd. 1991).

Biyomarkerlar, organik maddeyi oluşturan fitoplankton, zooplankton ve bakteriler gibi denizel; spor, polen ve mumsu maddeler gibi karasal organik maddeler içerisinde bulunan moleküllerdir. Göç ve ısıl olgunluk gibi alterasyonlara karşı

dirençli olmaları ve organizma içindeki orijinal kimyasal yapı iskeletini hidrokarbon içerisinde de korumaları biyomarkerın karakteristik özellikleridir. Bu sebeple biyomarker verileri kullanılarak organik maddenin çökme ortamı türü, çökme ortamının türü, çökme ortamında var olan koşullar ve organik maddeyi içeren kayacın litolojisi hakkında bilgi sağlayabilmek için kullanılırlar (Hunt 1995) (Çizelge 2.3, Çizelge 2.4).

Çizelge 2.3. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)

BİLEŞEN	BİYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
DOYMUŞLAR		
C ₂₅ -C ₃₄ makrosiklik alkanlar	Yeşil alg, <i>Bortyococcus</i>	Göl-Acı
C ₁₅ -C ₂₃ sikloheksil alkanlar (tek)	~Ordovisiyen, <i>G. prisca</i>	Denizel
β -karoten	Cyanobakteri, alg	Kurak,hipersalin
Fillokladanlar	Kozalaklı ağaç	Karasal
4β-Eudesman	Yüksek bitkiler	Karasal
C ₁₉ -C ₂₀ trisiklik terpanlar	<i>Tasmanites?</i>	Denizel, yüksek enlem
C ₂₄ tetrasiklik terpanlar	Bilinmiyor	Hipersalin
C ₂₇ -C ₂₉ steranlar	Alg ve yüksek bitkiler	Değişken
23,24-Dimetil-kolestanlar	Dinoflegellatlar?, haptophytes	Denizel
C ₃₀ 24-n-propil-kolestan (4-desmetil)	Chrysophyte alg	Denizel
4-Metilsteran	Bazı bakteriler/dinoflegellatlar	Göl yada deni
Pregnan, homopregnan	Bilinmiyor	Hipersalin
Diasteranlar	Alg/yüksek bitkiler	Kilce zengin kayaçlar
Dinosteranlar	Dinoflegellatlar	Denizel, Triyas yada daha genç
25,28,30-trisnorhopan	Bakteri	Anoksik deniz, upwelling?
28,30-bisnorhopan		
C ₃₅ 17α, 21β(H)-hopan	Bakteri	İndirgen-anoksik
Norhopan (C ₂₉ hopan)	Değişken	Karbonat/evaporit
2-Metilhopan	Cyanobakteri	Kapalı havza
3β-Metilhopan	Metanotrofik bakteri	Gösel?
Bikadinan	Yüksek bitki	Karasal
23,28-Bisnorhopan	Yüksek bitki	Karasal
Gamaseran	Bakteriler üzerinde beslenen tetrahymanol	Tabakalı su, sülfat indirgeyen, hipersalin (düşük steroller)
18α-Oleanan	Kretase veya daha genç yüksek bitkiler	Paralik
Hekzahidrobenzohopanlar	Bakteri	Anoksik, karbonat-anhidrit

Biyomarkerlar, sedimanter organik madde içerisinde, çok farklı tiplerde bulunurlar. En sık rastlanılan türler genellikle temel karbon iskeletine göre sınıflandırılırlar. Bu çalışmada kullanılan terpan ve steranlar yaygın olarak kullanılan biyomarkerlardır. Biyomarker grupları genellikle organik madde tipi ve çökmenin

olduğu ortam hakkında bilgi elde etmek için kullanılabilen belli bilgi verici organizmalarla ilişkili olabilmektedir (Noble vd. 1991)

Çizelge 2.4. Biyodegradasyona uğramamış denizel, karasal ve gölsel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri (Peters vd. 2005)

	<i>Denizel</i>	<i>Karasal</i>	<i>Gölsel</i>
Sülfür (ağırlıkça %)	Yüksek (anoksik)	Düşük	Düşük
C₂₁-C₃₅ n-alkanlar	Düşük	Yüksek	Yüksek
Pristan/fitan	<2	>3	~1-3
Pristan /nC₁₇	Düşük (<0,5)	Yüksek (>0,6)	-
4-Metilsteran	Orta	Düşük	Yüksek
C₂₇-C₂₉ steran	Yüksek C28	Yüksek C29	Yüksek C27
C₃₀ 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 ya da yok

Steranlar, birçok yüksek bitki ve alglerde bol miktarda, prokaryotik organizmalar içinde ise çok nadir ya da hiç bulunmayan sterollerden oluşan, streoidlerin biyolojik işaretçileri olup, tüm organizmalarda vardır; ancak cyanobakteride (mavi-yeşil algler) çok daha gelişmiş şekillerde bulunurlar. Steroid molekülleri diyajenetik değişiklikler ile steran hidrokarbonlarına dönüşürler (Waples 1985). Steranlar içinde en yaygın olanları C₂₈ steran-ergostane, C₂₉ steran-stigmastane ve C₂₇ steran-cholestane'dir.

C₂₇, C₂₈, C₂₉ ve C₃₀ steranların her birinin oranı örnekten örneğe önemli derecede farklı olabilmektedir. Bu durum, sedimana katılım yapan organik materyalin tipine bağlı olarak değişir. Huang ve Meinschein (1979), C₂₇-C₂₉ düzenli sterollerin görel oranlarının spesifik ortamlarla ilişkili olduğunu ve steranların değerli paleoortamsal bilgiler vereceğini ileri sürmüşlerdir. Yüksek bitkiler genellikle baskın sterol olarak C₂₉ içermektedir. Buradan yola çıkarak C₂₉ steran baskınlığının karasal organik maddeyi işaret ettiği söylenebilir (Huang ve Meinschein 1979; Robinson 1987; Abrams vd. 1999). Fakat bazı C₂₉ steranlar karasal etkilerden uzak pelajik ortamlarda çökelen denizel sedimanlarda da gözlenmiştir (Volkman 1988). C₂₇ steran baskınlığının

denizel fitoplanktonların baskınlığını işaret ettiği ileri sürülmüştür (Huang ve Meinschein 1979). C₂₈ steran ise, üç steranın en az bulunanıdır ve nispeten bol olduğu durumlar göl alglerinin yoğun katılımını işaret etmektedir (Waples ve Machihara 1991). C₃₀ steranları yalnızca denizel ortamlardadır ve hiç olmaması durumu genellikle denizel olmayan petrol ya da bitümlere denk geldiğini ifade eder (Peters ve Moldovan 1993). Steranlarla yapılan çalışmalar m/z 217 kütle fregmantogramı üzerinde belirlenen piklerle gerçekleştirilmektedir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5. m/z 217 steran iyon fragmentogramı

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 13α(H),17β(H)-Diasteran (20R)
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)

Diasteranlar; düzensiz steranlar olarak bilinirler. Bunların en kolay şekilde, kil katalistlerinin rol oynadığı klastik sedimanlarda oluştuğu gözlemlenmiştir (Waples ve Machihara 1991).

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

Steran dağılımları organik maddenin olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi vermektedir. Steranlar ile yapılan olgunluk belirlemeye yönelik çalışmalarda, 20S/(20S+20R) steran izomerizasyonu, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran izomerizasyonu, ve diasteran/steran oranları kullanılmıştır.

20S/(20S+20R) İzomerizasyonu: Steranlar biyolojik olarak 20R konfigürasyonuna sahip $\alpha\alpha\alpha$ formu olarak bulunurlar. Olgunluğun artması ile 20R konfigürasyonları 20S'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).

$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran İzomerizasyonu: 14 β (H), 17 β (H) ve 4 α (H), 17 α (H) formlarının oranı, steranlardan elde edilen bir diğer olgunluk parametresidir. Biyolojik olarak bulunan $\alpha\alpha$ formu olgunluğun artması ile dereceli olarak $\beta\beta$ formuna dönüşmektedir (Mackenzie vd. 1980; Spiro 1984; Seifert ve Moldowan 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 olur. 0,67-0,71 aralığında dengeye ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan 1986). Diyagram bir olgunlaşma parametresini diğer parametreye karşı kontrol etmek için de kullanılabilir yada yeraltında farklı sıcaklık değerlerinde olan örnekleri gösterebilir (Huang vd. 1990).

Diasteran/Steran: Bu oran yaygın olarak karbonat-klastik kayaçları ayırt etmede kullanılır. Diasteran oranı eğer düşükse anoksik-kil bakımından fakir olan karbonat kayaçlarını, yüksekse bol killi kaynak kayaları temsil eder (Mello vd. 1988, Peters ve Moldowan 1993). Bu oran, sadece litolojiye değil ayrıca olgunluk ve biyolojik bozunmaya da bağlı olarak değişir. Yüksek bir diasteran/steran oranı, yüksek olgunluktan ve biyolojik bozunmadan da kaynaklanabilir. Bunun nedeni biyolojik bozunmada steranların, diasteranlara göre daha çok tahrip edilmesidir. Erken olgun-aşırı olgunlaşma başlangıcına kadar spesifik bir parametredir ve kısmen çökeltme ortamına bağlıdır. Sonuç olarak bu oran sadece benzer kaynak kaya organik fasiyesinden oluşan bitüm veya petrol karşılaştırılabildiğinde kullanımı uygundur. Asidik killerle kataliz, sedimanlardaki steranları açıklayan mekanizma olarak önerilir (Rubinstein vd. 1975). Asidik killerle kataliz, diasteranların öncüsü olan steranları diasteranlara dönüşümü için gereklidir (Kirk ve Shaw 1975).

Terpanlar, triterpan, hopan ve homohopan gruplarının genel ismidir. Organik maddedeki terpanların birçoğunun kökenini bakteriyel (prokaryotik) lipid zarlarında bulunan bakteriohopanterol oluşturur (Peters ve Moldovan 1991). Bazı trisiklik terpanlar karasal yüksek bitki kaynaklı organik maddeyi işaret eder (C₁₉-C₂₀) (Çizelge 2.6).

Hopanlar pentasiklik triterpanlardır ve hemen hemen tamamen bakterilerden türemektedirler. Yaygın olarak 4 tane 6 üyeli halka ve 1 tane 5 üyeli halkanın birleşmesiyle oluşurlar. C₂₉ ve C₃₀ hopanlar, ortamsal belirleyici olarak kullanılmamasına rağmen organikçe zengin karbonat ve evaporitlerden elde edilen bitüm ve petrolerde C₂₉ hopanın alışılmamış yüksek değerlere sahip olduğu ileri sürülür (Waples ve Machihara 1991). C₂₉/C₃₀ hopan oranının karbonatlığın bir ölçütü olarak kullanıldığı görülmüştür (Riva vd. 1989). Brooks (1986), yüksek C₂₉ hopan bileşiminin olenan ve bisnorlupan bileşimli örneklerde meydana gelebileceğini her ikisinin de

karasal özellikleri işaret ettiğini belirtmiştir. C_{29}/C_{30} hopanın 1'den büyük olması anoksik koşullarda marn ve karbonatlar, 1'den küçük olması durumunda ise kırıntılı kaynak kayayı ifade ettiği gözlemlenmiştir (Riva vd. 1989; Waples ve Machihara 1991, Peters vd. 2005).

Steran/Hopan oranının 1'den büyük olması durumunda planktonik/bentik alglerden oluşan denizel organik maddeyi gösterirken, bu oranın 1'den küçük olması karasal ya da bakteriyel olarak tekrar işlem görmüş organik maddeyi yansıtır (Tissot ve Welte 1984).

Homohopanlar, mikroorganizmalardan oluşan ve 30'dan fazla karbon atomu içeren hopanlardır. Rankı düşük olan kömürlerde baskın hopanoid $17\alpha(H)$ -, homohopanların 22S ve 22R epimerlerdir ve bunlar asidik ortamlarda oluşan turba ve kömürler için karakteristiktir (Amijaya 2006). Örnekten örneğe baktıkça $17\alpha(H)$ -homohopan dağılımlarının önemli derece değiştiği ve paleoortam belirlemek açısından önemli olduğu görülmüştür (Waples ve Machihara 1991; Wang ve Philp 1997). C_{31} - C_{35} homologlarının dağılımındaki değişiklikler kaynak kaya çökeli boyunca oluşan değişiklikleri yansıtır (Hunt 1995). C_{31} 'den C_{35} 'e doğru pik yüksekliğinin düzenli bir azalma göstermesi kırıntılı fasiyesi yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan 1991). C_{35} homohopanların yüksek değerleri karbonat ve evaporitlerle ilişkilendirilir (Connan vd. 1986). Karbonatlığın bir ölçütü olarak C_{35}/C_{34} homohopan oranı önerilir. Peters ve Moldowan (1991), yüksek bir C_{35}/C_{34} homohopan oranını litolojik etkenlerden ziyade, çökme boyunca oluşan yüksek indirgeyici şartlar yani düşük Eh seviyesi ile ilişkilendirmeyi uygun görmüştür. C_{31} - C_{35} homohopan dağılımları homohopan indeksi kullanılarak yorumlanmaktadır. Homohopan indeksi, $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$, 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 çökme 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).

Çizelge 2.6. m/z 191 terpan iyon fragmentogramı

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

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

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). Tm (C_{27} 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan)/Ts (C_{27} 18 α (H)-22,29,30 Trisnorhopan: Tm/Ts oranlarının (Ts/Tm oranı olarak da bilinmektedir) yalnızca olgunlaşma ile olduğu kadar diyajenetik koşullarla da etkilendiği bilinmektedir. Tm/Ts oranlarından yararlanılarak paleoortam yorumları yapılması güçtür. Bunun nedeni olarak ise Tm/Ts oranları ile litoloji arasındaki ilişkinin tam olarak belirlenememesi ve oksik sedimentlerde anoksik olanlara göre daha yüksek olmasıdır (Moldowan vd. 1986).

Gamaseran, yüksek tuzluluğa sahip göl ve deniz için karakteristik bir biyomarkerdir. Bununla Pr/Ph oranında ters bir ilişki bulunur. Çökeltme alanında suyun tuzluluk oranının artması tabakaların yoğunluğunu arttırmakta, bununla beraber oksijen içeriği azalmaktadır (Waples ve Machihara 1991; Peters ve Moldowan 1993; Hunt 1995). Büyük miktarları yüksek indirgeyici ve tuzlu ortamı yansıtmaya rağmen gamaseranın olmaması da bunun aksini ispat etmemektedir (Moldowan vd. 1985). Gamaseran indeksi; $10 \times \text{Gamaseran}/(\text{Gamaseran}+\text{Hopan})$, Gamaseran/ C_{31} 22R hopan ve en yaygın şekilde kullanılan Gamaseran /17 α (H)- hopan, 21 β (H)- hopan şeklinde hesaplanmakta olup, çökeltme ortamının yorumlanmasında ve farklı kaynak kaya ya da bitümlerin korelasyonunda kullanılmaktadır (Hunt 1995; Peters vd. 2005).

Oleanan, yüksek bitkilerin angiospermleri (otsu bitki) başta olmak üzere karasal kaynaklardan türediği düşünülen, karasal organik madde kaynağı için karakteristik olan bir biyomarkerdir (Peters ve Moldowan 1991). Kretase'den daha yaşlı hiçbir kaynak kayada gözlenmediğinden dolayı varlığı Kretase yada daha genç bir yaşta işaret eder (Waples ve Machihara 1991; Hunt 1995; Peters ve Moldowan 1993). Ancak yaş belirlenmesinden ziyade karasal organik madde girdisi olarak yorumlamak daha sağlıklı bilgiler elde etmemizi sağlar. Oleanan indeksi, Oleanan/ C_{30} hopan oranıdır. Yüksek bir değer (>%30) güçlü bir karasal organik madde girdisini, düşük bir değer (<%10) önemsiz bir karasal girdiyi gösterir (Hunt 1995).

17 α (H)-diahopan/18 α (H)-30-norneohopan (C_{30}^*/C_{29} Ts) oranları biyolojik bozunmaya dayanıklı oldukları için özellikle biyolojik bozunmanın olduğu durumlarda kullanılabilir. C_{30}^* karasal kaynaklı petrol ve kömürde bulunduğu için karasal bir işarettir ve karasal organik madde girdisi açısından zengin birçok kaynak kaya oksik-yarı oksik şartlarda depolanır ve kilce zengindir. Yüksek C_{30}^*/C_{29} Ts oranları bakteriyel girdisi olan, kil içeren ve oksik-yarı oksik depolanma şartlarını karakterize eder (Peters vd. 2005).

Biyomarkerlar ısısal reaksiyonlara bağlı olarak sıcaklık ve sıcaklığın etki ettiği süreye bağlı olarak bir takım dönüşümlere uğrayabilir, böylelikle ısısal zaman ve olgunluğun bir belirleyicisi olarak kullanılabilirler.

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 (Waples ve Machihara 1991).

Terpanlar için biyomarker verileri ile yapılan olgunluk belirlemeye yönelik çalışmalarda, 22S/(22S+22R) homohopan izomerizasyonu, Ts/(Ts+Tm), C_{29} Ts/(C_{29} Hopan+ C_{29} Ts) ve moretan/hopan oranları kullanılmıştır.

22S/(22S+22R) Homohopan İzomerizasyonu: C₃₁-C₃₅ 17 α -Hopanların C-22 pozisyonundaki izomerizasyonu petrol ve bitümün ısıl olgunlaşma belirteci olarak R steranlarda C-20 izomerizasyonu gibi birçok biyomarker reaksiyonlarından daha önce meydana gelir (Ensminger vd. 1977). Hopanlar, biyolojik olarak stres altında dereceli şekilde 22R ve 22S karışımına dönüşen 22R konfigürasyonuna sahiptirler (Waples ve Machihara 1991; Hunt 1995). Bu oran, olgunlaşmamış-erken olgun oluşumlar için kullanılır. 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). 0,50-0,54 arasında 22S/(22S+22R) oranı gösteren örnekler nadiren petrol oluşumuna girerken 0,57-0,62 arasındaki değerler petrol oluşumunun esas fazına ulaştığını gösterir. Çok az termal strese maruz kalan bazı petroler 0,50'nin altında değer verebilir. Litoloji gibi temel etmenler 17 α -homohopan izomerizasyonunun oranını etkileyebilir (Moldowan vd. 1992). Genellikle 22S/(22S+22R) oranı hesaplanırken C₃₁-C₃₅ homohopanlarının her biri kullanılabilir ancak genellikle C₃₁ veya C₃₂ homohopan sonuçları kullanılmaktadır.

Ts/(Ts+Tm): C₂₇ hopanların göreceli duraylılığını baz alan ancak kaynağa da bağlı olan ısıl olgunlaşma parametrelerindedir. C₂₇ 18 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan'ı ifade eden (Ts), ısıl olgunluğa karşı C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan'ını ifade eden (Tm)'den daha dayanıklıdır (Seifert ve Moldowan 1978; Hunt 1995). Dolayısıyla Ts/(Ts+Tm) oranı olgunluğun bir parametresidir. Bu oran, kataliz reaksiyonlarına karşı hassasiyet gösterebilir. Kömürlerde yüksek Tm/Ts oranları oksik-yarı oksik depolanma şartlarını göstermektedir. (Amijaya 2006).

C₂₉ Ts/(C₂₉ Hopan+C₂₉ Ts): Olgunlaşma aralığı belirgin değildir. C₂₉ Ts/(C₂₉ Hopan+C₂₉ Ts) oranı, Ts/(Ts+Tm) oranının ısıl olgunlaşmanın etkisi ile karşılaştırılabilir ancak çok az bir fark bulunmaktadır.

Moretan/Hopan: Olgunlaşmamış-erken olgun petrol oluşumu için tipiktir. C₂₉ veya C₃₀ homologları kullanılır. Aynı zamanda bu oran kısmen kaynak girdiye ve çökelim ortamına bağlıdır. Moretanlar, 17 α (H)-hopanlardan daha az duraylıdır. Böylece, 17 β (H),21 α (H)-moretanın, 17 α (H),21 β (H)-hopana oranı ısıl olgunluk arttıkça, azalır (Kvenvolden ve Simoneit 1990). Moretan ve hopan arasındaki bu ilişki moretan/hopan oranının olgunluk parametresi olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır (Seifert ve Moldowan 1981; Cornford vd. 1983; Curiale 1986; Grantham 1986; Bazhenova ve Arefiev 1990). Bu oran, C₂₉ ve C₃₀ moretan ve hopanlar kullanılarak hesaplanabileceği bunlardan sadece herhangi birisi de hesaplamada kullanılabilir. Moretan/hopan oranı 0,15'in üzerinde olduğu örneklerin olgunluk düzeyinin Ro=% 0,6'dan düşük olduğu belirtilmiştir (Waples ve Machihara 1991).

2.4. Önceki Çalışmalar

Çalışma alanı ve yakın çevresinde farklı araştırmacılar tarafından değişik amaçlı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan inceleme alanı ve konumuzu doğrudan ilgilendiren araştırmalar aşağıda verilmiştir:

Atabek (1938); "Zonguldak Mıntıkasında Glakonit ve Fosforik Üzerine Yapılmış Tahkikat Raporu" isimli eserinde, bölgede Albiyen-Venlokiyen zamanında bir çok transgresyon ve regresyon meydana geldiği, bu esnada P₂O₅ ve (K) tenörü düşük bir çok fosforit yatakları oluştuğunu belirtmiştir.

Arni (1940); "Kozlu-Ateşe Dayanıklı Killeri ve Zonguldak Bindetonu Hakkındaki Rapor" isimli eserinde Kozlu bölgesinde, Kozlu vadisinde Karadon Serisi olarak bilinen üst Karbonifer içinde tektonik nedenler yüzünden aşırı deforme olmuş gayri muntazam şekilli Şifertonun bulunduğunu belirtir. Rezervinin 50-100 bin ton dolayında olabileceğini söylemektedir. Aynı zamanda "Şimal Batı Anadolu Taşkömürü Havzasının Garp Bölgesi Jeolojisi Hakkındaki Rapor" adlı çalışmasında Prodükatif Karboniferin üstü örtülü olan bölgelerdeki örtü kalınlığını saptamak ve aynı Prodükatif Karboniferin yapısını öğrenmek üzere dört derin sondaj yapılmasını teklif etmiştir.

Bayramgil (1949); Zonguldak çevresinde yaptığı çalışmada volkanikler içerisinde bol Zeolit mineralleri bulunduğu ve bunların Hölondit, Laumontit ve Epistilbit mineralleri olduğu sonucuna varmıştır.

Akartuna (1952); "Çaycuma–Devrek–Yenice–Kozcağz Bölgesinin Jeolojisi" adlı çalışmasında Paleozoyik yaşlı kristalen seri üzerine gelen Alt Kretase flişi içinde Cyclamina cf. fosilleri bulmuştur.

Zijlstra (1952); "1, 2, 16, 17, 18 ve 19 no'lu kireçlik –Alacağzı ve 20 no'lu Kozlu Sondajının Jeolojik Enterpretasyonu" adlı çalışmasında, ilk kısmında genel olarak sondaj verileri neticeleri ikinci kısmında ise Kozlu'daki 20 no'lu sondajdan bahsetmiştir. Varılan sonuçlar; Alacağzı-Çavuşağzı sondajları için; Bu bölge için yeniden bir rezerv tahkiki yapılmasına neden yoktur ve 19 no'lu sondajdan elde edilen bilgiler Kireçlik-Çavuşağzı'ndaki rezerv görünüre geçirilmesi olası değildir. Kozlu Kılıç kısmındaki sondaj için; Midi basamağı kuzeye doğru 75 derece eğimlidir ve Kılıç serisi daha derin seviyelerde daha düşük yatımlar göstermektedir.

Tokay (1952); "Karadeniz Ereğlisi-Alaplı-Kızıltepe-Alacağzı Bölgesi Jeolojisi" isimli raporunda, Paleozoik'te Üst Siluriyen, Alt Devoniyen ve prodükatif Karbonifer tabakaları bulunduğunu anlatır. Üst Kretasede 9 ayrı birim ayırtlanmış ve bunların üzerine Paleosen fliş fasiyesinin bulunduğunu söylemiştir.

Göksu (1953); Kokaksu'da boksit ile ilgili; Taban (kömür kalkerleri), Boksit seviyesi ve Tavan greleri olmak üzere 3 seviye belirtir.

Ketin (1953); “Zonguldak Vilayetine Bağlı Çaycuma-Eflani Bölgesinin 1/25000'lik Mikyaslı Jeolojik Löverine Ait Memuar” adlı eserinde bölgenin jeolojisine ayrıntılı olarak incelemiş ve stratigrafisi ile tektonik sorunlara açıklık getirmiştir.

Baykal (1954); Ulus-Eflani arasındaki birimleri Kretase yaşlı Wild Fliş ile Tersiyer yaşlı Nummulitik ve kızıl renkli fliş olarak ayırtlamıştır. Ayrıca Mesozoyik'i kat eden eriptif sahreler olduğunu belirtmiştir.

Tokay (1954-1955); “Filyos-Çayağzı-Amasra-Bartın-Kozcağzı-Çaycuma bölgesinde en yaşlı kayaç olarak Üst Silüriyen yada Alt Devoniyen yaşlı “Demirli Killi Gre Şistler” olarak tanımladığı İnkum Formasyonu üzerine uyumlu olarak Devoniyen yaşlı kireçtaşı ve dolomitleri 3 ayrı birim olarak ele almıştır.

Altınlı (1955); Kömürlü Karbonifer serisini otokton ve allokton olarak ayırıp, Arıtdere serisi içinde Walchia fosili ihtiva edip etmediğini tartışmalı olarak kabul etmiştir.

Stach (1955); Alacağzı-Çavuşağzı bölgesinde daha önce çalışmış olanların raporlarına 1, 2, 16, 17, 18 ve 19 nolu sondajların sonuçlarına ve eski işletme imalat planlarına göre, Alacağzı-Çavuşağzı arasındaki taşkömürün rezerv hesabını yapmışlardır.

Albers (1968); 3 Eylül 1968'de Richter ölçeğine göre 6,5-6,7 şiddetinde olan, Amasra ve Bartın'da hasara ve can kaybına neden olan depremin, Çakraz'da kıyı çizgisinin yükselmesine neden olduğunu belirtmiştir.

Özkoçak vd. (1978); “Kuzey Batı Anadolu Taşkömürü Havzasına Genel Bakış (Türkiye 1. Kömür Kongresi 1978)” isimli bildirimlerinde Zonguldak Havzasının tarihçesini ve yapılmış aramaları, sondajlarla birlikte anlattıktan sonra bölgenin stratigrafisini ayrıntılı olarak sunmuşlardır. Bölgedeki birimleri temel formasyonlar, kömürlü formasyonlar ve örtü formasyonlar olarak ayırtlanmış ve bunların litolojik, stratigrafik özelliklerini anlatmışlardır. Zonguldak havzasının doğu-batı istikametinde uzanan ve ekseninde yükselme zonu bulunan, bir senklinoryumdan ibaret olduğunu, Üst Karbonifer paralik serilerinin bir kısmının Kretase trasgresyonuna kadar bu Paleozoyik yaşlı senklinaryum içinde kalıp erozyondan kurtulduğunu belirtirler. Ayrıca havzanın 1/25 000 ölçekli jeolojik haritasını yapmışlardır.

Saner vd. (1981); Zonguldak yakın çevresinde ve Zonguldak doğusuna doğru alanda haritalamalar yapmışlar ve birçok birime formasyon ismi vermişlerdir.

Kerey (1984); “Kuzeybatı Türkiye Karbonifer Birimlerinin Ortamsal Özellikleri” adlı doktora tezinde Alacağzı Formasyonu, Kozlu Formasyonu ve Karadon Formasyonu'nu litofasiyes ve sedimanter yapılarına göre Alacağzı Formasyonunun delta, Kozlu Formasyonu'nun menderesli akarsu ve Karadon Formasyonu'nun da örgülü akarsu rejiminde çökelmiş olduğunu ortaya koymuştur.

Erdem (1985); Kuzeybatı Anadolu Taşkömürü Havzası Kozlu (Zonguldak) bölgesinde Zaman-Sıcaklık-Derinlik ilişkilerinin araştırılması amacını taşıyan bu çalışmada, Sovyet bilim adamlarından Lopatin tarafından geliştirilmiş ve ana kaya olgunluk derecesinin saptanmasında kullanılan vitrinit yansımasının hesap yoluyla bulunmasını sağlayan bir yöntemin bölgede uygulanması yapılmıştır.

Yergök vd. (1987); "Batı Karadeniz Bölgesinin Jeolojisi I" adlı raporlarında Ereğli'den Kastamonu'ya kadar, stratigrafisini ayrıntılı bir şekilde ortaya koyarak, bölgenin 1/25000 ölçekli jeolojik haritasını yapmışlardır.

Şengün vd. (1988); "Daday-Kastamonu-İnebolu Yöresinin Jeolojisi" adlı raporunda, bölgenin 1/25000 ölçekli jeoloji haritasını yapmışlardır. Ayrıca, Paleotetisinin Pondit'ler ile Anatolid'ler arasında yer almış olduğu ve kuzey yönlü bir yitimle, Permokarbonifer-Erken Tersiyer aralığında progresif olarak yok olduğu görüşünü sunmuşlardır.

Tuncel (1988); Kozlu ve Üzülmaz Bölgeleri'nde, işletilebilir kalınlıkta 22 adet kömür damarı içeren Vestfaliyen-A yaşlı yaklaşık 700 m. kalınlıktaki Kozlu Formasyonu'nda yer alan Acılık damarının kömürlü ve killi seviyelerinin palinoloji incelemesi ve her iki bölgenin korelasyonu sağlanmaya çalışılmıştır.

Karayığit (1989); Üzülmaz ve Amasra Bölgelerinde yeraltından alınan kömür örneklerinin kimyasal (nem, kül, uçucu madde, toplam kükürt ve kalori) ve petrografik (vitrit yansımaları, maseral, mineral ve mikrolitotip) özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Kömür damarlarının Stopes terminolojisine göre litotipleri incelenmiş ve kömür damarlarının genellikle klarenden oluştuğu belirlenmiştir.

Orhan ve Canca (1989); Kandilli (Zonguldak) - Değirmenağzı bölgesinin topluca değerlendirilmesi yapılarak, daha önceki çalışmalar yeni bilgiler ve yorumlar ışığı altında tek bir lejand altında toplanmıştır. Önceki sondaj verileri , yeni bilgilerin ışığında yeni sondaj verileriyle değiştirilmiştir. Bölgenin kömür varlığı güncel jeolojik verilerle değerlendirilerek 12 milyon ton rezerv ortaya konmuştur.

Yergök vd. (1989); Batı Karadeniz Bölgesinin Jeolojisi II" adlı raporunda bölgenin, 1/25000 ölçekli jeoloji haritası yapılmış, bölgenin stratigrafisi ayrıntılı bir şekilde ortaya konularak, formasyonların fasiyes özellikleri, yayılımları ve çökelim ortamlarını ortaya koymuşlardır.

Çelikel (1990); TTK Kozlu Müessesesi'nde işletilmekte olan üç kömür damarının gaz içerikleri ölçülmüştür. Ölçü sonuçlarının sondaj derinliğine bağlı olarak değiştiği ve en uygun ölçülerin 10-15 m derinliklerden alınabildiği gözlenmiştir. Çay damarının, örneklerin desorpsiyon hızı yönünden kritik özelliklere sahip olduğu ve üç damarın da çok gazlı, olarak sınırlandırılabilirdiği belirlenmiştir.

Orhan (1995); Kandilli ve Çamlı yörelerinde yapılan 5 adet karotlu sondaj sonucunda , daha önceki çalışmasında belirtilen rezerve ek olarak 6.198.193 ton rezerv artımı sağlamıştır.

Hoşgörmez (1996); Zonguldak ilinin güneydoğusunda ve batısında bulunan Kozlu 20/K ve Gelik 40/G kuyularından alınan örneklerdeki gazların miktarı ve bileşimi incelenmiştir.

Keskin (2000); Zonguldak-Ereğli arasının kütle hareketleri açısından incelenmesi amaçlanmıştır. Yaklaşık 155 km²'lik bir bölgenin 1/25.000 ölçekli jeoloji haritası ve jeoloji kesitleri ile hidrojeoloji, kütle hareketleri, yamaç eğimi, arazi kullanımı ve kütle hareketi risk haritaları hazırlanmıştır. Jeolojik çalışmalar sonucunda, önceki

isimlendirmelere bağılı kalınarak inceleme alanında yaşlıdan gence doğru Yılanlı, Alacaağzı, Kozlu, Karadon, Zonguldak, Velibey, Sapça, Tasmaca, Cemaller, Gökçetepe, Başköy ve Dinlence Formasyon'ları ile alüvyon ve plaj kumu belirlenerek haritalanmıştır. Jeolojik birimler hidrojeolojik özelliklerine göre geçirimsiz, az geçirimli, yarı geçirimli ve geçirimli birimler olarak hidrojeoloji haritası üzerinde gösterilmiştir.

Koçyiğit (2007); Batı Karadeniz bölgesinde Üst Devoniyen-Turnezien ve Kretase yaşlı siyah şeyllerin potansiyel hidrokarbon kaynak kayaç karakteristikleri araştırılmış, bu amaçla, Tasmaca, İnkum, Amasra (Bartın); Küre (Kastamonu) ve Erfelek-Boyabat (Sinop) yörelerinde 5 ayrı stratigrafik istif incelenmiş ve toplam 47 şeyl örneği üzerinde organik jeokimya, XRD ve Kil Fraksiyonu analizleri yapılarak, Üst Devoniyen-Turnezien ve Kretase siyah şeyllerinin hidrokarbon kaynak kaya potansiyeli ve ısıl olgunlukları belirlenmeye çalışılmıştır.

Baysal (2010); Zonguldak ili Kozlu Beldesi'nde oluşabilecek taşkın riskinin jeolojik ve hidrojeolojik olarak belirlenmesi amaçlanmıştır. Taşkınlar ve oluşma sebepleri hakkında bilgi verildikten sonra Kozlu ve yakın çevresinde önceden yapılmış saha çalışmaları incelenerek stratigrafisi ve jeolojisi ortaya konmuştur.

Küçük (2016); Zonguldak-Amasra açıklarının gaz ve gaz hidrat potansiyeli jeofizik yöntemler, jeolojik yöntemler ve gaz hidrat laboratuvar deneyleriyle incelenmiştir. Jeofizik verilerle gaz ve gaz hidrat belirteçleri, jeolojik verilerle ise çalışma alanı sığ tortullarının jeoteknik ve jeokimyasal özellikleri ortaya konmuştur. Ayrıca gaz hidrat laboratuvar deneyleri ile gaz hidrat belirteçleri ve gaz bileşimi ilişkisi saptanmıştır.

Karayiğit vd. (2018); Zonguldak havzasındaki Kozlu, Karadon ve Alacaağzı Formasyonları'daki toplam 3 kuyudan elde edilen Karbonifer yaşlı kömür örnekleri üzerinde petrografik, minerolojik ve jeokimyasal incelemeler yapılmış bunun yanı sıra paleoortam incelemelerinde bulunulmuştur. Elde edilen sonuçların Zonguldak Formasyonun'daki örnekler ile benzerlikleri ve farklılıkları karşılaştırılmıştır. Formasyonların ayrı ayrı iz element özellikleri ortaya konmuş, ayrıca Karbonifer dönemi sonrasındaki kömürlü birimlerin deformasyonları açıklanmıştır.

3. MATERYAL VE METOT

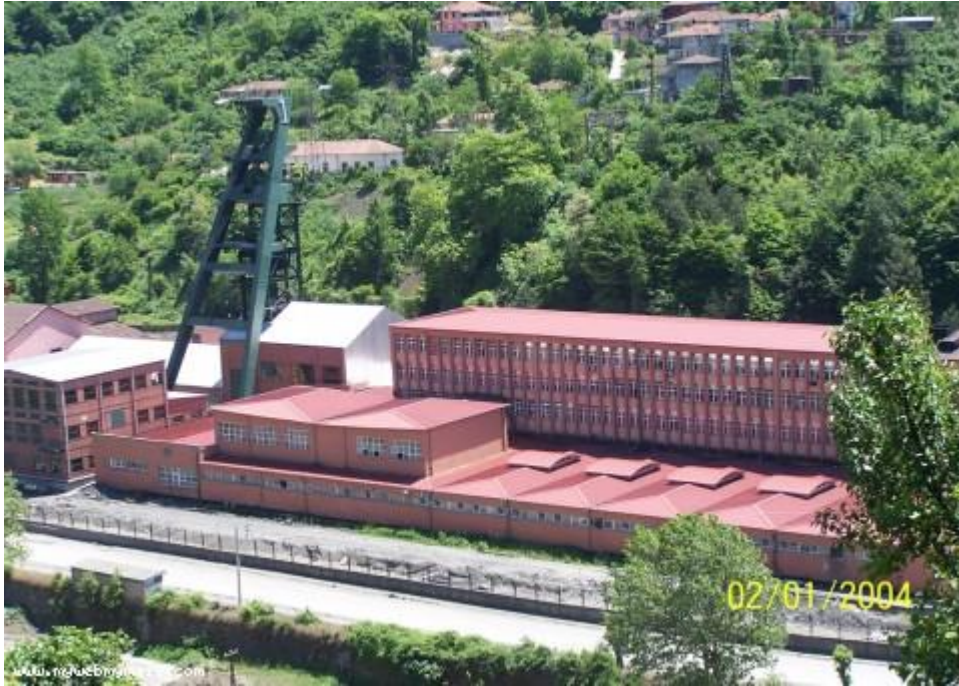
Tezin amacı ve kapsamına yönelik yapılan işlemler büro çalışmaları, arazi çalışmaları ve laboratuvar çalışmaları olarak üç ana başlık altında sınıflandırılmıştır.

3.1. Büro Çalışmaları

Çalışma yapılacak alan ile ilgili bölgedeki yetkili kuruluştan gerekli izinlerin alınması ve alan ile ilgili literatür bilgilerinin toplanması, arazi ve laboratuvar çalışmalarından elde edilen sonuçların yorumlanması ve bu tezin yazım aşaması büro çalışmalarını oluşturmaktadır.

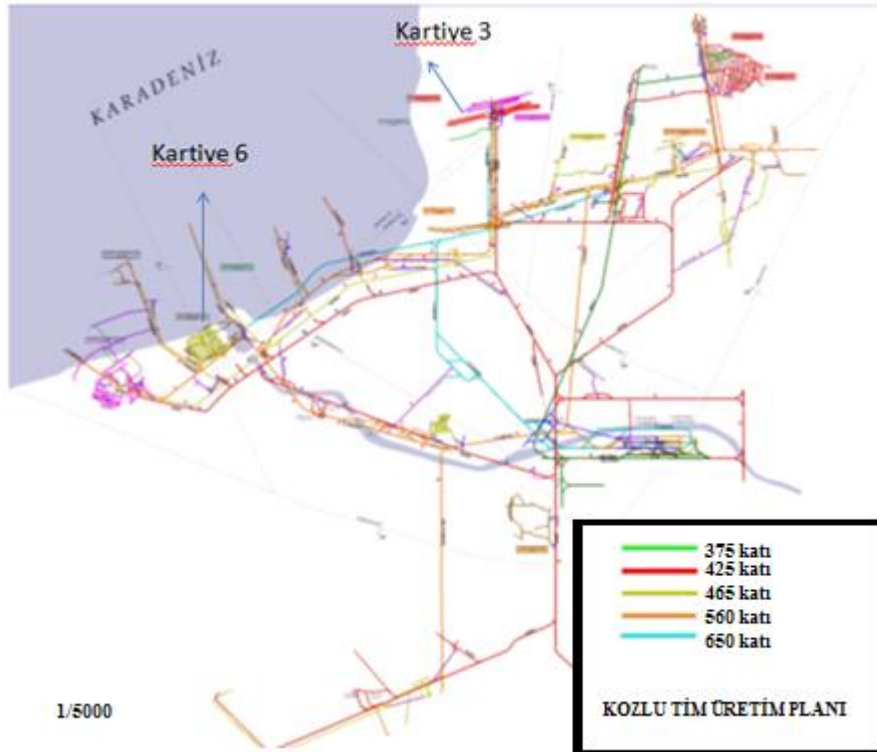
3.2. Arazi Çalışmaları

Arazi çalışmaları Zonguldak'ın Kozlu ilçesindeki Türkiye Taş Kömürleri (TTK) İşletmesi'ne bağlı maden ocağında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. TTK Kozlu taşkömür işletmesi maden sahası

Bölgeden adını alan Kozlu Formasyonu'na bağlı kömür damarlarından (Acılık, Domuzcu, Büyük), analizi yapılmak üzere örnekler alınmıştır. Örnekler sistematik bir şekilde maden içerisindeki galeri aynalarından temin edilmiştir. Bu kapsamda maden işletmesinin "3. kartiye ve 6. kartiye" adı verilen galerilerde, maden içerisinde belirli derinliklere inerek, belirli yüksekliklerde örnekler alınmıştır (Şekil 3.2). Alınan örnekler 6. Kartiye'ye ait Acılık damarı ile 3. Kartiye'ye ait Domuzcu ve Büyük damarlarına ait kömür örnekleridir.



Şekil 3.2. Çalışma alanından alınan kömür örneklerinin galerilerinin konumları (TTK, 2016)

3.3. Laboratuvar Çalışmaları

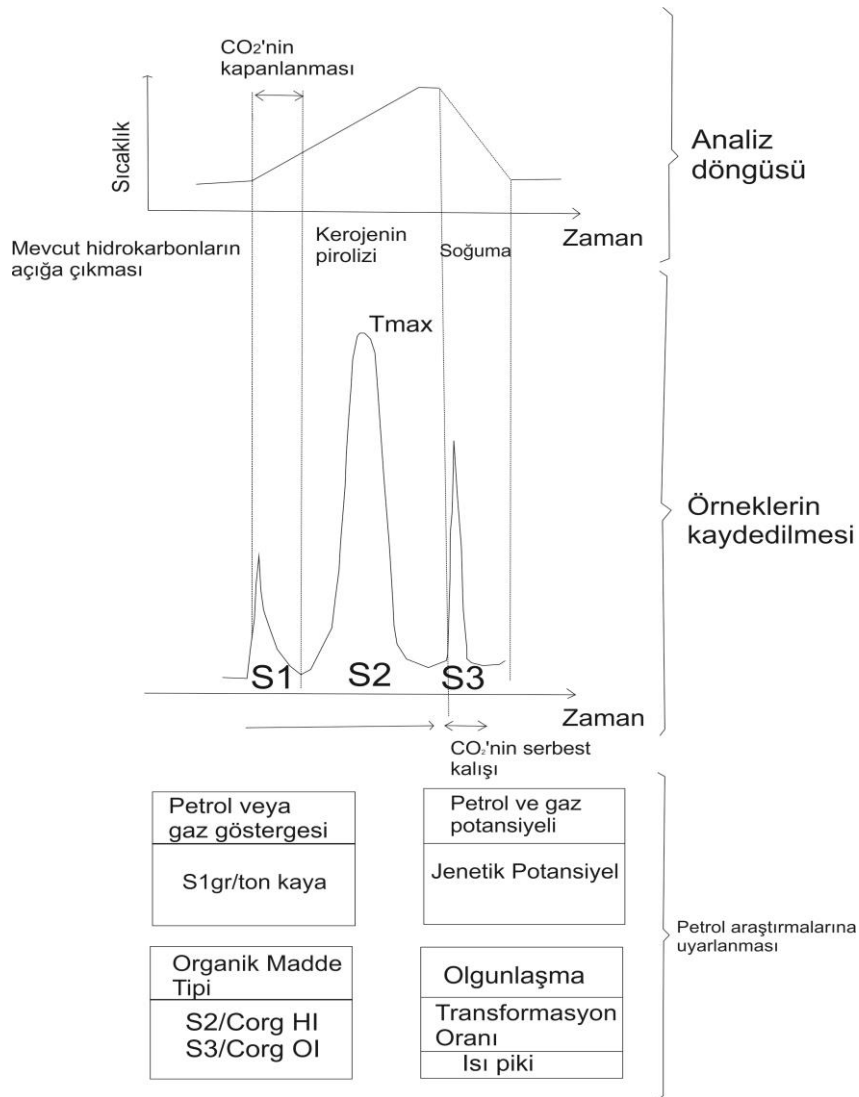
Laboratuvar çalışmaları kapsamında galerilerden sistematik olarak alınan örneklerin organik analizler için düzenlenmesi, numaralandırılarak poşetlenmesi ve hazırlanması işlemleri Akdeniz Üniversitesi Jeokimya Laboratuvarı'nda yapılmış olup, Kaynak kaya analizlerinin tamamı Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) Araştırma Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. TOC ve piroliz analizi

Bu çalışmada TOC ve Piroliz analizleri Rock-Eval IV cihazında, Fransa Petrol Enstitüsü standardına (IFP 160000) uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Cihaz, piroliz ölçüm birimi, oksidasyon ölçüm birimi ve örneği önce S₁, S₂, S₃'ü elde etmek amacıyla piroliz ölçü birimi içerisine, sonra buradan oksidasyon ölçü birimine yerleştirilen otomatik bir örnek taşıyıcısı bölümlerinden oluşur.

Organik maddenin içerdiği serbest hidrokarbonlar 300°C civarında buharlaşır. Analiz yöntemi de öğütülmüş kömür örneklerinin (100 mg) helyum atmosferinde 3 dakika boyunca ısıtılması prensibi ile çalışmaktadır. 3 dk. ısıtılma başlayıp 25°C/dak.'da 600°C'ye kadar artırılır. Bu ısısal-buharlaşma 3 dakikalık bir periyot için bir pik verir ve

bu pik S₁ (mg HC/g kaya) piki olarak adlandırılır. 300-600°C arasında kayadaki kerojenin parçalanmasının yanı sıra resin ve asfaltenler gibi ağır ekstrakt yapabilen bileşikler ayrılır ve bu hidrokarbonlar S₂ (mg HC/g kaya) pikini yani kayaç içerisindeki mevcut HC potansiyelini gösterirler. Oksijen bileşikleri ise 300-390°C arasında parçalanır ve CO₂'i oluşturur. Bu durum S₃ piki (mg CO₂/g kaya) olarak kaydedilir. S₂ pikinin maksimum olduğu sıcaklık T_{max} (°C) ile ifade edilir. T_{max} kayaç örneğinin analiz altında değişen daha önceden geçirmiş olduğu ısıl olgunluğu ifade eder (Espitalie vd. 1977). S₄ piki ise, S₂ kaydından sonra kalan organik karbonun 600°C hava atmosferi altında oksidasyon ile ölçümünün ardından elde edilen CO₂ değeridir ve bu, kalıntı karbon olarak ifade edilir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Rock-Eval piroliz yönteminde analiz döngüsü, örneklerin kaydedilmesi ve hidrokarbon araştırmalarında uygulanması (Bordenave 1993)

TOC miktarı, S_1 , S_2 ve S_3 değerlerinden otomatik olarak hesaplanır ve % ağırlık olarak ifade edilir. S_1 , S_2 , S_3 pik değerleri, T_{max} ve TOC değerleri kullanılarak, kaya içerisindeki organik maddenin çeşitli özelliklerini belirlemek için kullanılan bir takım indeks değerlerine ulaşılır. Buna göre; $[(S_2/TOC) \times 100]$ değeri, hidrojen indeksini (HI), $[(S_3/TOC) \times 100]$ değeri ise oksijen indeksini (OI) verir. Hidrojen indeksi kaynak kayanın hidrojen zenginliğini, oksijen indeksi ise kaynak kayanın oksijen zenginliğini yansıtır. OI, HI ile bağlantılı olarak kaynak kayanın kalitesini ve termal olgunluğunu tahmin etmek için kullanılabilir (Tissot ve Welte 1984; Peters 1986). Bunların yanı sıra bu değerler S_1 ve S_2 değerleri kullanılarak Potansiyel Ürün ($PY = S_1 + S_2$) ve Üretim İndeksi ($PI = S_1 / (S_1 + S_2)$) saptanabilir. Üretim indeksi; üretilmiş olan hidrokarbonların potansiyel hidrokarbonlara olan oranıdır. Oranın düşük olması, olgunlaşmamış ya da aşırı olgunluk sonrası bozunmaya başlamış organik maddeyi gösterir. Potansiyel ürün ise bir ton kayadaki hidrokarbon miktarının kg cinsinden miktarıdır.

Piroliz analizi ile elde edilen değerlerden, Hidrojen İndeksi (S_2/TOC), HI- T_{max} ve HI-OI diyagramlarından yararlanılarak organik madde tipi belirlenebilmektedir. Kerojenin elementer analizi sonucunda elde edilen atomik H/C ve O/C ile HI ve OI doğrudan korele edilebilir. Bu değerler Van Kravelan diyagramına uygulanarak HI-OI diyagramları oluşturulur ve kerojen tipleri, dolayısıyla organik madde tipi belirlenebilir. S_2 -TOC diyagramında ise eğimi 2 olan doğrunun altında kalan tip III, eğimi 2-6 arasında olan doğrular arasında ise tip II ve eğimi 6 olan doğrunun üzerinde olan alan tip I kerojen olarak tanımlanır. Bu diyagram üzerine düşürülen örnekler ait regresyon çizgisinin eğimi kaya içerisindeki piroliz edilebilir hidrokarbon yüzdesini verir. Piroliz okuması sırasında sıcaklığa bağlı olarak S_2 pikindeki değerlerinde hatalar oluşabileceğinden dolayı düzeltmeler yapılması gerekebilir. Organik madde miktarı, dolayısıyla kaynak kaya potansiyeli hakkında bilgi edinebilmek için TOC, S_1 ve S_2 parametrelerinden de faydalanmak gerekir.

Potansiyel Ürün (PY) değeri, kayanın hidrokarbon türüm potansiyelini yorumlamada kullanılmaktadır. Kaynak kayanın, nicel sınıflamasına göre PY değerinin 2'den küçük olduğu durumlarda sadece doğal gaz için uygun olabileceği, 6'dan büyük değerler vermesi durumunda ise iyi derece kaynak kaya oluşturabileceğini gösterir (Tissot ve Welte 1984).

Üretim İndeksi (PI), derinlik artışına bağlı olarak doğru orantılı şekilde artar. Bu değişim derinlikle olabileceği gibi, mevcut kayaya sonradan göç yolu ile gelen hidrokarbonlarla da olabilir (Peters 1986, Peters ve Cassa 1994). Ayrıca T_{max} ve PI arasındaki ilişkinin kerojen tipi ile değişiklik göstermesi nedeniyle bu veriler oluşturulurken diğer verilerden de faydalanarak kullanılması gerekmektedir (Espitalie vd. 1985, Huizinga vd. 1988, Peter ve Cassa 1994, Yalçın 1998).

Kerojen tipi indeksi için, S_2/S_3 formülü kullanılır. Bu indeks kayanın ne kadar hidrokarbon üretebileceği hakkında bilgi almamızı sağlar.

Kaynak kayanın olgunluk değerini veren T_{max} değeri ise pirolizin en yüksek ısısını gösteren bir parametredir. T_{max} değeri derinliğin artışı ile doğru orantılıdır (Espitalie vd. 1977). Bir takım jeolojik, yapısal ve jeokimyasal etmenler (Fay, kıvrım, örnek kalitesi, TOC miktarı, jeotermal gradyan değişikliği, analizi gerçekleştirirken

yapılan bazı hatalar vb.) T_{max} değerinin farklılık sunmasına neden olur (Peters 1986; Yalçın 1998).

3.3.2. Özütleme (Ekstraksiyon) analizi

Analizin temel amacı kayaç içerisindeki serbest hidrokarbonları (bitüm) ayırmaktır. Bitüm terimi, ince taneli sedimanter kayaçların organik çözücülerde (kloroform, metanol vb.) çözünen organik maddeyi tanımlamak için kullanılır. Başka bir deyişle kayadan dışarı atılamayan organik maddeyi tanımlar (Noble vd. 1991).

Bitüm analizleri, TOC değeri % 1-2'den büyük örnekler üzerinde uygulanmalıdır. Bu değerden düşük ise ekonomik değerde karbon birikimi yapması mümkün değildir (Tissot ve Welte 1984).

Bitüm elde edebilmek için farklı çözücü ayırma teknikleri ile sedimanlardan ayrılmakta ve ayırma işlemlerinden sonra çözücü, damıtma ile ortadan kaldırılmaktadır. Daha sonra bitüm, kolon kromatografisi vb. gibi analizler yardımıyla doymuş hidrokarbonlar, aromatikler ve heterobilenen gruplarına ayrılarak GC vs GC-MS analizleri için hazırlanmaktadır.

Öğütülerek toz haline getirilen örnekler, özel krozelere konularak "kroze ekstraksiyon soksileti"ne yerleştirilir. Bu düzenek, alt ucu diklorometan (CH_2Cl) içeren balon, üst ucu ise soğutucuya bağlı olan soksilet içeren kısımdan oluşur. Balona ısı verilerek diklorometanın buharlaşması ve buhar içerisinde hidrokarbonların çözünmesi ile bu kısma aktarılması sağlanır. İşlem 40 saat sürmektedir. Sürenin sonunda kroze, soksilet içinden alınır ve işleme devam edilir. Analiz sonucunda çözücü, azot yardımı ile uçurularak serbest hidrokarbon yani bitüm elde edilmektedir.

3.3.3. Kolon kromatografisi analizi

Bu analiz yönteminin kullanım amacı, organik madde örnekleri içerisindeki hidrokarbon gruplarının ayrılmasını sağlamak ve GC ile GC-MS analizleri için örnek elde edilmesidir. Laboratuvarlarda üç aşamalı bir kolon kromatografisi yöntemi uygulanır. Bu aşamalar ve elde edilen gruplar şu şekildedir;

- ✓ Alümina silika jel kolon: Doymuş hidrokarbonlar ve aromatikler elde edilir.
- ✓ Bakır kolon: Aromatiklerin içindeki elementler ve kükürt uzaklaştırılır
- ✓ Alümina kolon: Mono-aromatikler elde edilir.

Kolonda dolgu maddesi olarak silika ve alümina kullanılmaktadır. Silika ve alümina, porselen krozelere yerleştirilerek $240^{\circ}C$ 'de 12 saat yakılarak aktif hale getirilir. Aktif hale getirilmiş ve bir miktar hekzan katılan silikanın 2/3'ü ve alüminanın 1/3'ü kolon içerisine ilave edilir. Dolgu maddelerinin de yerleştirilmesi ile analizi yapılacak örnek az miktarda hekzan ile çözülerek kolonun üst kısmına yerleştirilerek kromatografiye başlanır. Önce hekzan yardımı ile doymuş hidrokarbonların ayrılması sağlanır. Ardından toluen (çözücü) kullanılarak aromatik hidrokarbonlar numunedan ayrılır. Elde edilen doymuş ve aromatik hidrokarbonlar işlemlere tabii tutularak GC ve GC-MS analizleri için hazır hale getirilmektedir.

3.3.4. Gaz kromatografi (GC) analizi

Petrol ve bitüm içerisindeki, n-alkanlar başta olmak üzere hidrokarbon bileşiklerinin dağılımlarını görmek için kullanılan bir tekniktir. Analiz GC cihazında Norveç Petrol standartları kullanılarak yapılmıştır.

Bir GC cihazı enjeksiyon, kolon ve detektör olmak üzere üç bölümden oluşur. Belirli bir konsantrasyonda hazırlanmış olan örnekler, cihaza enjeksiyon bölümünden verilir. Verilen malzeme örneklerinin içerisindeki bileşiklerin ayrışması kolon içerisinde olur, bu sebeple kolon, gaz kromatografi cihazının en önemli bölümüdür. Fırın sıcaklığı 40°C'de 8 dakika bekletilip, dakikada 4°C artarak, 270°C'ye ulaştıktan sonra bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilecek şekilde ayarlanmıştır. Bu noktada taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılır. Kolona uygulanan sıcaklık ile kolona verilmiş olan analizi yapılacak örnek içerisindeki moleküllerin kaynama noktalarının farklılığından ötürü ayrışma sağlanır. Burada ayrılan moleküller detektör bölümünde ölçülür ve bilgiler sinyal şeklinde bilgisayara ulaşır ve GC verileri elde edilir. Bu veriler ile elde edilen pik dağılımları ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgilere ulaşılır.

3.3.5. Gaz kromatografi - Kütle spektrometri (GC-MS) analizi

Gaz kromatografi - kütle spektrometri analizinin kullanılmasındaki amaç, petrol-petrol ve petrol-kaynak kaya korelasyonuna dair çalışmaları gerçekleştirebilmek için yapılan biyomarker tanımlamasıdır. Bu analiz için kullanılan GC-MS cihazı, Norveç Petrol Standartı kullanılarak kalibre edilmiştir.

Biyomarkerların moleküllerinin yapılarını korumak konusundaki kararlılığı ve dış etmenlerden kolayca etkilenmemesi sebebi ile kullanılan bir tekniktir. Analiz sonucunda kaynak kayanın litolojisi, yaşı, bozunma derecesi, olgunluğu, depolanma ortamı gibi bilgilere ulaşılabilir.

Cihaz, gaz kromatografi ile kütle spektrometri cihazlarının bir arayüz ile bağlanması şeklinde dizayn edilmiştir. Bunlar üçer bölümlerden oluşmaktadır. Gaz Kromatografi'nin bölümleri; enjeksiyon, fırın ve kolondur. Kütle spektrometri ise iyon kaynağı, filtre ve dedektör bölümlerinden oluşur. Bunda da GC analizinde olduğu gibi taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılır.

Enjektör ile GC kolon bölümüne verilmek için hazırlanan örnekler, kolon içerisinde bileşiklerine ayrılır. Ayrılan bileşenler kolon içinde helyum gazı ile kütle spektrometrisinin iyon kaynağına taşınır ve bir flaman üzerine üzerine uygulanan akım sonucu oluşan elektron demeti ile bombardıman olurlar. Elektronlar kolondan gelen moleküllere çarpar ve iyonlar oluşmasına neden olur. Oluşan iyonlar bilgisayara verilen komut ile seçilebilir. İyonlar bu noktadan sonra analizör bölümüne girerler. Burada iyonlar kütlelerine göre ayrılır ve "electron multipler" tarafından sayılarak toplam iyon kromatogramları elde edilir. Kromatogramdaki piklerin her biri bir molekülü temsil eder. İlgili tanımlamalar yapılarak kömür örneklerinden elde edilen bitümler, terpanlar ve steranlar için analiz edilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bölgesel Jeoloji

Karadeniz'de, Ereğli-İnebolu arasındaki engebeli bir arazi parçası olan Zonguldak Taşkömürü Havzası, Mesozoik yaşlıdır. Bölgenin genelinde kömür bulunduran tabakaların bir kısmı mostra vermektedir. Kretasenin altındaki Karbonifer şeridi 160 km uzunluğunda bulunur. Filyos Çayı'nın batısında kalan Zonguldak-Kozlu-Kandilli kısmı,"Batı Kömür Havzası", Filyos Çayı'nın doğusu ise "Doğu Kömür Havzası" adını alır (Are Jeoteknik 2008).

Bu sahadaki bilinen ilk tektonik hareketler Namuriyen Devrinde meydana gelmiştir. Alt Namuriyen'de bazı ilerlemeler ve gerilemeler olmuşsa da Orta Namurian'da kömür havzası açık denizden kesilmiştir. Devir genel anlamda sürekli bir alçalma gösterir. 100 metrelik bir çöküntü bütün kömür havzasında Namuriyen Devrinin sonunu getirmiş, yeni hareketler ile Vestfaliyen Devri başlamıştır. Ardından gelen hareketler sonucunda nehirlerin taşıma gücü yükselmiş, çöküntü halindeki sahaya doğru hareket etmiştir. Bu hızlı çöküntü bazı zamanlar duraksamış ve bu duraklama dönemlerinde fazla miktarda turba oluşumu gerçekleşmiştir. Vestfaliyen-A'nın üst kısımlarında nehirlerin taşıma güçleri azalmıştır. Vestfaliyen'in konglomeraları en çok, formasyonun alt yarım kısmında bulunur (Are Jeoteknik 2008). Vestfaliyen-B'nin başlangıcında deniz kıyısının gerisindeki alanda yükselme oluşmuş ve nehirlerin taşıma gücü artmıştır. Vestfaliyen-A'nın konglomeralarından daha büyük ve volkanik menşeli çakılların teşkil ettiği Karadon Formasyonu, sahadaki yüksek dağları ve volkanik hareketlerin varlığını gösterir. Vestfaliyen-B'nin büyük parçalı tabakaları, Vestfaliyen A'ya göre daha fazla volkanik taş ihtiva ederken, çok ince yada şistli kömür damarları da bulunur (Are Jeoteknik 2008).

Havza, Mezozoyik yaşlı örtü formasyonları ve Paleozoyik yaşlı Karbonifer Formasyonları'ndan oluşur. Stratigrafik açıdan Zonguldak kömürlü karbonifer istifi bölgede yaşlıdan gence Yılanlı, Alacaagzı, Kozlu, Karadon, İnatlı-İncegez, Velibey, Sapça, Tasmaca, Kilimli, Yemişliçay Formasyonları ve alüvyon şeklindedir (Alan ve Aksay 2002).

İnceleme alanı ve yakın çevresinin 1/100.000 ölçekli genel jeoloji haritası Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. İnceleme alanı ve yakın çevresinin genel jeoloji haritası (Alan ve Aksay 2002'den değiştirilerek alınmıştır)

4.2. Stratigrafi

Zonguldak Taşkömür Havzası, Alp orojenik kuşağının Alpin kanadının Türkiye üzerindeki uzantısı olan Pontidlerin batı kesiminde yer alır. Bu sebeple jeolojik açıdan çok karışık bir durum gösterir. Havzada Hersiniyen orojenik hareketlerinden etkilenmiş Paleozoyik yaşlı ve Alpin orojenik hareketleriyle genel yapısını kazanmış Mesozoyik ve Senozoyik yaşlı birimler bulunmaktadır (Buzkan 1990). Paleozoyik yaşlı birimler Yılanlı, Alacaagzı ve Kozlu Formasyonlarını içerirken, Mesozoyik yaşlı birimler, Zonguldak, Velibey, Sapça, Tasmaca, Cemaller, Başköy ve Kazpınar Formasyonları'nı içermektedir.

İncelemeler Zonguldak'a bağlı Kozlu İlçesi'nde gerçekleştirilmiştir. Bu bölgede Kozlu, Karadon ve İnaltı Formasyonlarının yanı sıra Alüvyon, Güncel kumsallar ve TTK tarafından oluşturulan dolgular yer almaktadır (Yergök vd. 1987).

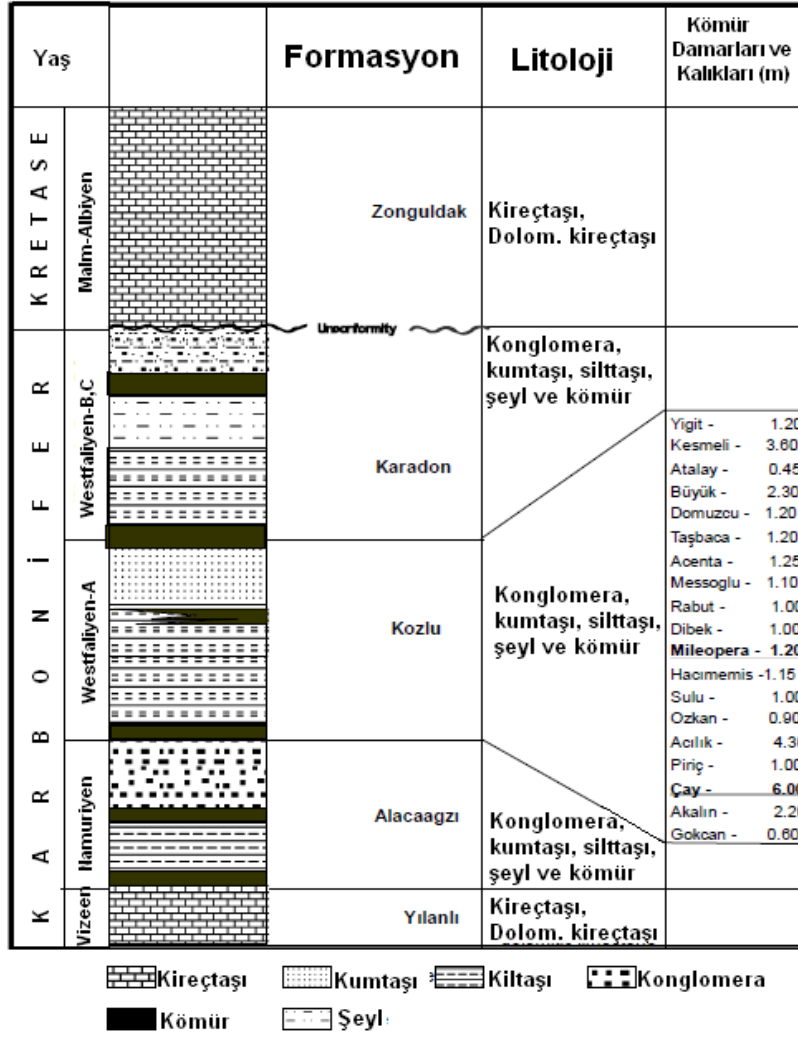
İnaltı Formasyonu'nun litolojisi genellikle kireçtaşı, kumlu kireçtaşı, konglomera ar dalanmasından meydana gelir. Konglomera seviyeleri tabanda yer alır. Bu konglomera seviyelerinin çakılları Yılanlı Formasyonu'na aittir. Tekrar eden konglomera-kireçtaşı ar dalanmalarından sonra kumtaşı ve bitkilere ait sporlu seviyeler gelir. Bunlar Jura-Barramiyen yaş aralığında bulunur (Yergök vd. 1987).

Karadon Formasyonu çok değişik litolojilerden oluşmuştur. Karasal Konglomera, kumtaşı, siltaşı, kil taşı, kömür ve bazı refrakter killeri bu istif içinde yer almaktadır. Organik maddece zengin kilttaşları formasyonda üst kesimlerde yer alır. Kozlu Formasyonu ile geçişli yapıda olan Karadon Formasyonu, 300-400 metre kalınlığındadır. Formasyonun yaşı Vestafaliyen-A, Vestafaliyen-B ve Vestafaliyen-C'dir (Yergök vd. 1987). Birim, tektonik etkinliğin olduğu örgülü akarsu ortamında çökelim göstermiştir. İnce kömür damarları, tektonik etkinliğin geçici duraksamalarını yansıtır (Kerey 1984).

Kozlu havzasının kömürlü birimleri ise Pontit yarımadasının sahil turbalıklarında, genelde delta kütlesi gerisinde konumlanan menderesli akarsu sistemlerinin hakim olduğu ortam koşullarında otokton ve paralik koşullarda oluşmuştur. İnceleme sahasından temin edilen kömür örnekleri Kozlu Formasyonu'ndan alınmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda araştırmacılar tarafından Kılıç Serisi, Dilaver Serisi, Kozlu Serisi olarak belirtilen birim, Zonguldak Havzası'nda en belirgin olarak Kozlu Bölgesi'nde mostra verdiği için Kozlu Formasyonu olarak adlandırılmıştır (Orhan 1995).

Kozlu Formasyonu konglomera, kumtaşı, siltaşı, kilttaşı ve kömür ardışıklı olarak izlenir. Konglomeereler değişik boyutlarda, hemen hemen tümüyle iyi yuvarlaklaşmış, kuvarsit, magmatik, metamorfik, kayaç çakıllarından oluşmuştur. Kumtaşları inceden-kaba taneliye kadar değişebilmektedir.

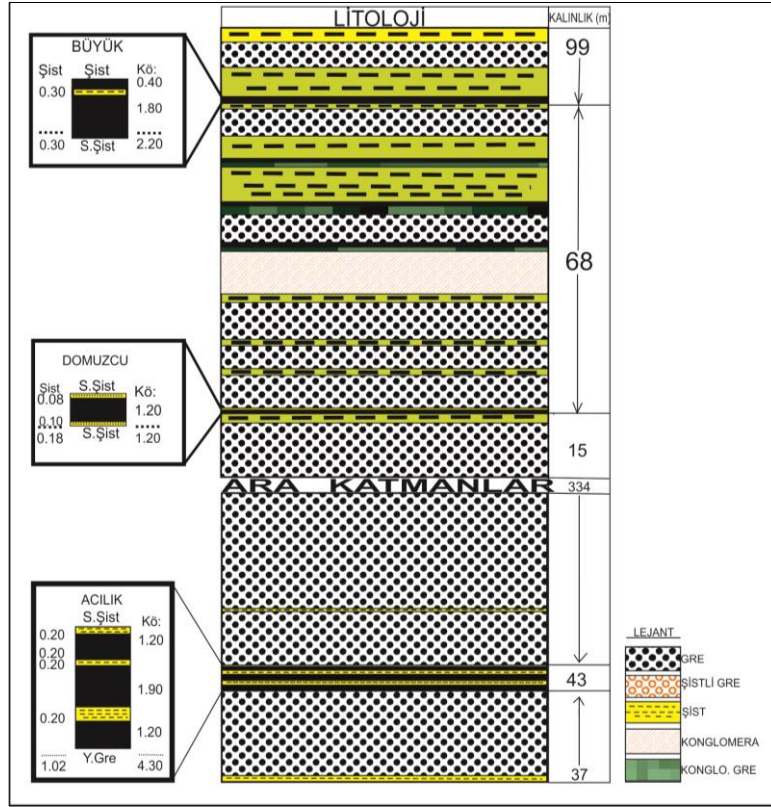
Kömür damarlarının kalınlığı 0,50 m ile 6 m arasında değişmektedir. Bu damarlar tabandan tavan'a doğru Gökcan, Akalın, Çay, Piriç, Acılık, Özkan, Sulu, Hacımemiş, Kurul, Dibek, Rabut, Hassoğlu, Acenta, Taşbaca, Domuzcu, Unudulmuş, Akdağ, Büyük, Atalay, Kesmeli, Yiğit ve Kartal damarı olarak sıralanmaktadır (Şekil 4.2). Kömürlerin tabanı genellikle siltaşı kilttaşından oluşan bir istif sunar. Tavanlar ise genellikle kilttaşı, siltaşı olmakla beraber, bazı kömür damarlarının aşındırılmalı bir tavanla örtüldüğü gözlenir. İstif; Bartın ve Zonguldak yöresinde 800 m kalınlık göstermesine karşın, Armutçuk yöresinde 0-300 m kalınlıktadır. Alttaki Alacaagzı Formasyonu ile ilişkisi tedrici geçişli izlenmektedir (Yergök vd. 1987).



Şekil 4.2. Kozlu işletmesi Kozlu Formasyonu içindeki işletilen kömür damarları ve kalınlıkları (Hoşgörmez 2007)

Gözlenen belirgin sedimanter yapılar, teknesi çapraz katmanlanma, paralel laminalanma ve katmanlanma, aşındırmalı taban, derecelenme, kil ve kömür gecikme çökeli, bitki-kök izi vs fasiyes özellikleri ile belirlenen Kozlu Formasyonu'nda örgülü ve menderesli akarsu sistemlerinin egemen olduğu görülmektedir. Büyük ölçekli çapraz katmanlanmalarda ve çakılların uzun eksenlerine göre yapılan ölçümlere göre birimin paleo-akıntı yönlerinin genellikle kuzey ve kuzeybatı yönünde olduğu saptanmıştır. Kömürlerde yapılan palinolojik tayinlere göre birimin yaşı Vestfaliyen-A'dır. (Özler 1992).

Zonguldak Taşkömürü Havzasının işletilebilir nitelikteki kömür damarlarını içeren üretken bir birimdir. Kozlu Formasyonu, Zonguldak Havzasında Armutçuk ve Alacaagzi, Kozlu, Üzülmüş, Karadon ve Amasra mevkiğinde görülmektedir. Çalışma alanında Kozlu Formasyonu'na ait Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarından örnekler alınmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Kozlu Formasyonundaki Büyük, Domuzcu ve Acılık damarlarının dikme kesiti (TTK Kozlu İşletmesi Plan Bürosu 2010' dan değiştirilerek alınmıştır)

4.3. Yapısal Jeoloji

Zonguldak Havzası Alpin ve Hersiniyen olmak üzere iki büyük orojenezin etkisi altında kalmıştır. Kretase öncesi Hersiniyen orojenezi sonucunda, Paleozoyik yaşlı formasyonlarda birinci deformasyonu, bu dönemin ardından meydana gelen çökelimleri Alpin orojenezi ile ikinci deformasyona uğramışlar ve bugünkü görünümünü kazanmışlardır. Bu orojenik hareketler kayaçların kıvrımlanmalarına ve kırılmalarına neden olmuş, Karadeniz'in kıyı çizgisine paralel doğu-batı yönlü tektonik yapılar oluşturmuştur (Erduran vd. 2003).

Viziyen sonunda, deniz çekilmeye başlamış ve havza karasal ortama uygun hale gelmiştir. Namuriyen'de karasal çökelim sonucu bitkiler bollaşmış, kömür damarları oluşmuştur. Delta ortamını karakterize eden akarsu sistemlerinin egemen olduğu ve bu akarsuların taşkın evrelerinde gelişen bataklıklarda bitki gelişimi sonucu yine kömür damarları meydana gelmiş, Kozlu ve Karadon Formasyon'ları çökelmiştir. Vestfaliyen sonlarına doğru havzanın batısı yükselerek iyice kara haline geçmiş ve aşınma dönemi başlamıştır (Öktü vd. 1996).

Havzadaki faylar genellikle doğu-batı, KD-GB ve KB-GD yönlüdür. Alpin öncesi hareketler sonucu meydana gelen deformasyonlar hakkında fazla bilgi olmamasının nedeni orojenez etkisinin bu deformasyonları karmaşık hale sokmuş

olması, Mesozoyik ve Paleozoyik birimlerin kıvrımlanmalarında benzerliklerin olması ve Alpin Orojenezi sırasındaki basınçlı kuvvetlerin etkinliği sonucudur.

4.4. Organik Jeokimyasal Özellikler

4.4.1. Rock - Eval analizi

Bir çökeltme ortamında kaynak kayanın oluşabilmesi için, sedimanlar ile çökelen organik maddenin ekonomik anlamda potansiyel oluşturabilecek miktar, tip ve olgunlukta olması ve bu üç parametreyi belirleyebilmek için Rock - Eval analizinin yapılması gerekmektedir. Analiz sonucunda belirlenen TOC, S₁, S₂, S₃, Tmax, HI, OI, PI, PY ve S₂/S₃ değerleri ile bu bilgilere ulaşılabılır.

Aynı zamanda elde edilen HI ve Tmax değerleri ile oluşturulan HI-Tmax diyagramından yararlanılarak organik madde tipi ve olgunluğu hakkında bilgi edinilebilmektedir. Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarına ait toplam 10 adet örnekte Rock-Eval piroliz analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir

Çizelge 4.1. Örneklere ait Rock-Eval piroliz sonuçları

Örnek No	TOC	S1	S2	S3	Tmax	HI	OI	PI	S2/S3	PY	RC	PC
KA-2	1,29	0,33	0,81	0,13	470	63	10	0,29	2,45	1,14	1,18	0,11
KA-11	11,29	1,34	11,81	0,14	472	105	1	0,1	84,35	13,15	10,14	1,15
KA-20	0,79	0,17	0,43	0,13	485	54	16	0,28	3,30	0,6	0,73	0,06
KA-26	1,23	0,16	0,74	0,12	472	60	10	0,17	6,16	0,9	1,14	0,09
KD-2	53,15	7,7	143,05	1,05	460	269	2	0,05	136,23	141,75	40,35	12,8
KD-8	51,33	5,42	138,67	0,52	458	270	1	0,04	266,67	144,09	39,15	12,18
KD-12	1,68	0,43	1,24	0,26	464	74	15	0,26	4,76	1,67	1,52	0,16
KD-16	48,83	2,29	130,56	0,75	462	267	2	0,02	174,08	132,85	37,55	11,28
KB-1	52,95	5,83	137,19	0,71	459	259	1	0,04	193,22	143,02	40,83	12,12
KB-3	1,45	0,21	1,13	0,29	464	78	20	0,16	3,89	1,34	1,31	0,14

TOC; Toplam Organik Karbon (ağırlıkça %), S₁; mgHC/g kaya, S₂; mgHC/g kaya, S₃; mg CO₂/g kaya, Tmax; °C, HI; Hidrojen İndeksi (mgHC/g TOC), OI; Oksijen İndeksi (mg CO₂/g TOC), PI; Üretim İndeksi, PY; Potansiyel Ürün (mg HC/g kaya), S₂/S₃; Hidrokarbon tip indeksi, RC; Rezidüel karbon, PC; Pirolitik Karbon

4.4.1.1. Organik madde miktarı

Toplam Organik Karbon (TOC) değeri, sedimanter kaya içerisindeki organik madde miktarının ağırlıkça yüzdesidir ve kaya içerisindeki kerojene ilişkin organik karbon ile serbest halde bulunan hidrokarbonların toplamına eşittir (Tissot ve Welte 1984; Jarvie 1991).

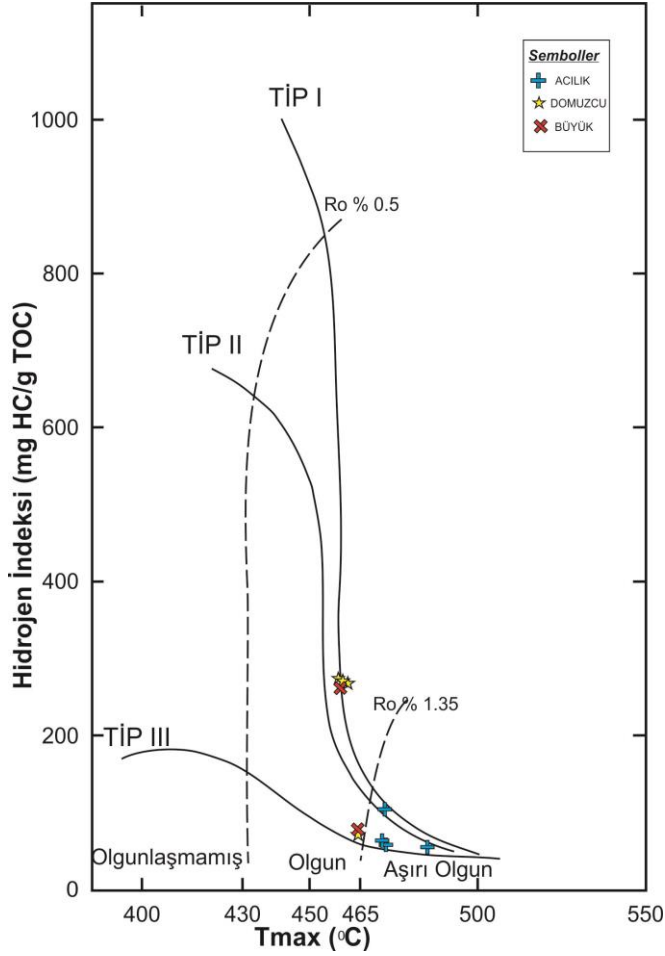
Çalışma alanında 3 farklı damardan alınan örneklerde; Acılık damarı için TOC miktarı, % 0,79-11,29 arasında değişmekte olup ortalama TOC değeri % 3,65'dir. Domuzcu damarı için TOC miktarı %1,23-53,15 arasında değişmekte olup ortalama TOC değeri %38,75'dir. Büyük damar için TOC miktarı %1,45-52,95 arasında değişmekte olup ortalama TOC miktarı, %27,2'dir. Bu damarlarda KA-2, KA-20, KA-26, KD-12 ve KB-3 nolu örneklerin bu değerlere göre tonstein olduğu düşünülmektedir. KA-11, KD-2, KD-8, KD-16 ve KB-1 örneklerinin potansiyel miktarı ise "mükemmel kaynak kaya" sınıflamasındadır. Genel ortalamaların sınıflamasına bakıldığında ise Acılık damarı "çok iyi kaynak kaya", Domuzcu ve Büyük damarları ise "mükemmel kaynak kaya" sınıfında yer almaktadır (Çizelge 4.2).

4.4.1.2. Organik madde tipi

Bir kayacın kaynak kaya olabilmesi için organik madde içermesinin yanı sıra bu organik maddenin tipinin de hidrokarbon üretimine uygun olması gerekir. Organik madde tipi, Rock - Eval piroliz verileri kullanılarak elde edilen parametreler (HI, OI, T_{max}) ile belirlenebilmekte olup, HI- T_{max} (Mukhopadhyay vd. 1995) diyagramı ile örneklerin içerdiği organik madde tipi hakkında bilgiye ulaşılabilir.

Çalışma alanından alınan üç damara ait örneklere bakıldığında, Acılık damarı için OI değerleri 1-16 mg CO₂/g TOC arasında, HI değerleri 54-105 mg HC/g TOC arasında, Domuzcu damarı OI değerleri 1-15 mg CO₂/g TOC arasında, HI değerleri 74-270 mg HC/g TOC arasında, Büyük damar için ise OI değerleri 1-20 mg CO₂/g TOC arasında, HI değerleri 78/259 mg HC/g TOC arasında değişmektedir. Her üç damarda da OI değerleri çok düşük değerdedir. Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre değerlendirilen HI değerlerine göre Acılık damarına ait örnekler Tip III, Domuzcu damarına ait örnekler Tip II-III ve Büyük damara ait örnekler Tip II-III olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4).

HI ve piroliz analizi ile elde edilen, S₂ pikinin en üst seviyesindeki T_{max} sıcaklığı baz alınarak oluşturulan HI- T_{max} diyagramı kerojen tipi tayininde kullanılan bir diyagramdır. T_{max} , kerojenin olgunluğunda olduğu gibi, tipine göre de değişiklik gösteren bir parametredir (Hunt 1995). Analize göre Acılık damarı aşırı olgun, Domuzcu ve Büyük damarları ise ileri olgun seviyeyi göstermektedir (Şekil 4.4)



Şekil 4.4. İnceleme alanındaki damarlara ait kömür/kömürlü örneklerin HI- Tmax diyagramındaki dağılımı (Mukhopadhyay vd. 1995)

4.4.1.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi

İncelenen örneklere ait T_{max} değerlerine bakıldığında, Acılık damarı 470-487 °C arasında değişmekte olup ortalaması 475°C olarak belirlenmiş ve buradan aşırı olgun düzeyde olduğu belirlenmiş ve kondanseyt-ıslak gaz evresini göstermektedir. Yine Acılık damarının PI değerleri 0,1 ile 0,28 arasında değişmekte olup ortalaması 0,21'dir (Çizelge 4.1). Bu değerler PI sınıflamasına göre olgunlaşmış organik maddeyi göstermektedir (Çizelge 4.2). Domuzcu damarında Tmax değerleri 458-464 °C arasında değişmekte olup ortalama 461°C'dir ve bu değer damarın ileri olgun kaynak kayayı temsil ettiğini gösterir. PI değerleri ise 0,05 ile 0,26 arasında değişmekte olup ortalama 0,1 dir ve olgun düzeydedir. Büyük damar ise 459-464 °C arasında değişmekte olup ortalama 461°C'dir ve ileri olgun düzeydedir. PI değerleri 0,04 ile 0,16 arasında değişmekte ve ortalama 0,1 olup olgun düzeydedir. Bu açıdan bakıldığında Büyük damar, Tmax ve PI seviyesi açısından aşırı olgun-ileri olgun sınıfına girmektedir (Peters ve Cassa 1994).

Çizelge 4.2. a) Olgunlaşmamış kaynak kayanın türetme potansiyeli (miktarı); b) kerojen tipi ve ürün kalitesi; c) ısısal olgunlaşma (Peters ve Cassa 1994)

Potansiyel (miktar)	TOC (%)	Rock-Eval S1	(mg/g kaya) S2	Bitüm (ppm)	Hidrokarbon (ppm)
Zayıf	<0,5	<0,5	<2,5	<500	<300
Orta	0,5-1	0,5-1	2,5-5	500-1000	300-600
İyi	1-2	1-2	5-10	1000-2000	600-1200
Çok iyi	2-4	2-4	10-20	2000-4000	1200-2400
Mükemmel	>4	>4	>20	>4000	>2400

a)

Kerojen (kalite)	HI (mgHC/gTOC)	S2/S3	Atomik H/C	Ana Ürün
I	>600	>15	>1,5	Petrol
II	300-600	10-15	1,2-1,5	Petrol
II/III	200-300	5-10	1-1,2	Petrol/gaz
III	50-200	1-5	0,7-1	Gaz
IV	<50	<1	<0,7	-

b)

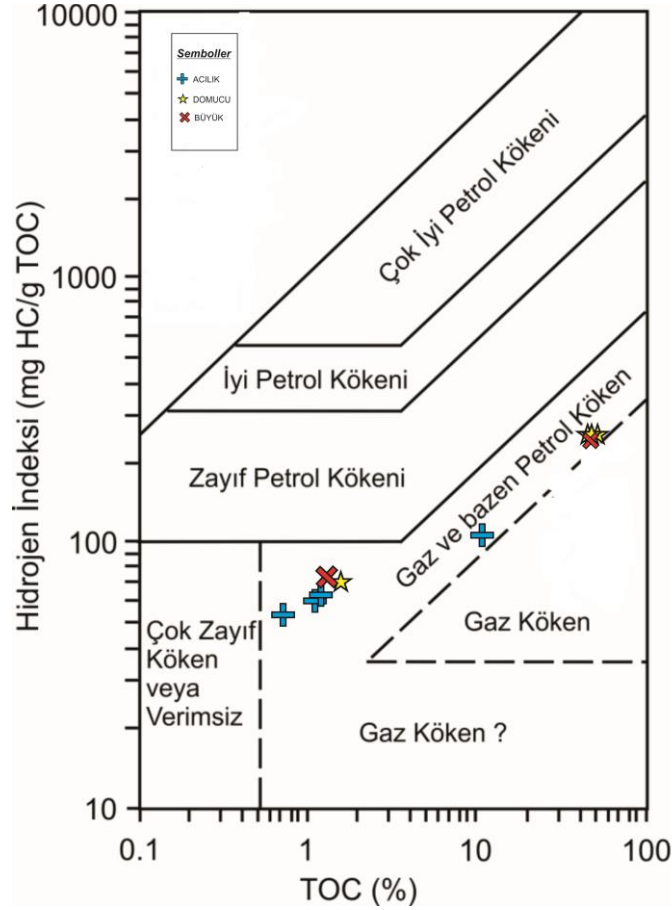
Olgunluk	Olgunlaşma			Üretim		
	Ro (%)	Tmax (OC)	TAI	Bitüm/TOC	Bitüm (mg/g kaya)	PI (S1/S1+S2)
Olgunlaşmamış	0,20-0,60	<435	1,5-2,6	< 0,05	<50	<0,10
Erken Olgun	0,60-0,65	435-445	2,6-2,7	0,05-0,10	50-100	0,10-0,15
Olgun	0,65-0,90	445-450	2,6-2,7	0,15-0,25	150-250	0,25-0,40
İleri Olgun	0,90-1,35	445-470	2,9-3,3	-	-	>0,40
Aşırı olgun	>1,35	>470	>3,3	-	-	-

c)

4.4.1.4. Kaynak kaya potansiyeli

Kaynak kaya potansiyelini belirleyebilmek için TOC ile birlikte, serbest hidrokarbon miktarı S₁ ve kerojenin ısısal parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbon miktarı S₂'den de yararlanır. S₁+S₂ formülüyle elde edilen Potansiyel Ürün (PY) ile bir ton kayada bulunan hidrokarbon miktarı kg cinsinden bulunabilir. Rock-Eval verilerinden elde edilen PY değerleri Acılık damarı için 0,6-13,15 arasında olup, ortalama 3,94'dür. Buna göre Acılık damarı orta derecede kaynak kaya olabilmektedir. Domuzcu damarı, 1,67-150,75 arasında değişmekte olup ortalama 107,34 değerindedir. Domuzcu damarı bu değere göre iyi derecede kaynak kaya olabilmektedir. Büyük damar ise 1,34 ile 143,02 arasında değer taşımakta olup ortalama 72,18 dir. Bu değere

göre Büyük damar da Domuzcu damarı gibi iyi derecede kaynak kaya olabilme potansiyeline sahiptir (Tissot ve Welte 1984). Bunun yanı sıra Rock-Eval değerlerine göre Jackson vd (1985) tarafından geliştirilen ve köken zenginliğini gösteren HI/TOC diyagramına göre değerlendirilen örneklerin gaz ve bazen petrol köken olduğunu gösteren alanda oldukları görülmüştür (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. İnceleme alanına ait HI-TOC diyagramı

Kömür örnekleri üzerinde yapılan TOC ve Rock-Eval analizleri sonucunda, organik madde miktarı, türü ve olgunlaşma düzeyleri ortaya konmuştur. Bu değerlendirmelere göre incelenen örneklerde her üç damarda da kerojen tipinin ağırlıklı olarak Tip II-III kerojen aralığında, kaynak kaya potansiyeli açısından Acılık damarının çok iyi, Domuzcu ve Büyük damarlarının mükemmel, olgunluk durumuna göre Acılık damarının olgun, Domuzcu ve Büyük damarlarının ileri-aşırı olgun sınıfında olduğu görülmüştür (Peters ve Cassa 1994).

4.4.2. Biyomarker jeokimyası

Özütleme yöntemiyle açığa çıkan serbest hidrokarbonlar, kayadan dışarı atılamayan organik bileşikleri temsil eder (Noble vd. 1991). Serbest kalan hidrokarbonlar kolon kromatografi gibi analizler yardımı ile doymuş hidrokarbonlar, aromatikler ve heterobleşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanırlar.

Kozlu Formasyonu'nda, Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarını temsilen seçilmiş örneklerde biyomarker analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometresi (GC-MS) 'den yararlanılarak elde edilen n-alkan ve isoprenoid (GC), terpan (m/z 191) ve steran (m/z 217) dağılımlarına göre değerlendirilmiştir.

Elde edilen veriler yardımı ile inceleme alanının organik maddenin tipi ve olgunlaşma düzeyi, paleoortam özellikleri, hidrokarbon oluşum potansiyeli hakkında yorumlamalarda bulunulmuştur.

4.4.2.1. n-alkanlar ve isoprenoidler

GC analizi için hazırlanan örneklerde, özüt miktarları Acılık damarında KA-2 örneği için 907, KA-20 örneği için 86, Domuzcu damarında KD-8 örneği için 84, KD-16 örneği için 7403 ve Büyük damar için KB-1 örneği 68 ppm değerindedir (Çizelge 4.3). Buna göre KA-20, KD-8 ve KB-1 erken olgun sınıfında yer alırken, KA-2 ve KD-16 örneği olgun sınıfındadır. Bitüm/TOC oranları ise, Acılık damarı için 108,86-703,10 (ortalama 405,9), Domuzcu damarı için 1,63-151,60 (ortalama 76,61) ve Büyük damar için 1,28 değerini vermiştir. Bu verilere göre her üç damar da olgun sınıfında yer alır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.3. Acılık, Domuzcu ve Büyük damarları'na ait kömür/kömürlü örneklerinin bitüm ve n-alkan değerleri

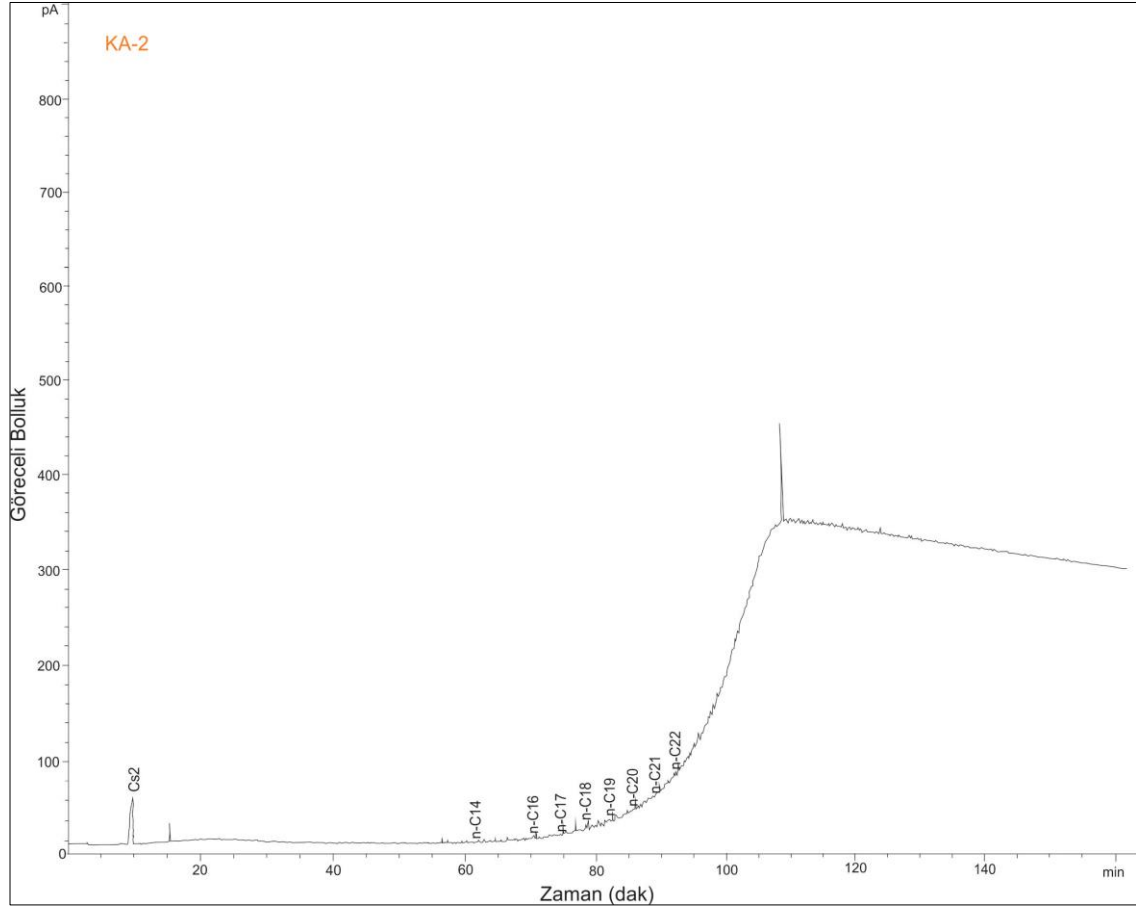
Örnek No	KA-2	KA-20	KD - 8	KD - 16	KB - 1
Parametreler					
TOC (%)	1,29	0,79	51,33	48,83	52,95
Σ Özüt (ppm)	907	86	84	7403	68
Bitüm/TOC	703,10	108,86	1,63	151,60	1,28
Pr/Ph	-	-	16,66	12,28	6
Pr/n-C ₁₇	-	-	5	4,7	1,125
Ph/n-C ₁₈	-	-	0,02	0,38	0,2
CPI	0	1	4,8	0,94	1,74
OEP	0,33	0,85	2,775	0,69	1,38
Kısa zincirli n-alkan (>nC ₂₀) (%)	54,10	20	61,39	51,58	76,56
Orta zincirli n-alkan (nC ₂₀ - nC ₂₃) (%)	45,90	70	22,12	29,09	12,45
Uzun zincirli n-alkan (>nC ₂₃) (%)	0	10	16,49	19,33	11,89

CPI= $2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}$ (Peters ve Moldowan 1993)

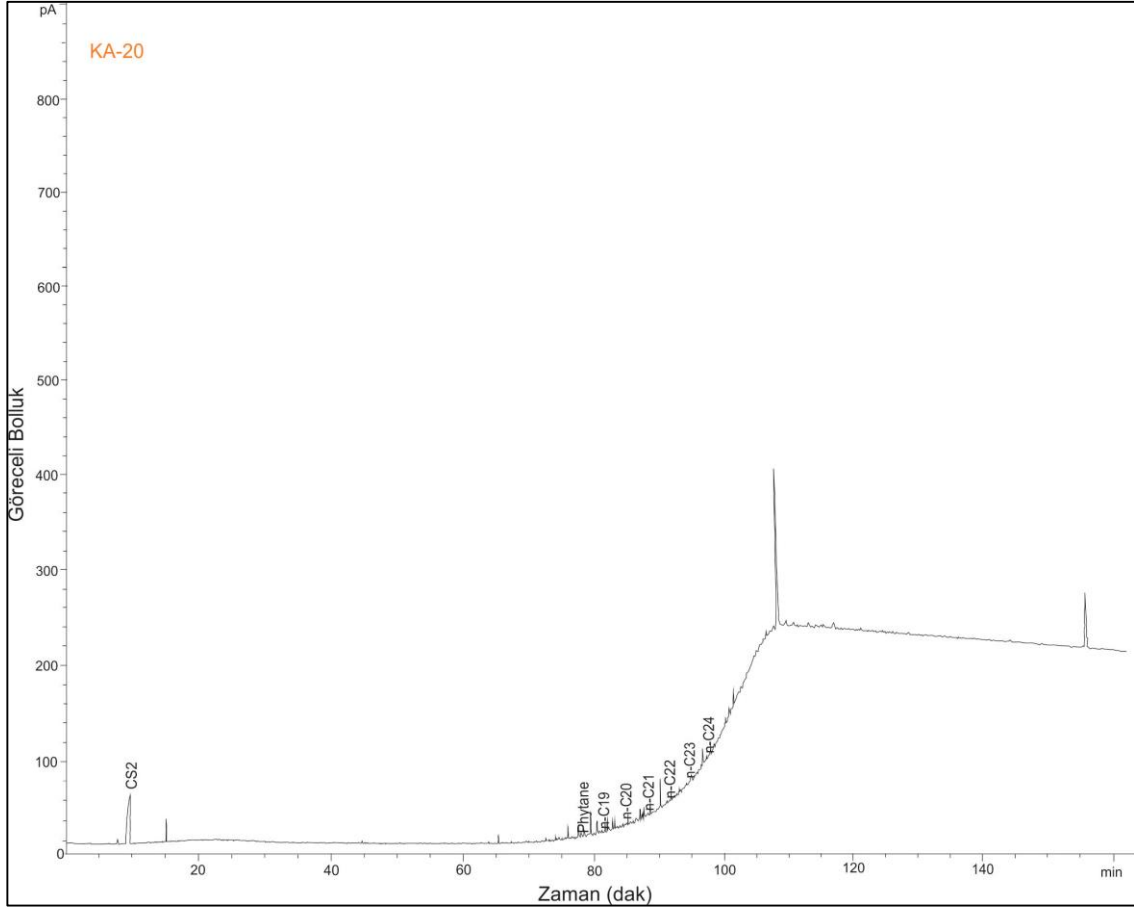
OEP= $(C_{21} + 6C_{23} + C_{25}) / (4C_{22} + 4C_{24})$ (Scalan ve Smith 1970)

Kozlu Formasyonuna ait Acılık damarına (KA-2, KA-20) ait elde edilen özütlerin gaz kromatografi analizi ile elde edilen difraktom dağılımları Şekil 4.6 ve 4.7'da görülmektedir. Kromatogramın ana bileşenlerini n-alkanlar oluşturmaktadır ve n-alkanların Acılık damarı için nC₁₄ ile nC₂₄ arasında değiştiği görülmektedir. Damarda orta zincirli n-alkanlar baskın olup, kısa zincirli n-alkan yoğunluğu da gözlenmektedir. Bu durum Acılık damarında baskın şekilde damarlı bitki, mikroalg ve cyonobakteri girdisi gözlenirken daha az miktarda alg varlığına işaret eder.

Acılık damarına ait örneklerin GC difraktom dağılımlarında gözlenen kambur oluşumları biyodegradasyona işaret etmektedir (Şekil 4.6, Şekil 4.7). Bu nedenle isoprenoidler belirlenmemiştir. N-alkan dağılımlarında da aynı şekilde yok olmaları mevcuttur. CPI değerleri, Acılık damarı için 0-1 (ortalama 0,50) değerindedir. KA-20 örneğinde bu değer 1 olması damardaki kömürlü birimlerin olgunlaştığını göstermektedir (Waples 1985). CPI veya OEP değerinin 1'den küçük olması çok nadirdir ve bu değerler tipik olarak karbonat yada çok tuzlu ortamlarla ilişkili olarak gözlemlenmiştir (Peters vd. 2005, Tissot ve Welte 1984). KA-2 örneğinde CPI değerinin sıfır çıkması biyodegradasyon ile ilişkilendirilebileceği gibi örneğin göl ortamının etkisinde kalmış olması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.6. Acılık Damarı, KA-2 örneğine ait gaz kromatogramı



Şekil 4.7. Acılık Damarı, KA-20 örneğine ait gaz kromatogramı

Domuzcu damarına (KD-8, KD-16) ait elde edilen özütlerin gaz kromatografisi ile elde edilen difraktom dağılımları Şekil 4.8 ve 4.9'de verilmiştir. Kromatogramın ana bileşenlerini n-alkanlar oluşturmaktadır ve n-alkanların her iki örnek için nC_{10} ile nC_{29} aralığında değiştiği ve kısa zincirli n-alkanların baskın olduğu görülmektedir. Bu durum alg ve mikroorganizma varlığının yoğunlukta olduğunu göstermektedir. Ancak Domuzcu damarı örneklerinde orta zincir ve uzun zincirli n-alkan varlığı da yoğun şekilde görülmektedir. Bu durum alg ve mikroorganizma varlığının yanı sıra damarlı bitki, mikroalg - cyonobakteri ve onlardan daha az miktarda yüksek bitki varlığını gösterir.

Domuzcu damarı örnekleri için pristan ve fitan oranları 12,28-16,66 arasında (ortalama 14,47) hesaplanmıştır. Oranın 1'den büyük olması ortamın oksik olduğunu göstermiştir.

CPI değerleri, Domuzcu damarı için 0,94-4,8 (ortalama 2,87) değerindedir. OEP değerleri ise KD-8 için 2,76, KD-16 için 0,69 değerinde olup damarın geneline bakıldığında ortalama 1,73 seviyesindedir. Hesaplanan CPI ve OEP değerlerine göre KD-8 örneğinin 1'den büyük olması organik maddenin karasal organik maddeden türeyen kırıntılı kaynak kayalarda gözlenen bir durumdur (Çizelge 4.5) (Waples 1985).

KD-16 örneğinde ise CPI değeri 1'in altında kalmış ve karbonat kaynak kaya özelliği göstermiş, bu durum diğer parametreler ile karşılaştırılmıştır. Pr/Ph, Diasteran/steran, Ts/(Ts+Tm) oranlarında kırıntılı özellik gösteren bu örnekte, damarın ortalama değeri, oluşma koşulları ve örneğin değerinin 1'e çok yakın olması göz önünde bulundurulmuş CPI değeri tek başına yorumlamada kullanılmamıştır.

KD-8 örneği için elde edilen kromatogramda örneğin biyodegradasyona uğraması sebebi ile difraktomda yüksek kambur oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.11, Şekil 4.12).

Domuzcu damarının örnekleri karasal ortamda çökelmiş, kömürleşme seviyesi yüksek, kırıntılı kaynak kayadan oluşmuş örneklerdir (Çizelge 4.4, Çizelge 4.5).

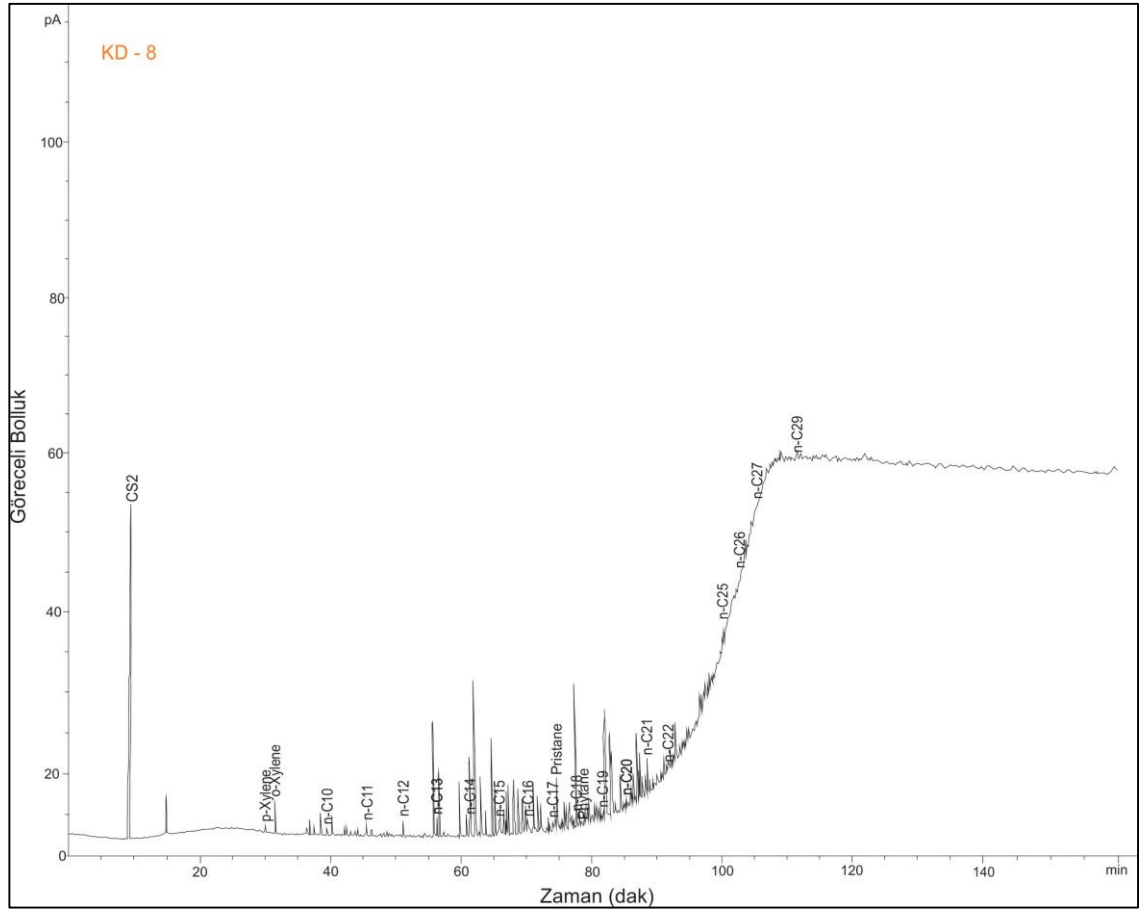
Çizelge 4.4. Jeokimyasal özelliklerine göre kaynak kayanın ortam parametreleri (Peters ve Moldovan 1993)

ORTAM	Denizel	Karasal	Gösel
Pr/Ph	<2	>3	1-3
Pr/nC17	Düşük (0.5)	Yüksek (>0.6)	-
C27-C29 steran	C28 baskın	C29 baskın	C27 baskın
Steran/Hopan	Yüksek	Düşük	Düşük

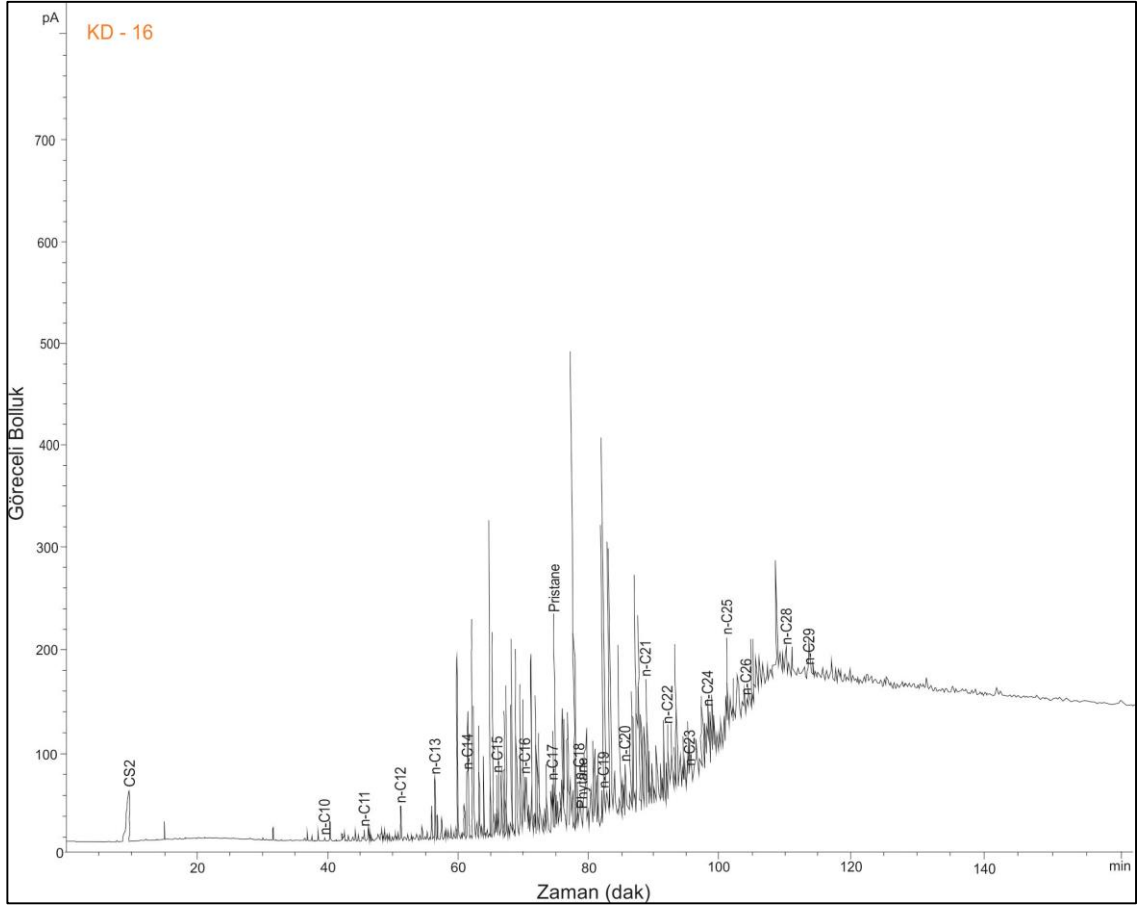
Çizelge 4.5. Organik Maddenin biyomarker özelliklerine göre belirlenen kaynak kaya parametreleri

KAYNAK KAYA	Kırıntılı (Şeyl)	Karbonat	Referans
CPI	≥ 1	≤ 1	1, 2, 6
Pr/Ph	Yüksek (≥ 1)	Lob (≤ 1)	1, 2, 6, 7
Ph/nC18	Düşük (≤ 0.3)	Yüksek (≥ 0.3)	2
Steran/17 α -hopan	Yüksek	Düşük	6
Diasteran/steran	Yüksek	Düşük	1, 3
Ts/ (Ts+Tm)	Yüksek	Düşük	4
C29/C30 Hopan	Düşük	Yüksek (>1)	7
C35 Homohopan İndeksi	Düşük	Yüksek	4, 5, 7

Referans: (1) Hughes and Dzou 1995, (2) Palacas 1984, (3) Tissot ve Welte (1984), (4) Mckirdy vd. 1983, (5) Connan vd. 1986, (6) Moldovan vd. 1985, (7) Ten Haven vd. 1988



Şekil 4.8. Domuzcu Damarı, KD-8 örneğine ait gaz kromatogramı



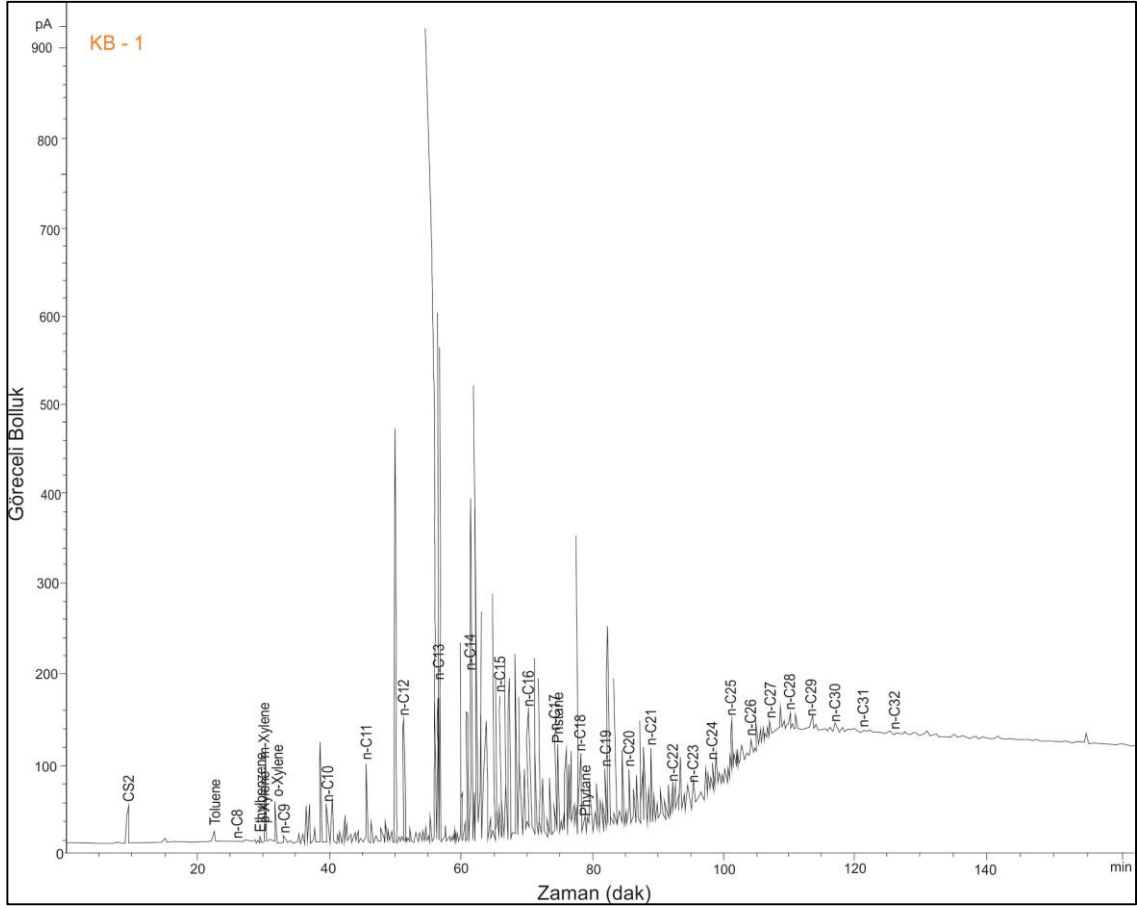
Şekil 4.9. Domuzcu Damarı, KD-16 örneğine ait gaz kromatogramı

Büyük damara (KB-1) ait elde edilen özütlerin gaz kromatografisi ile elde edilen difraktom dağılımları Şekil 4.10'da verilmiştir. Kromatogramın ana bileşenlerini n-alkanlar oluşturmaktadır ve nC_8 ile nC_{32} aralığında değiştiği görülmektedir. Damara ait örnekte kısa zincirli n-alkanlar baskındır. Bu durum KB-1 örneğinde organik maddenin çoğunlukla mikroorganizma ve algal kaynaktan türediği ancak az miktarda damarlı bitki, mikroalg, cyonobakteri ve yüksek bitki girdisi olduğunu göstermektedir.

CPI, 1,74 değerinde olup karasal organik maddeden türeyen bitümü işaret eder. OEP değeri ise 1,38'dir. Bu durum ortamın karasal olarak yorumlanmasının yanı sıra tek sayılı n-alkanların, çift sayılı n-alkanlara baskınlığı olarak değerlendirilir. Ayrıca Pr/Ph ve CPI oranları kaynak kayanın kırıntılı olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.5).

KB-1 örneği için Pr/Ph oranı 6 olarak hesaplanmıştır. Oranın 1'den büyük olması ortamın oksik seviyede olduğunu göstermiştir. Büyük damarın örnekleri karasal ortamda çökelmiş, kömürleşme seviyesi yüksek örneklerdir. Pr/ $n-C_{17}$ oranı 1,25, Ph/ $n-C_{18}$ oranı ise 0,2 olarak hesaplanmıştır.

Karayığit (2018)'in daha önce üç damar üzerinde yaptığı çalışmalarda sülfür değerlerinin düşük çıkması Pr/Ph oranında belirlenen özellikleri destekler niteliktedir.



Şekil 4.10. Büyük Damarı, KB-1 örneğine ait gaz kromatogramı

4.4.2.2. Biyomarkerlar

İncelenen örnekler GC-MS analitik yöntemleri kullanılarak m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarından terpan ve steran dağılımları elde edilmiştir. Bu kromatogramlardan elde edilen verilerle organik maddenin çökeltme ortamı ve olgunluğunu belirlemede kullanılan bazı biyomarker parametreleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. Kozlu Formasyonu, Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarına ait örnekler için hesaplanan biyomarker parametreleri

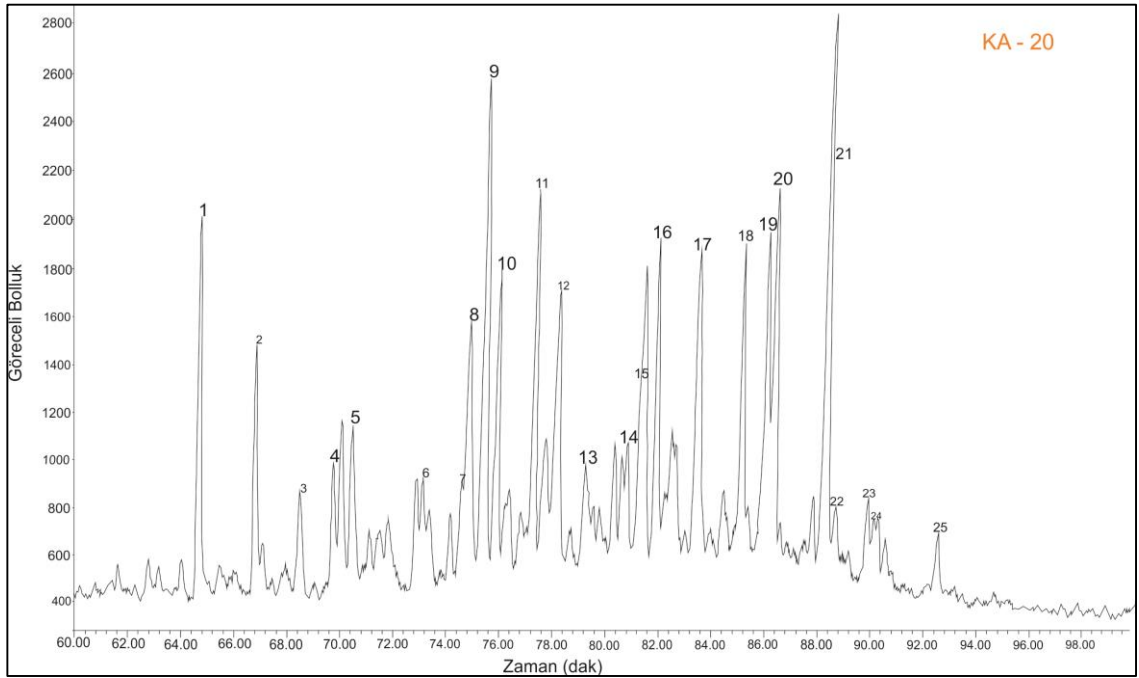
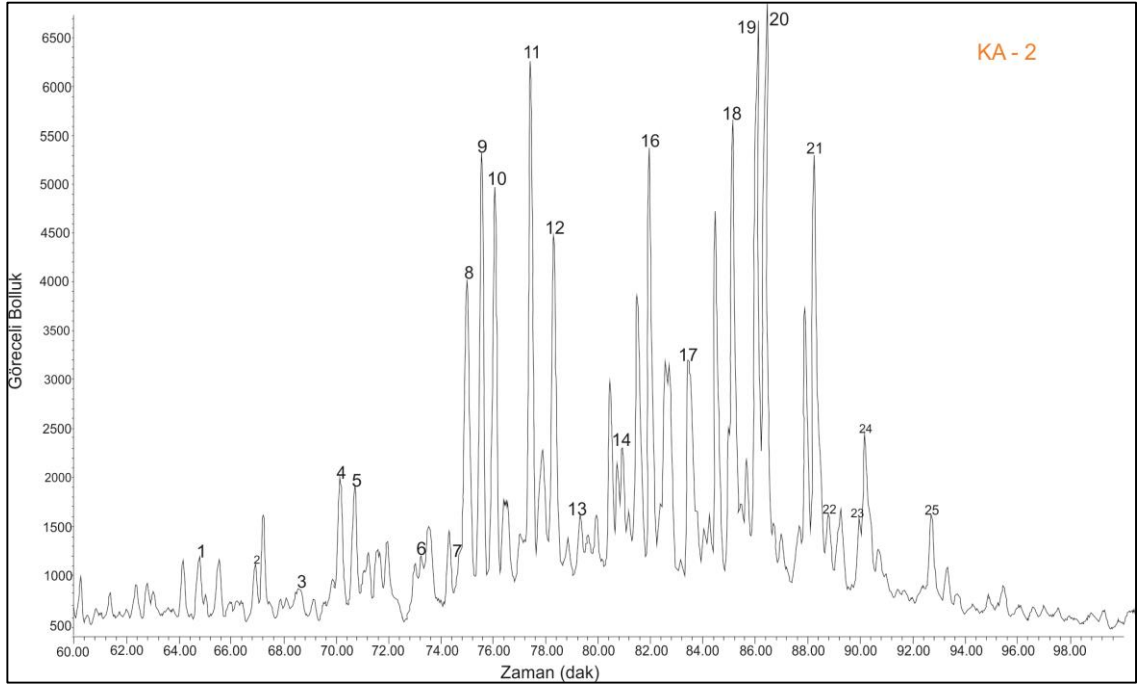
Örnek No	KA-2	KA-20	KD-8	KD-16	KB-1
Biyomarker Parametreleri					
%C ₂₇	40	37,33	10,82	29,97	17,36
%C ₂₈	15,9	26,93	37,76	20,61	29,18
%C ₂₉	44,01	35,73	54,41	49,40	53,44
%C ₃₀	4,35	4	3,97	3,85	3,79
iso-steran (%)	46,25	40,35	42,73	39,96	31,58
n-steran (%)	38,95	38	32,86	38,85	27,04
dia-steran (%)	16,75	30,68	14,56	11,06	19,05
Diasteran/Steran oranı	11,36	105,57	140	30,7	182,25
20S/(20R +20S) (C ₂₉) steran	0,52	0,34	0,48	0,42	0,35
20S/(20R+20S) (C ₂₈) steran	0,13	0,18	0,2	0,16	0,24
ββ/(αα+ ββ) (C ₂₉) steran	0,54	0,37	0,48	0,49	0,46
Steran/17α-Hopan	18,5	17,73	6,34	7,74	15,31
(C ₁₉ +C ₂₀)/C ₂₃ trisiklik terpan	0,3	0,06	2,86	0,26	6,95
C ₂₂ /C ₂₁ trisiklik terpanoranı	0,72	0,83	0,25	0,64	0,30
C ₂₄ /C ₂₃ trisiklik terpanoranı	0,5	0,43	0,21	0,68	0,37
C ₂₃ /(C ₂₃ +C ₃₀) trisiklik terpan oranı	0,34	0,49	0,19	0,10	0,15
C ₂₆ /C ₂₅ trisiklik terpan	1,07	1,46	0,41	1,17	4,8
C ₂₉ /C ₃₀ hopan oranı	1,92	1,29	0,52	1,37	0,49
Moretan/Hopan oranı	0,16	0,17	0,15	0,09	0,25
C ₃₁ 22R/C ₃₀ hopan oranı	0,14	0,25	0,23	0,23	0,25
C ₂₉ Ts/(C ₂₉ hopan+C ₂₉ Ts)	0,07	0,14	0,26	0,04	0,35
Ts/(Ts+Tm) oranı	0,33	0,32	0,38	0,10	0,44
C ₂₄ /C ₂₆ trisiklik terpan oranı	10,5	1,84	27,6	6,06	19,15

Çizelge 4.6 'nın devamı

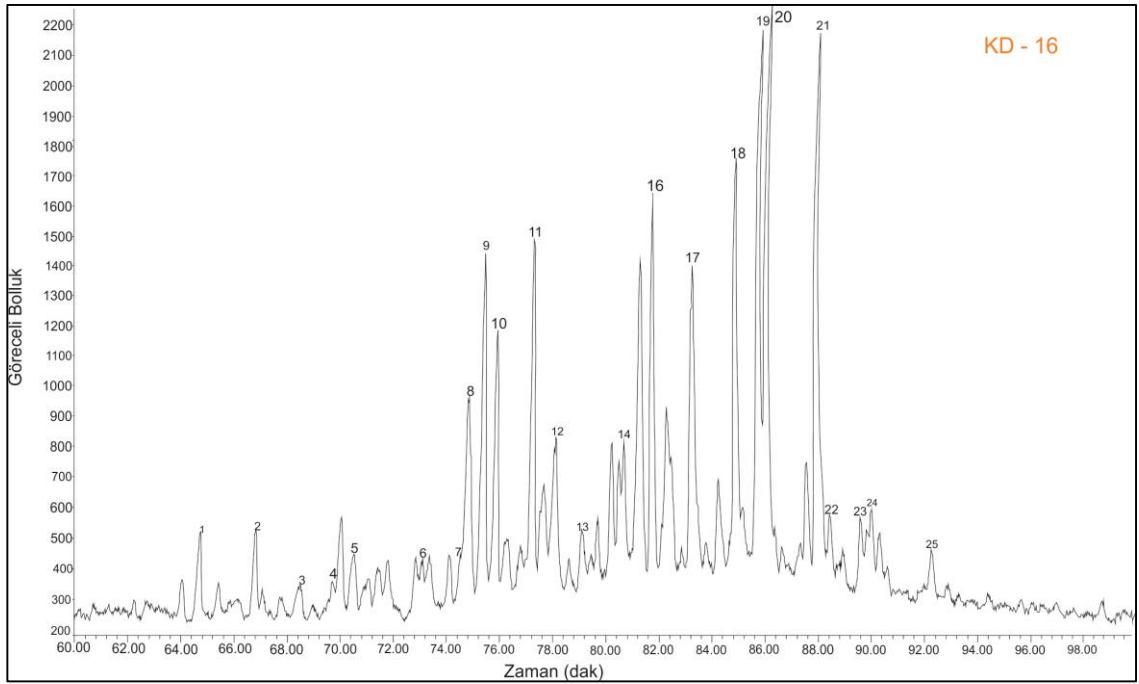
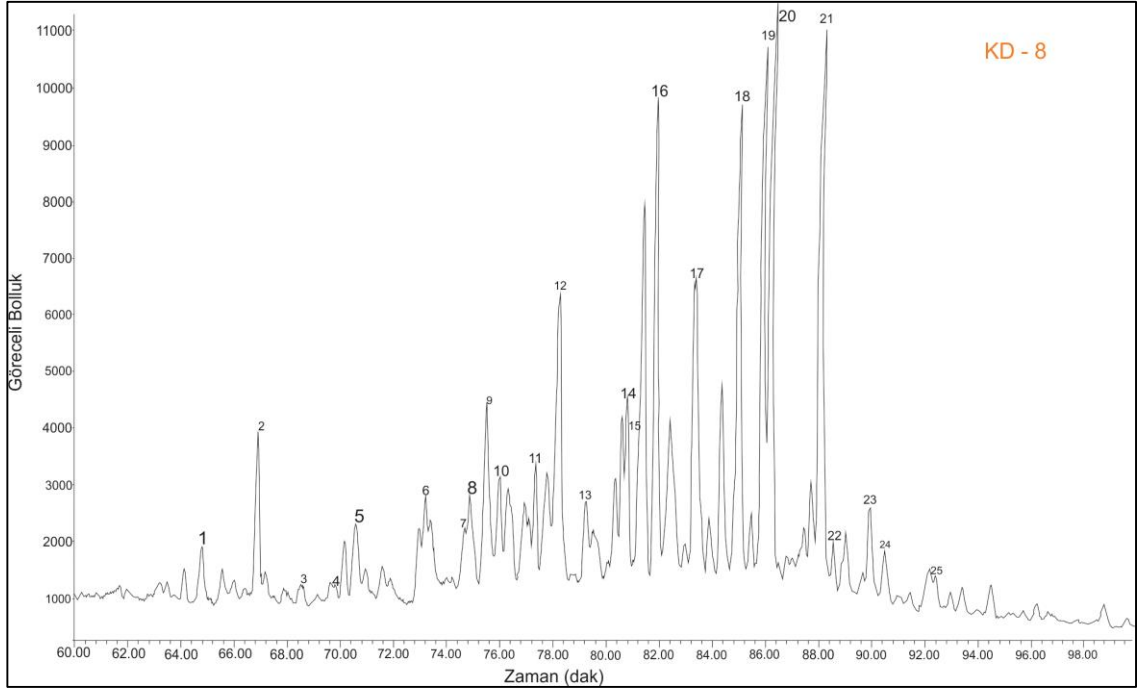
Örnek No	KA-2	KA-20	KD-8	KD-16	KB-1
Biyomarker Parametreleri					
Gamaseran İndeksi	46,71	17,58	-	-	1,68
C₃₀*/C₂₉Ts	0,81	0,3	2,37	1,8	3,12
C₃₀*/(C₃₀*+ C30 H)	0,02	0,06	0,31	0,09	0,46
Tm/C₃₀ hopan	1,12	0,62	0,53	0,48	0,59
C₃₅/(C₃₁-C₃₅) indeksi	0,05	0,06	0,02	0,07	0,001
22S/(22S+22R) (C₃₂)	0,57	0,57	0,57	0,59	0,44
22S/(22S + 22R) (C₃₁)	0,55	0,57	0,58	0,58	0,48

Steranlar yüksek bitki ve alglerde bol miktarda bulunan sterollerden meydana gelir. Önemli fotosentetik organizmalar içinde tanımlanan, 27,28,29 karbon atomu içeren başlıca 3 tür sterol fosil molekülü tanımlanır. C₂₇ steran egemenliği denizel fitoplanktonları, C₂₈ steran gölsel algleri, C₂₉ steran ise çok yoğun karasal girdiyi işaret eder (Çizelge 4.4).

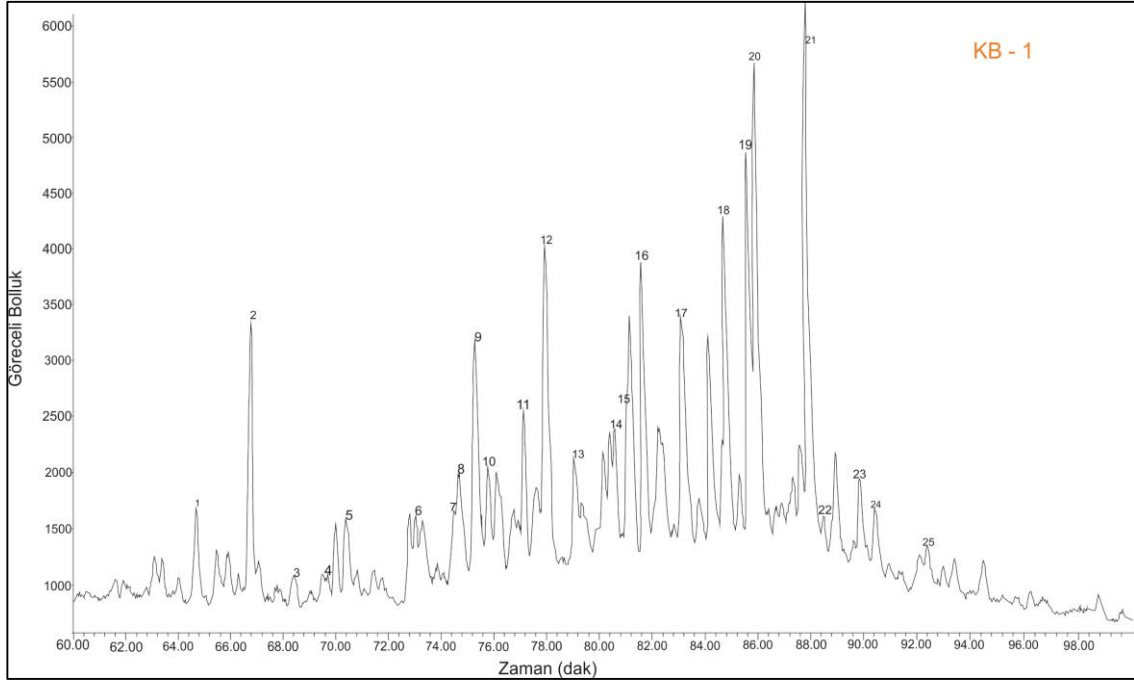
Bu üç steran, molekül içindeki belirli bir yere CH₂ ünitesinin eklenmesi nedeniyle farklıdır ve bu nedenle "homologlar" veya "homolog serilerinin" bir üyesi olarak adlandırılırlar (Waples 1985). Steranlar ile yapılan çalışmalar m/z 217 kütle fragmentogramı üzerinde belirlenen pikler ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11 - Şekil 4.13).



Şekil 4.11. Acılık Damarına (KA2-KA20) ait m/z 217 kromatogramları



Şekil 4.12. Domuzcu Damarına (KD8-KD16) ait m/z 217 kromatogramları.



Şekil 4.13. Büyük Damara (KB-1) ait m/z 217 kromatogramı

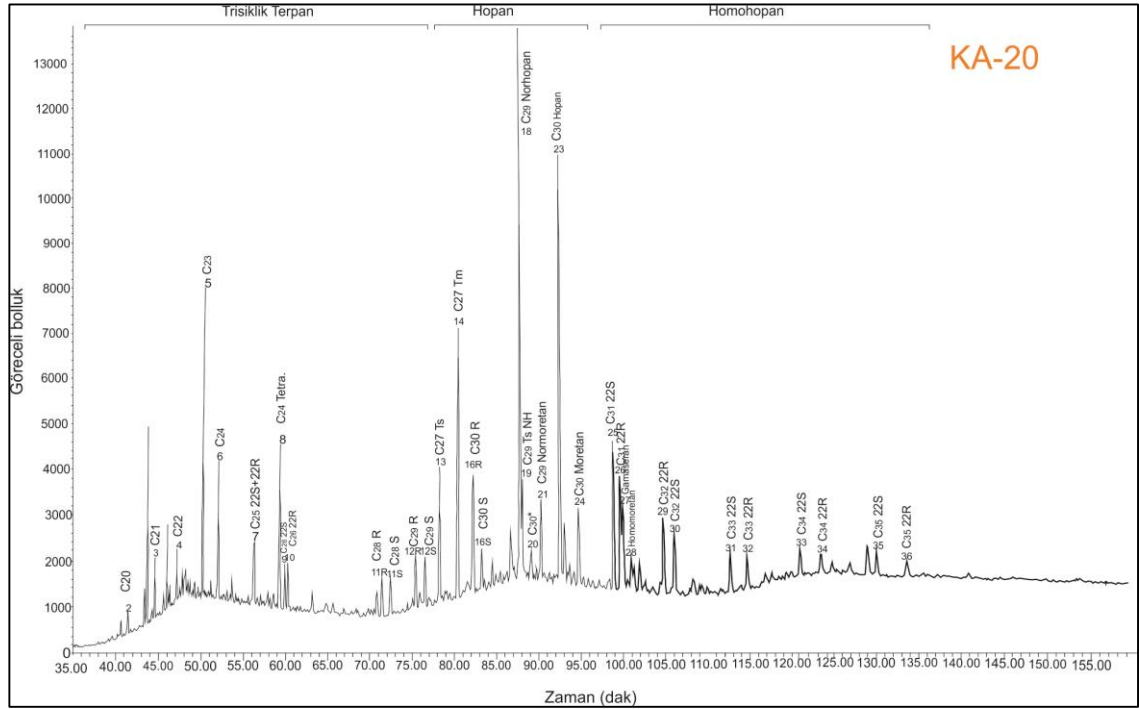
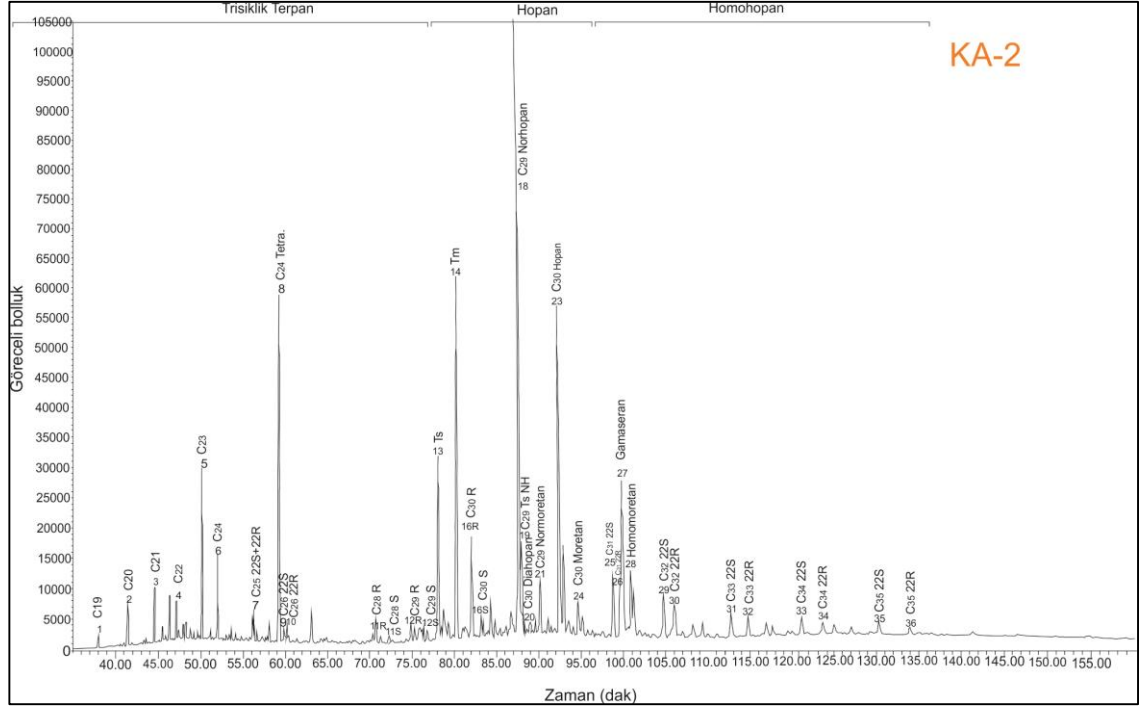
Organik madde tipine bağlı olarak değişim gösteren ve en yaygın olarak bulunan C_{27} (kolestan), C_{28} (ergostan) ve C_{29} (stigmastan) steranlarına baktığımızda Acılık damarı için C_{29} (ort. %39,86), Domuzcu damarı için C_{29} (ort. %51,90), Büyük damar için ise yine C_{29} (ort. %53,44) sterollerinin baskın olduğu görülmekte ve bu durum her üç damarın da karasal girdisinin yoğun olduğuna işaret etmektedir (Çizelge 4.6). Bileşimde bol miktarda bulunan C_{29} 'un karasal organik maddeden yani yüksek bitkilerden kaynaklandığı söylenebilir (Peters ve Moldowan 1993; Hunt 1995). Genel sıralamada ise Acılık damarı için $C_{29}>C_{27}>C_{28}$, Domuzcu ve Büyük damarları için $C_{29}>C_{28}>C_{27}$ sıralamaları gözlemlenmektedir. Ancak Acılık damarında C_{27} steran yoğunluğu da bulunmaktadır. Bu durum Acılık damarında denizel fitoplankton girdisinin varlığını belirtmektedir.

Kaynak kayadaki yüksek bitki ve alglerin, bakteriyel organik maddeye oranı, steran/hopan oranını bize verir. Bu oran Acılık damarı için 18,11, Domuzcu damarı için ortalama 7,04 ve Büyük damar için 15,31'dir. Oranın 1'den büyük olması alg yoğunluğunun fazla olduğunu gösterir (Tissot ve Welte 1984; Moldowan vd. 1985). Steran/hopan oranı bu örnekler için tek başına ortam yorumlamasını etkilemediğinden, kullanılmamış olmakla birlikte, kaynak kaya parametresi olarak kullanıldığında her üç damarında kırıntılı özellik gösterdiğini belirtmiştir (Çizelge 4.5).

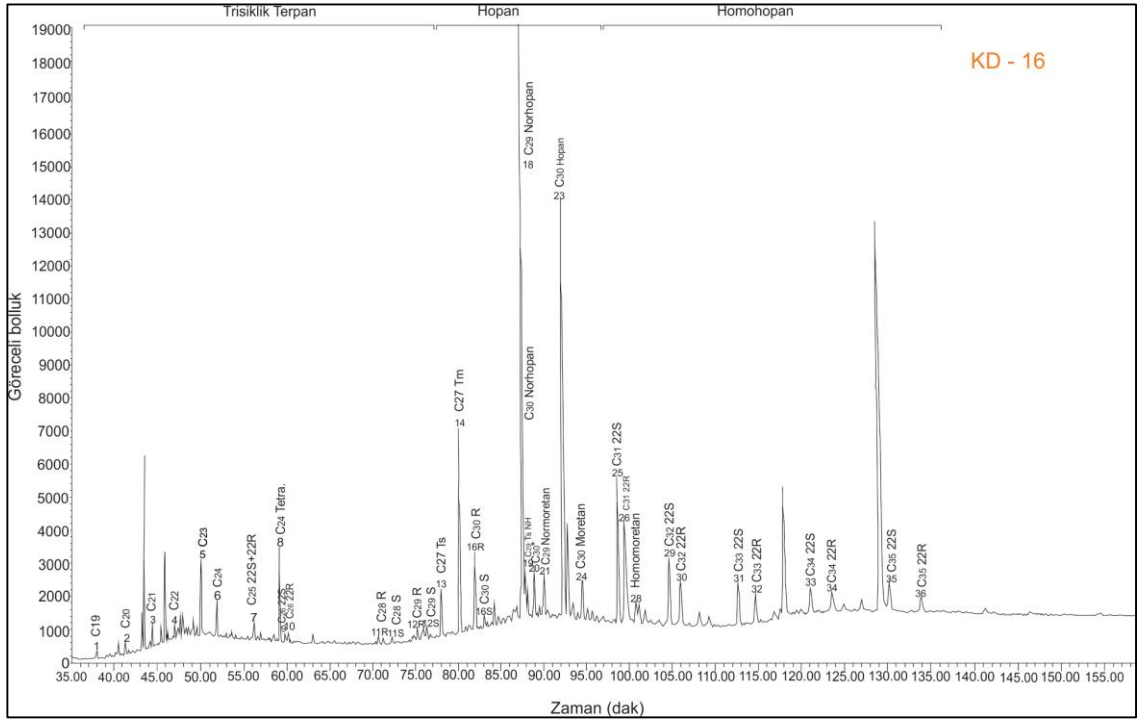
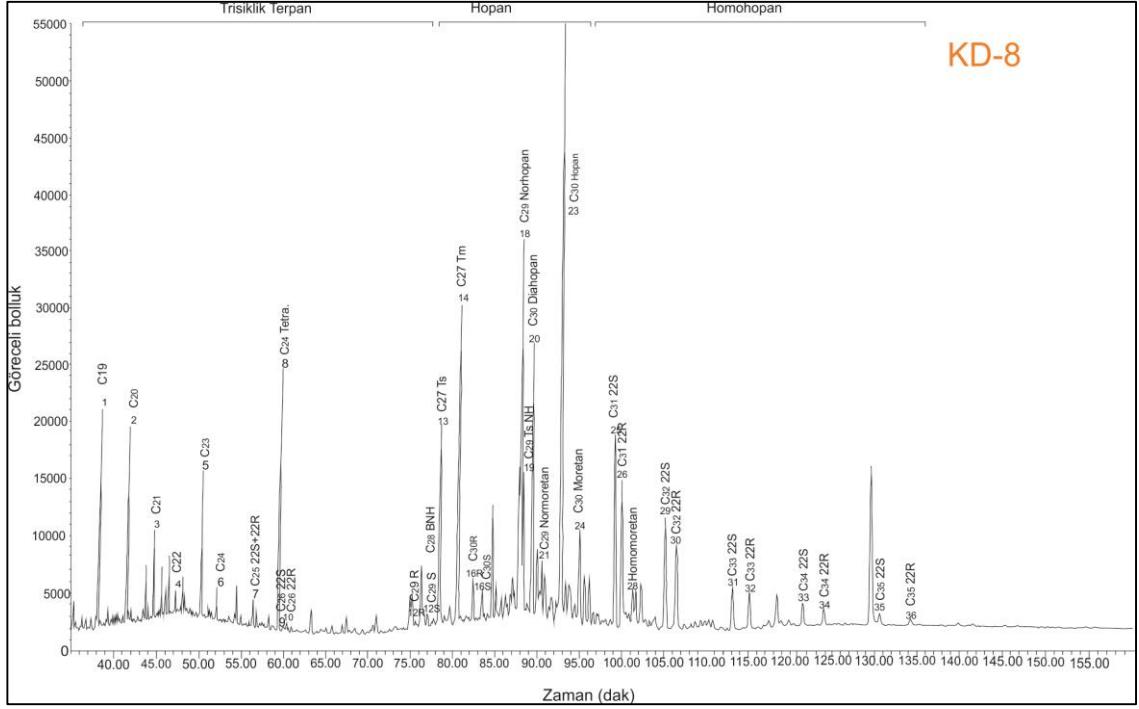
Steranlar ile ilgili olgunlaşma parametreleri kapsamında kromatogramlarından yararlanılarak diasteran/steran oranı kullanılmıştır. Steran dağılımlarına bakıldığında her üç damar için iso-steran>n-steran>diasteran sıralaması gözlenmiştir (Çizelge 4.6). Diasteran/steran oranı olgunluk, litoloji ve çökelim ortamındaki redoks koşullardan etkilenmesi nedeniyle özellikle erken-geç olgun aşamada ve benzer özellikli kaynak

kayaların karşılaştırılmasında kullanışlı bir parametredir (Waples ve Machihara 1991; Peters vd. 2005). Diasteranlar, steranlara oranla daha stabil olmakla beraber artan olgunlaşma ile birlikte egemenlikleri artış gösterebilir. Diasteran/steran oranı kullanılırken isoprenoid, n-alkan veya 25-norhopan varlığı biyodegradasyon belirteci görevi gördüğünden dolayı birlikte kullanılması gerekir. İncelenen Kozlu Formasyonu örneklerinde Acılık damarı için ortalama 58,46, Domuzcu damarı için ortalama 85,35 ve Büyük damar için 182,25'dir. Yüksek diasteran/steran oranları incelenen örneklerde olduğu gibi şiddetli biyo-bozunma etkilerini belirtmektedir (Peters vd. 2005). Her üç damarda da yüksek değerlere ulaşan bu oran aynı zamanda bu örneklerin kırıntılı kaynak kayadan oluştuğunu belirtmektedir (Çizelge 4.5). Bu oranın yüksek değerlerde çıkması kilce zengin kaynak kaya ve yüksek biyodegradasyonu göstermekle birlikte olgunlaşmayı ifade eder. Ancak oran, yorumlamada tek başına kullanılamaz.

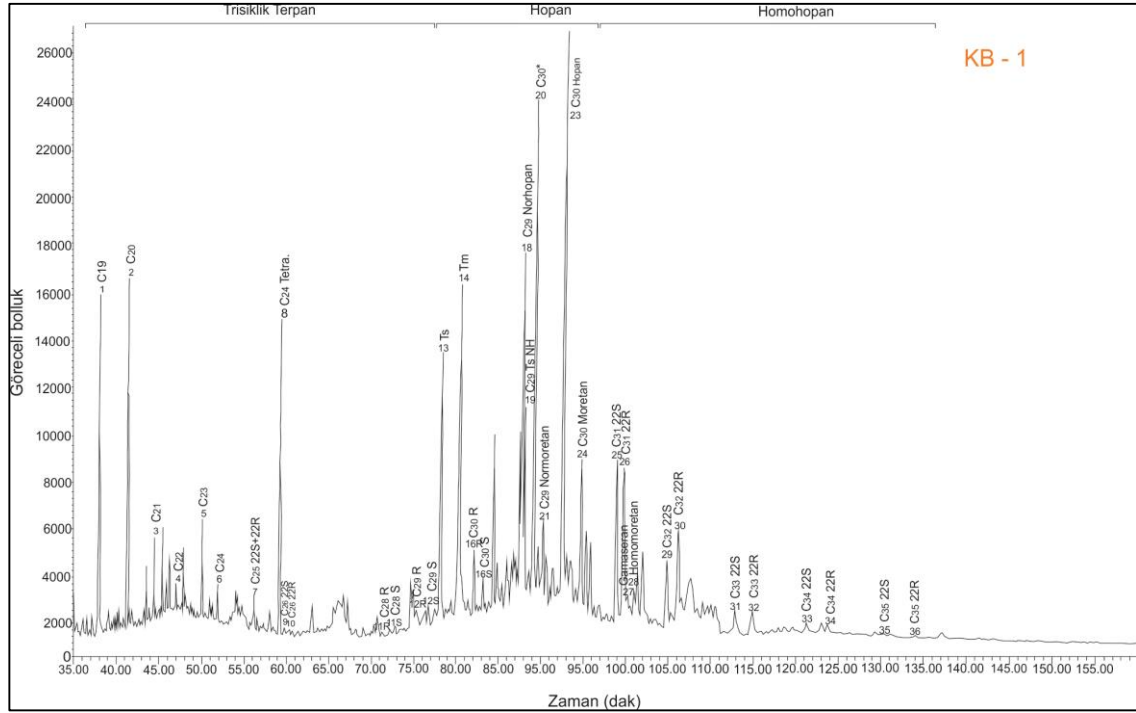
Steranların aksine birçok triterpan biyomarkerının kaynak organizmaları bakterilerdir (Waples ve Machihara 1991). Değişik triterpanlar –OH grupları ve çift bağla karakterize olup, bunlar bakteriler içinde hücre zarının önemli bir bileşenidir. Korelasyon ve çökme ortamı yorumlamak için kullanılır. Kozlu Formasyonu'na ait Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarına ait örneklerin Terpanlarda yapılan çalışmaları m/z 191 kromatogramları üzerinde belirlenen piklerle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14-Şekil 4.16).



Şekil 4.14. Acılık Damarları'na (KA-2, KA-20) ait m/z 191 kromatogramları



Şekil 4.15. Domuzcu Damarları'na (KD-8, KD-16) ait m/z 191 kromatogramları



Şekil 4.16. Büyük Damarı'na (KB-1) ait m/z 191 kromatogramı

C_{29} (norhopan)/ C_{30} (hopan) oranı karbonatlılığın belirteçidir. Oranın 1'den büyük olduğu durumların anoksik koşullarda marn ve karbonatlardan kaynaklandığı belirtilir (Riva vd. 1989; Waples ve Machihara 1991; Peters vd. 2005). 1'den düşük değerler ise kırıntılı kaynak kaya belirteçidir. C_{29}/C_{30} oranı Acılık damarında KA-2 örneği için 1,92, KA-20 örneği için 1,29, Domuzcu damarında KD-8 örneği için 0,52, KD-16 için 1,37, Büyük damar için ise 0,49'dur. Bu durum KA-2, KA-20 ve KD-16 örnekleri için karbonat, KD-8 ve KB-1 örnekleri için kırıntılı kaynak kayaca işaret eder (Çizelge 4.5). Bu değerler tek başına kaynak kaya değerlendirmesinde kullanılmamış olup diğer parametrelerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Homohopan dağılımındaki (C_{31} - C_{35}) değişiklikler paleoortam yorumlamalarında kullanılabilir. (Hunt 1995). Düşük karbonlu homohopandan yüksek karbonlu homohopana doğru düzenli bir azalış klastik bir fasiyese işaret etmektedir (Waples ve Machihara 1991). C_{35} homohopan indeksine göre 3 damarda da ortam oksik seviyededir.

17α -diahopan/ 18α -30-nornehopan oranı (C_{30}^*/C_{29} Ts) kilce zenginleşmiş oksik-suboksik çökeltim ortamını yansıtır. Peters vd. (2005), karasal petrol ve kömürdeki varlığına göre C_{30}^* bileşenini karasal olarak tanımlar. Bu oran çökeltme şartları ile ilgilidir. Oranın yüksek olması suboksik, düşük olması ise anoksik koşulları gösterir. Bu oranlar Acılık damarı örnekleri anoksik, Domuzcu damarı ve Büyük damar için suboksik-oksik koşulları yansıtır (Çizelge 4.6).

Olenen indeksi örneklerde çıkmamıştır. Bu durum örneklerin Kretaseden daha yaşlı olduğuna işaret etmektedir (Karayığit 2018).

Gamaseran, biyodegradasyona karşı oldukça dirençli olmakla birlikte bir çok petrol ve kaynak kayada bulunabilir ve depolanma ortamını yansıtır. Varlığı denizel ve gölsel aşırı tuzlu ortamın bir göstergesidir (Hunt 1995). Gamaseranın çok yüksek değerleri çökelme süresince ortamın yüksek indirgeyici ve aşırı tuzlu özelliğini yansıtırken, yokluğu bunun aksini ispat etmemektedir. İnceleme alanına ait örneklerde gamaseran indeksi Domuzcu damarında gözlenmezken, Büyük damarda ise düşük değerdedir. Acılık damarına ait örneklerde ise oldukça yüksek çıkmıştır. C_{27} değerinin bu örneklerde yüksek çıkması ve $C_{30}^*/C_{29}Ts$ değerlerine göre damarda anoksik koşulların bulunması bu durumu destekler nitelikte olup, C_{30} sterollerinin örnekte baskın çıkmaması (Çizelge 4.6), damarın denizel olmayıp, gölsel tuzlu bir ortamda oluşmuş olabileceğini göstermektedir (Hunt 1995).

Terpanlar ile ilgili olgunluk parametreleri kapsamında kromatogramlardan yararlanılarak $22S/(22S+22R)$ homohopan, Moretan/Hopan, $Ts/(Ts+Tm)$, $C_{29} Ts/(C_{29} Hopan+C_{29} Ts)$ oranları kullanılmıştır.

$22S/(22S+22R)$ (C_{32}) ve $22S/(22S+22R)$ (C_{31}) Homohopan İndeksi olgunlaşma arttıkça 0'dan yaklaşık 0,6'ya kadar yükselme gözlenir. 0,57-0,62 arasında ise dengeye ulaşır (Seifert ve Moldowan 1980). $22S/(22S+22R)$ (C_{32}) için; Acılık damarı ortalama 0,57, Domuzcu damarı ortalama 0,58, Büyük damar 0,44 değerlerini, $22S/(22S+22R)$ (C_{31}) için ise; Acılık damarı ortalama 0,56, Domuzcu damarı ortalama 0,58, Büyük damar 0,48 değerlerini göstermektedir. Bu duruma göre 3 damardan alınan örneklerin hepsi olgun karakteristik yapı göstermekte olup KB-1 örneğinin diğerlerine nazaran olgunluk seviyesi daha düşüktür.

Moretan/Hopan oranı için C_{29} veya C_{30} homologları kullanılır. 17β , 21α (H)-moretanların, 17α , 21β (H)-hopanlara göre duyarlılığı daha azdır ve C_{29} , C_{30} moretanların ilgili hopanlara oranı ısısal olgunlaşma ile azalır (Seifert ve Moldowan 1980) Kozlu Formasyonu'ndan alınan kömürlü örnekler bakıldığında bu oran; Acılık damarı için 0,16, Domuzcu için 0,12 ve Büyük damar için 0,25 dir. Buradan ısısal olgunlaşmanın varlığı gözlenmektedir.

$Ts/(Ts+Tm)$ oranı, olgunlaşmamış-aşırı olgun aralığında kabul gören C_{27} hopanların göreceli duraylılığını baz alan ısısal olgunlaşma parametrelerinden birisidir. Ts , Tm 'ye göre ısısal olgunlaşmaya daha duyarlıdır (Amijaya 2006). Acılık damarı için 0,33 (ort.), Domuzcu damarı için 0,24 ve Büyük damar için 0,44 değerindedir. Bu değerler 3 damarın da olgunlaştığını göstermektedir (Seifert ve Moldowan 1980).

5. SONUÇLAR

Zonguldak-Kozlu Bölgesi'nde bulunan Kozlu Formasyonu'na ait, Acılık, Domuzcu ve Büyük damarlarından alınan Vestafaliyen-A yaşlı kömür/kömürlü örneklerin jeokimyasal özellikleri değerlendirilmiştir.

Örneklerin organik madde miktarı, tipi, olgunlaşma düzeyi ve kaynak kaya potansiyelinin belirlenebilmesi için organik jeokimyasal analizlerden yararlanılmıştır. Toplam organik karbon (TOC) miktarı, Acılık damarı için %0,79-11,29 (ortalama %3,65), Domuzcu damarı için %1,23-53,15 (ortalama %38,75) ve Büyük damar için %1,45-52,95 (ortalama %27,2) arasındadır. Genel ortalamaların sınıflamasına bakıldığında ekonomik miktarda değerlendirilmesi için Acılık damarı "çok iyi kaynak kaya", Domuzcu ve Büyük damarları ise "mükemmel kaynak kaya" sınıfında yer almıştır.

Acılık damarı için hidrojen indeksi (HI), 54-105 mg HC/g TOC, oksijen indeksi (OI) 1-16 mg CO₂/g TOC, Domuzcu damarı için HI, 74-210 mg HC/g TOC, OI 1-15 mg CO₂/g TOC, Büyük damar için ise HI, 78-259 mg HC/g TOC, OI 1-20 mg CO₂/g TOC değerleri arasındadır. Her üç damarda da OI değerleri düşük seviyededir. HI değerlerine göre Acılık damarına ait örnekler Tip III, Domuzcu ve Büyük damarlarına ait örnekler Tip II-III olarak belirlenmiştir.

Kozlu Formasyonu'na ait üç damarın olgunlaşma düzeyi piroliz, n-alkan ve biyomarker dağılımlarından yararlanılarak değerlendirilmiştir. Pirolizden elde edilen temel olgunlaşma parametreleri Tmax ve üretim indeksi (PI)'dir. Tmax değerleri Acılık damarı için 470-487°C (ortalama 475°C), Domuzcu damarı için 458-464°C (ortalama 461°C), Büyük damar için ise 459-464°C (ortalama 461°C)'dir. PI değerleri ise ortalama olarak Acılık damarı için 0,21, Domuzcu ve Büyük damarları için 0,1'dir. Tmax ve PI değerleri Acılık damarının olgun, Domuzcu damarının ileri olgun, Büyük damarın ise aşırı olgun-ileri olgun sınıfında olduğunu gösterir.

Bitüm/TOC oranı, Acılık damarı için ortalama 405,9 ppm, Domuzcu damarı için 76,61 ppm ve Büyük damar için 1,28 ppm değerinde olup özüt miktarları da göz önünde bulundurulduğunda her üç damarında da olgun sınıfta yer aldığı belirlenmiştir.

n-alkan dağılımları ile hesaplanan CPI-OEP oranları sırası ile Acılık damarında KA-2 örneği için 0-0,33, KA-20 örneği için 1-0,85, Domuzcu damarında KD-8 örneği için 4,8-2,77, KD-16 için 0,94-0,69, Büyük damarda ise 1,74-1,38 seviyesindedir. Bu duruma göre her üç damar da olgun seviyededir. Bu verilere göre KA-2 ve KD-16 örneği olgunlaşmamış ve karbonatlı kaynak kayadan türemişken, diğer örnekler ise olgun ve kırıntılı kayaktan türemiş olduğu görülmüştür. Diğer parametreler ile karşılaştırıldığında ise olgunluk seviyesinin CPI oranı için tek başına parametre olarak kullanılmayacağı, her üç damarın da olgun seviyede olduğu görülmüştür.

Steranlarda olgunluk parametresi olarak kullanılan diasteran/steran oranının değerleri her üç damarda da çok yüksek çıkmıştır. Terpanlarda kullanılan 22S/ (22S + 22R) oranında Acılık damarı ortalama 0,57, Domuzcu damarı 0,58, Büyük damar ise 0,48 çıkmıştır. Dengeye ulaşma değerlerine göre her iki parametrede de damarlar olgunluğa ulaşmış durumdadırlar.

Isısal olgunlaşma ile azalma gösteren moretan/hopan oranında Acılık damarı 0,16, domuzcu damarı 0,12 ve Büyük damar 0,25'dir. Moretan/hopan oranının aksine olgunlaşma ile artış gösteren $T_s / (T_s + T_m)$ oranında ise Acılık damarı 0,33, Domuzcu damarı 0,24, Büyük damar ise 0,44 seviyesinde artış göstermiştir. Sınır değerler baz alınarak yapılan değerlendirmede her üç damar da olgun çıkmıştır.

Kömürlü birimlerden elde edilen n-alkan ve isoprenoid değerleri, steran ve terpan verilerine göre çökelim ortamının özellikleri belirlenmiştir. n-alkan dağılımlarına bakıldığında Acılık damarında KA-02 örneği için kısa zincirli, KA-20 örneği için ise orta zincirli n-alkanlar baskın çıkmıştır. KA-02 örneğinde orta zincirli n-alkan baskınlığı da çok yoğun şekilde görülmüştür. Domuzcu ve Büyük damarlarında ise kısa zincirli n-alkanların baskınlığı, yoğun alg ve mikroorganizma varlığını gösterir.

Pr/Ph ve Pr/nC₁₇, Ph/nC₁₈ diyagramına göre elde edilen veriler ise Kozlu Formasyonu'na bağlı damarların karasal kökenli olduğunu, kırıntılı kaynak kayadan oluştuğunu, algal organizmaların bolluğunu ve ortamın oksik koşullar sunduğunu işaret eder.

n-alkan difraktomları ve biyomarker parametrelerine bakıldığında Acılık damarının biyodegradasyona uğradığı görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

- Abrams, M.A., Apanel, A.M., Timoshenko, O.M. and Kosenkova, N.N. 1999. Oil families and their potential sources in the Northeastern Timan Pechora Basin, *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, Russia, pp. 553-577.
- Alan İ. ve Aksay A. 2002. 1/100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları Zonguldak E27 ve F27 Paftaları, No 28, MTA, Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara.
- Akartuna, M. 1952. Çaycuma, Devrek, Yenice, Kozcağız Bölgesinin Jeolojisi. İstanbul Üniversitesi, 59 s.
- Albers, J.P. 1968. Bartın-Amasra Earthquake, U.S.G.S. Project Report, Turkey.
- Altınlı, İ.E. 1955. Iıksu Civarının Jeolojisi. İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Mecmuası, 301–323 s.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J. and 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.
- Are jeoteknik, 2008. Kozlu Belediyesine ait 900 hektarlık alanın revizyon imar planına esas jeolojik-jeoteknik etüt raporu, Ankara, 92 s.
- Arni, P. 1940. Kozlu Ateşe Dayanıklı Killeri ve Zonguldak Bindetosu. M.T.A. Ens. Raporu, No. 1188. Ankara
- Atabek, S. 1938. Zonguldak Mıntıkasında Glokonit ve Fosforit Üzerine Yapılmış Tatbikata Ait Rapor, EKİ Kütüphanesi, 3 s.
- Bayramgil, O. 1949. Mineralogische Untersuchung der Erzlagerstaette Işıkdag (Türkei) mit einem kapitel über Auf bereitun sversuche, 23: 112.
- Baykal, F. 1954. Ulus-Eflani arasındaki mıntika hakkında jeolojik rapor, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Rapor No: 2125.
- Baysal, G. 2010, Kozlu (Zonguldak) Bölgesinde Taşkın Riskinin Jeolojik ve Hidrojeolojik Olarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Bazhenova, O.K. and 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., Markic, M., Gratzer, R., Lücke, A. and Püttmann, W. 2003. Palaeoenvironmental İmplication from Biomarker and Stable Isotope İvestigations on the Pliocene Velenje Lignite Seam (Slovenia). *Organic Geochemistry*, 34: 1277-1298.
- Berkowitz, N. 1997. Fossil Hydrocarbons: Chemistry and Technology. *Elsevier Scienceand Technology*, 1: 351.
- Bordenave, M.L., Espitalie, J., Leplat, P., Oudin, J.L. and Vandenbroucke, M. 1993. Screening Techniques for Source Rock Evaluation In: Applied Petroleum Geochemistry, Paris.

- Brooks, P.W. 1986. Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada. In: *Advances in Organic Geochemistry 1985*, Pergamon Press, Oxford, pp. 401-6.
- Buzkan, İ. 1990. Zonguldak - Karadon Bölgesinde Kozlu Formasyonu Kömürlerinin Petrolojisi ve Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 134 s.
- Cmiel, S.R. and Fabianska, M.J. 2004. Geochemical and petrographic properties of some Spitsbergen coals and dispersed organic matter. *International Journal of Coal Geology*, 57: 77-97.
- Cranwell, P.A. 1977. Organic Geochemistry of CamLoch (Sutherland) Sediments. *Chemical Geology*, 20: 20-21.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D. and Albrecht, P. 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a Sabkha paleoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10: 29-50.
- Cornford, C., Morrow, J.A., Turrington, A., Miles, J.A. and Brooks, J. 1983. Some Geological Controls on Oil Composition in the U.K. North Sea. In, *Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe*, 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.
- Çelikel, V. 1990. T.T.K. Kozlu Taşkömürü İşletme Müessesesi damarlarının metan içeriklerinin saptanması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Çizgi Şehir Planlama San. ve Tic Ltd. Şti. 2009. Zonguldak-Kozlu Beldesi Ekonomik sosyal – fiziki mekan çözümlene raporu, Zonguldak, 84 s.
- Demaison, G. and Huizinga, B.J. 1994. Genetic Calcification of Petroleum Systems Using Tree Factors: Migration and Entrapment, In L. B. Magoon and W. G. Dow, eds. *The Petroleum Systems*, 60: 73-80
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassel, S. C. and Eglinton, G. 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216-222.
- Eglinton, G. and Hamilton, R.J. 1967. Leaf Epicuticular Waxes Science 156: 1322-1335.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G. and Tissot, B. 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In: *Advances in Organic Geochemistry*, Madrid, 45-52 pp.
- Erdem, Ü. 1985. Kozlu (Zonguldak) bölgesinin zaman-sıcaklık-derinlik ilişkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Erduran B, Törk K. ve Öktü G. 2003. Zonguldak ve çevresindeki izotop hidrolojisi İncelenmesi. MTA Jeoloji Etütleri Dairesi 06520, Ankara, 11 s.
- Espitalie, J., Derco, G. and Marquis, F. 1985. La Pyrolyse Rock-Eval Et Ses Applications (Deuxième Partie). *Revue Institut Francais Du Pétrole*, 40: 755-784.

- Espitalie, J., Madec, M. and Tissot, B. 1977. Source Rock Characterization, 9th Offshore Technology Conference, pp. 439-444.
- Göksu, E. 1953. Akseki Boksit yataklarının jeoloji ve maden bakımından etüdü ve diğer Türkiye ve Avrupa boksitleriyle mukayesesi, T.J.K. Bülteni Sayı 2.
- Grantham, P.J. 1986. Sterane Isomerisation and Moretane/Hopane Ratios in Crude Oils Derived from Tertiary Source Rocks. *Organic Geochemistry*, 9: 293- 304.
- Hoşgörmez, H. 1996. Zonguldak Havzası Karbonifer İstifindeki Gazların Miktar ve Bileşimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 91 s.
- Hoşgörmez, H. 2007. Origin and secondary alteration of coalbed and adjacent rockgases in the Zonguldak Basin, Istanbul University, Engineering Faculty, Geology Department, 203 p.
- Huang, D., Li, J. and Zhang, D. 1990. Maturation sequence of continental crude oils in hydrocarbon basins in China and its significance. *Organic Geochemistry*, 16: 521-9.
- Huang, W.Y. and Meinschein, W.G. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica*, 43: 739-745.
- Hughes, W.B. and Dzou, L.I.P. 1995. Reservoir overprinting of crude oils. *Organic Geochemistry*, 23: 905-914.
- Hunt, J.M. 1995. Petroleum Geochemistry and Geology, W.H. Freeman and Company, New York, pp. 743.
- Huizinga, B.J., Aizenshtat, Z.A. and Peters, K.E. 1988. Programmed Pyrolysis-Gas Chromatography Of Artificially Matured Green River Kerogen. *Journal of Energy and Fuel*, 74: 74-81.
- International Energy Agency (IEA). 2007. Key World Energy Statistics, Paris.
- Isaksen G.H., Wilkinson, D.R. and 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*, pp. 27-42.
- Jackson, K.S., Hawkins, P.J. and Bennett, A.J.R. 1985. Regional Facies and Geochemical Evolution of Southern Denison Trough. *APEA Journal*, pp.143-458.
- Jarvie, D.M. 1991. Total Organic Carbon (TOC) Analysis, in: Merrill, R.K., (ed.), Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, Tulsa, AAPG Bull.
- Karayiğit, A.I. 1989. Zonguldak Kömürlerinin Petrolojik Özellikleri, Doktora tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Karayiğit, A.I. 2018. Mineralogy and Trace Element Contents of the Upper Carboniferous Coals from the Asma-Dilaver and Gelik Mines in Zonguldak, Turkey. *Energy Sources*, 25: 689-702.
- Karayiğit, A.I., Mastalerz, M., Oskay, R. and Gayer, R. 2018. Coal petrography, mineralogy, elemental compositions and palaeoenvironmental interpretation of Late Carboniferous coal seams in three wells from the Kozlu coalfield (Zonguldak Basin, NW Turkey). *International Journal of Coal Geology*, 187: 54-70.

- Kerey, E. 1984. Facies and tectonic setting of the upper carboniferous rocks of Northwestern Turkey, in J. E. Dixon and A. H. F. Robertson, eds, The geological evolution of the eastern mediterranean. *Geological Society of London Special Publication*, 17: 123-128.
- Keskin, H. 2000. Zonguldak - Ereğli Arasındaki Kütle Hareketlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Ketin, İ. 1953. Zonguldak Vilayetine Bağlı Çaycuma-Eflani Bölgesinin 1/25000 lik Mikyaslı Jeolojik Löverine Ait Memuar, M.T.A.
- Kirk, D.N. and Shaw, P.M. 1975. Backbone rearrangements of steroidal 5-enes. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions I*, 22: 2284-94.
- Koçyiğit, D. 2007. Batı Karadeniz bölgesi üst devoniyen-turneziyen ve kretase siyah şeyl fasiyesinin hidrokarbon kaynak kaya potansiyelinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Küçük, H.M. 2016. Gas and Gas Hydrate Potential Offshore Amasra, Bartın and Zonguldak and Possible Agent for Multiple BSR Occurrence, European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria.
- Kvenvolden, K.A. and 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.
- Mackenzie, A.S, Patience, R.L, Maxwell, J.R, Vandenbroucke, M. and Durand, B. 1980. Molecular parameters of in the Toarcian shales, Paris Basin-1. Changes in the configurations of cyclic isoprenoid alkanes and triterpanes. *Geochim Cosmochim Acta*, 44: 1709–21.
- Mann, A.I., Goodwin, N.S. and 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 Indenosian petroleum association, 16th Annual Convention. Jakarta, Indonesian Petroleum Association, 1: 241-258.
- Mckirdy, D.M., Aldridge, A.K. and Ypma, P.J.M. 1983. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks. In: Advances in Organic Geochemistry 1981 (M. Bjoroy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.), John Wiley&Sons, New York, pp. 99-107.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C. and Maxwell, J.R. 1988. Organic Geochemical Characterisation of Depositional Paleoenvironments of Source Rocks and Oils in Brazilian Marginal Basins. In, Advances in Organic Geochemistry, Oxford, Pergamon Press, pp. 31-45.
- Merrill, R.K. 1991. Preface to this volume, in Merrill, R.K. (ed.), Source rock and migration processes and evaluation techniques. American Association of Petroleum Geologists, Treatise of petroleum geology, Handbook of petroleum geology, pp. 13-17.

- Moldowan, J.M., Seifert, W.K. and Gallegos, E.J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69: 1255-1268.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P. and Schoell, M. 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S.W. Germany. *Organic Geochemistry*, 10: 915-26.
- Moldowan, J.M., Lee, C.Y., Sundararaman, P., Salvatore, T., Alajbeg, A., Gjukic, B., Demaison, G.J., Slouge, N.E. and Watt, D.S. 1992. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (J.M. Moldowan, P. Albrecht and R.P. Philp, (eds.), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 370-401 pp.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A. and Kruge, M.A. 1995. Organic Facies and Maturation of Jurassic/Cretaceous Rocks and Possible Oil-Source Rock Correlation Based on Pyrolysis of Asphaltenes, Scotian basin, Canada. *Organic Geochemistry*, 22(1): 85-104.
- Noble, R.A. Wu, C.H. and Atkinson, C.D. 1991. Petroleum generation and migration from Talang Akar coals and shales offshore N.W. Java. Indonesia. *Organic Geochemistry*, 17: 363-374.
- Ocakoğlu, F., Şahin, N. ve Pulat, O. 2013. Zonguldak Taşkömür Havzası Arazi Gezisi Notları, Osmangazi Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 3-4 s.
- Ocakoğlu, F. 2015, Kömür Jeolojisi Ders Notları, Osmangazi Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 17-18 s.
- Orhan, E ve Canca, N. 1989. Zonguldak, Kandilli - Değirmenağzı Arasındaki Alanın Jeolojisi ve Kömür Varlığı, MIA, Ankara.
- Orhan, E. 1995. Zonguldak Taşkömür Havzası Genel Jeolojisi ve Kozlu - K/20G Sondaj Kuyusu Stratigrafisi, Zonguldak.
- Öktü G., Erduran B., Kır N., Alkılıç Ç., Köklü Z., Nazik L., Bircan A., Törk K., Mengi H., Özel E., Tunçperçinel S., Tuncay İ. ve Erdoğan R. 1996. Zonguldak İlinde Yer Alan Gelik-İnağzı-Bağlık-Kozlu Kömür sahalarının Hidrojeoloji Etüdü, MTA, Ankara, 10-25 s.
- Özçelik, O. 1991. Kömür Jeolojisi, T. C. Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Ders Notları Serisi, 3-4 s.
- Özkoçak, O., Konyalı Y. ve Şentürk, İ. 1978. Kuzey Batı Anadolu Taşkömürü Havzasına Genel Bakış, Türkiye 1. Kömür Kongresi.
- Özler, Y., Orhan, E., Yaver, Y., Canca, N., Kır, N. ve Tongaç, O. 1992. Zonguldak Değirmenağzı ile Göbü Arasındaki Alanın Jeolojisi ve Kömür Varlığı, MTA Raporu.
- Palacas, J.G., Anders, D.E. and King, J.D. 1984. South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks of petroleum, In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. Palacas, J.G. (eds), AAPG Studies of Geology, 18, pp. 71-96.

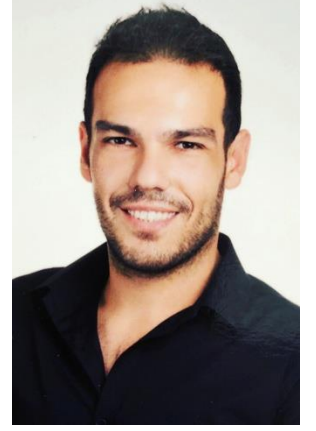
- Peters, K.E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70: 318-329.
- Peters, K.E. and Cassa, M.R. 1994. Applied Source Geochemistry. In: Magoon, L.B. and Dow, W.G. (Eds), *The Petroleum System-from Source to Trap*. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 329 p.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17: 47-61.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. 1993. *The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall, New Jersey, pp. 363
- Peters, K.E. Walters, C.C. and Moldowan, J.M. 2005. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History (I)*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 471
- Petersen, H.I., Andersen, C., Anh, P.H., Bojesen-Koefeld, J.A., Nielsen, L.H., Nytoft, H.P., Rosenberg, P. and 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.
- Philip, R.P. and Galvez-Sinibaldi. 1991. Characterization of Organic Matter by Various Pyrolysis Techniques in Source and Migration Processes, Oklahoma.
- Riva, A., Riolo, J., Mycke, B., Ocampo, R., Callot, H.J., Albrecht, P. and Nali, M. 1989. Molecular parameters in Italian carbonate oils: Reconstruction of past depositional environments, 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, 335 p.
- Robinson, K.J. 1987. An Overview of Source Rocks and Oils in Indonesia. Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, 16th Annual Convention, Indonesian Petroleum Association, Jakarta, 1: 97-122.
- Rubinstein, I., Sieskind, O. and Albrecht, P. 1975. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. *Journal of Chemical Society, Perkin Transaction I*, 6 p.
- Rullkötter, J., Spiro, B. and 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: 1357-70.
- Saner, S. 1981. Zonguldak dolayının jeolojisi ve hidrokarbon olanakları raporu, TPAO Raporu No, 1536: 25
- Scalan, R.S. and Smith, J.E. 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 611-620.
- Seifert, W.K. and Moldovan, J.M. 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 229-237.

- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. 1981. Palaeoreconstruction by Biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 783-794.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics Vol. (R.B. Johns, ed.)*, Elsevier, Amsterdam, pp. 261-90.
- 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. and Pickhardt, W. 1955. Alacağzı - Çavuşağzı arasındaki taşköşmür bölgesi hakkında rapor, M.T.A. Raporu, No: 2362, Ankara.
- Stach, E., Mackowsky, M. T. H., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. and Teichmuller, R. 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*, Gebruder Borntraeger, Berlin, 535 p.
- Stout, S.A. 1992. Aliphatic ve Aromatic Triterpenoid Hydrocarbons in a Tertiary Angiospermous Lignite. *Organic Geochemistry*, 18: 51-66.
- Şengün, M. Acar, Ş. Akat, U. Akçören, F. Ahun, I. Armağan, F. Deveciler, E. Erdoğan, K. Keskin, H. ve Sevin, M. 1988. Paleotetis'in konumu ve tükenişi. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bildirisi.
- Ten Haven H.L., Deleeuw, J.W., Rullkotter, J. and Sinninghe, J.S. 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330: 641-643.
- Ten Haven H.L., Rohmer, M., Rullkötter, J. and Bissere, P. 1988. Tetrahymanol the most likely precursor of gammacerane, occurs ubiquitously in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 3073-9
- Türkiye Taşkömürü Kurumu (TTK), 2016. Kozlu TİM üretim planı, Kozlu Formasyonuna bağlı kömür damarları haritası, Zonguldak.
- Tissot, B. and Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 699.
- Tokay, M. 1952. Karadeniz Ereğlisi-Alaplı-Kızıltepe-Alacağzı Bölgesi Jeolojisi. *MTA Dergisi*, 43-44 s.
- Tokay, M. 1954. Filyos Çayıağzı - Amasra - Bartın - Kozcağzı - Çaycuma Bölgesinin Jeolojisi. *MTA Dergisi*, 46-47 s.
- Tuncel, S. 1988. Kozlu ve Üzülmüş bölgelerinde (Zonguldak) Acılık Kömürlü ve Killi Seviyelerinin Sporlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi.
- Ünal, G. 2010. Kömür Jeolojisi, MTA yayınları, 23-29 s.
- Van Kravelen, D.W. 1961. *Coal Typology Chemistry Physics Constitution* Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 514 p.
- Volkman, J.K. and 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.

- Volkman, J.K. 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (A.J. Fleet, K. Kelts and M.R. Talbot, eds.), Blackwell, London, pp. 103-22.
- Wang, T.G. and 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. and 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 p.
- Waples, D.W. and Machihara, T. 1991. Biomarkers for geologists—a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 9: 91.
- Yağmurlu, F. 1983. Kömür oluşumunun fiziksel ve kimyasal koşulları. *Yeryuvarı ve İnsan*, 8 (2): 13-17.
- Yalçın, N. 1998. Rock-Eval piroliz analizinde ve verilerin yorumlanmasında karşılan bazı problemler. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri-A Yerbilimleri*, 15 (1): 51-60.
- Yergök, F.Y, Akman, Ü., Keskin, İ., İplikçi, E. ve Mengi H. 1987. Batı Karadeniz Bölgesinin Jeolojisi (I), MTA, Jeoloji Etütleri Dairesi Raporu, No:41487 (yayınlanmamış), Ankara.
- Yergök, F.Y. Akman, Ü., Keskin, İ., Tekin, F., Karabalık, M.N., Arbas, A., Akat, U., Armagan, F., Erdogan, K. ve Kaymakçı, H. 1989. Batı Karadeniz Bölgesinin Jeolojisi (II), MTA, Jeoloji Etütleri Dairesi Raporu, No:8848 (yayınlanmamış), Ankara.
- Zhang, E., Hatcher, P.G. and 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.
- Zijlstra, G. 1952. 1, 2, 16, 17, 18, 19 No.'lu Kireçlik, Alacağzı ve 20 No.'lu Kozlu sondajlarının jeolojik enterpresyonu, M.T.A, Raporu, No:1945, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

ARİF BİLGİÇ
arifbilgicakdeniz@gmail.com



ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2015- 2020	Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği ABD, Antalya
Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2009-2014	Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği ABD, Antalya

MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanı (C Sınıfı)	EHA, İstanbul 3. Havalimanı Projesi, İstanbul
25.05.2017 - 20.09.2017	
Jeoloji Mühendisi	Bilse Mühendislik, Ankara
15.07.2014- 01.01.2015	