

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YAYLAKÖY, KALEMKÖY VE EYNEZ (SOMA) NEOJEN KÖMÜRLERİNİN
BİYOMARKER JEOKİMYASI, ANA-İZ ELEMENT ÖZELLİKLERİ İLE
ORGANİK FASİYES DEĞİŞİMLERİ**

Selin HÖKEREK

**DOKTORA TEZİ
JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

2015

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YAYLAKÖY, KALEMKÖY VE EYNEZ (SOMA) NEOJEN KÖMÜRLERİNİN
BİYOMARKER JEOKİMYASI, ANA-İZ ELEMENT ÖZELLİKLERİ İLE
ORGANİK FASİYES DEĞİŞİMLERİ**

Selin HÖKEREK

**DOKTORA TEZİ
JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından 2013.03.0121.004 nolu proje ile desteklenmiştir.**

2015

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YAYLAKÖY, KALEMKÖY VE EYNEZ (SOMA) NEOJEN KÖMÜRLERİNİN
BİYOMARKER JEOKİMYASI, ANA-İZ ELEMENT ÖZELLİKLERİ İLE
ORGANİK FASİYES DEĞİŞİMLERİ**

Selin HÖKEREK

**DOKTORA TEZİ
JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Bu tez 09/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK
Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Prof. Dr. Fuzuli YAĞMURLU
Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY
Doç. Dr. Nazan YALÇIN ERİK

ÖZET

YAYLAKÖY, KALEMKÖY VE EYNEZ (SOMA) NEOJEN KÖMÜRLERİNİN BİYOMARKER JEOKİMYASI, ANA-İZ ELEMENT ÖZELLİKLERİ İLE ORGANİK FASİYES DEĞİŞİMLERİ

Selin HÖKEREK

**Doktora Tezi, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK
Haziran, 2015, 124 Sayfa**

Bu çalışma kapsamında Soma Neojen havzasının güneyinde yer alan Yaylaköy-Kalemköy-Eynez sahası kömürlerinin organik jeokimyasal özellikleri incelenmiştir. Buna ek olarak kömürlerin inorganik jeokimyasal ve petrografik özellikleri de incelenerek ana-iz elementlerin kökensel ilişkileri, oluşum şekli ve zenginleşmeleri belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda çalışma sahasında yapılan sondajlardan havzayı temsil edecek şekilde örnekler seçilmiş olup alt kömür damarı (KM2) değerlendirilmiştir.

KM2 linyit-alt bitümlü kömürlerinin organik jeokimyasal özelliklerine göre TOC miktarı (ort.% 56,62) yüksek, organik madde türü III. tip kerojen ve olgunlaşma düzeyi olgunlaşmamış (T_{max} ; ort. 420 °C) olarak belirlenmiştir. R_o ve SCI değerleri de bu durumu destekler niteliktedir. Kömürler potansiyel kaynak kaya özelliği göstermelerine rağmen henüz gaz/petrol oluşturacak kadar olgunlaşmamıştır. Organik fasiyes değerlendirmesine göre ise fasiyes C-CD olarak belirlenmiştir.

Biyomarker jeokimyası verilerine göre kömürleşme süreci ve paleoortam özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. KM2 kömürlü birimlerinden elde edilen n-alkan ve isoprenoid değerleri, steran ve terpan verileri karasal yüksek bitkisel malzeme ve algal/bakteriyel kaynak organizmanın paleobataklıkta birlikte çökeldiğini ve turbalaştığını göstermekte olup suboksik-oksik koşullar sunmuştur. Kömürler genel itibariyle olgunlaşmamış-erken olgun özellik göstermektedir. Gaz kromatogramlarında görülen UCM olgunlaşmamış organik maddeyi ve biyolojik bozunmayı işaret etmektedir. Ayrıca CPI ve OEP indekslerine göre çalışma sahasındaki kömürler olgunlaşmamıştır.

Değerlendirilen örneklerde yarı nicel bolluklarına göre kil mineralleri, kalsit, dolomit, aragonit, feldispat grubu mineraller, kuvars, kristobalit, ankerit, pirit, mika grubu mineraller, siderit ve amorf malzeme tespit edilmiştir. Havzada tespit edilen kil mineralleri illit, halloysit, kaolinit, smektit, paligorskit, karışık tabakalı killerdir. Ana-iz element değerlendirmelerine göre Mg, Ca ve P elementleri zenginleşmiştir. Bu zenginleşmeler XRD tüm kaya verileri ile desteklenmiştir. Kömür/kömürlü birimlerdeki iz elementlerin zenginleşme faktörlerine göre V, Ni, Cu, As, Sr, Y, Nb, Mo, Cs, Ba, Σ REE, Ta, Au, Hg, Th ve U elementleri zenginleşme göstermişlerdir. Özellikle de As

(78,06 ppm), Hg (10,73 ppm) ve U (33,61 ppm) iz elementleri çok yüksek zenginleşme sunmuşlardır. Kökensele olarak zenginleşmelerin çoğunlukla havzada sedimanter birimlerle birlikte gözlenen volkanik ve volkano-sedimanter kaya topluluklarından kaynaklandığı, organik kökene bağlı zenginleşmenin az olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELEER: Biyomarker, İz element, Kömür, Organik Jeokimya, Soma Havzası

JÜRİ: Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK (Danışman)
Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Prof. Dr. Fuzuli YAĞMURLU
Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY
Doç. Dr. Nazan YALÇIN ERİK

ABSTRACT

BIOMARKER GEOCHEMISTRY, MAJOR-TRACE ELEMENTS CHARACTERISTICS AND ORGANIC FACIES VARIATION OF YAYLAKOY, KALEMKOY AND EYNEZ (SOMA) NEOGENE COALS

Selin HOKEREK

**PhD Thesis in Geological Engineering
Supervisor: Prof. Dr. Orhan OZCELİK
June, 2015, 124 Pages**

Organic geochemical features of Yaylakoy-Kalemkoy-Eynez coals located in the south of the Soma Neogen basin were investigated within this study. Furthermore, inorganic geochemical and petrographic features of coals were investigated to determine origin relations, mode of occurrence and enrichments of major-trace elements. Within this scope, lower coal seam (KM2) was evaluated using well samples of the study area which were chosen to represent the basin.

High TOC amount (average 56.62%), type III kerogen and immature level (Tmax; average 420 °C) were determined according to the organic geochemical features of KM2 lignite-subbituminous coal and immature level was also supported by Ro and SCI values. Although coals represented potential source rock characteristics, they were immature for gas/oil production. Facies C-CD was determined according to the organic facies evaluation.

Coalification and paleoenvironmental characteristics of investigated units were evaluated using biomarker geochemistry data. n-alkane and isoprenoid values, sterane and terpane data indicated that terrestrial higher plants and algal/bacterial source organisms were deposited and peatified in paleoswamp and presented suboxic-oxic conditions. Coals generally showed immature-early mature characteristics. UCM observed in gas chromatograms indicated immature organic matter and biodegradation. Moreover, coals in the study area were immature according to the Tmax, CPI and OEP indexes and Ro values.

Clay minerals, calcite, dolomite, aragonite, feldspar minerals, quartz, cristobalite, ankerite, pyrite, mica minerals, siderite and amorphous were found in evaluated samples, respectively to their semiquantitative abundance. Clay minerals identified in the basin were illite, halloysite, kaolinite, smectite and palygorskite mixed layer clays. Mg, Ca and P elements were enriched according to the major-trace element evaluations. These enrichments were supported by XRD data. V, Ni, Cu, As, Sr, Y, Nb, Mo, Cs, Ba, ΣREE, Ta, Au, Hg, Th and U elements were enriched according to the trace element enrichment in coal/coal units. Especially, As (78.06 ppm), Hg (10.73 ppm) and U (33.61 ppm) showed higher enrichments. It was determined that originally

enrichment in the basin mostly was derived from volcanic and volcanic/sedimentary rock community while organic based enrichment was determined to be less.

KEYWORDS: Biomarker, Coal, Organic Geochemistry, Soma Basin, Trace element

COMMITTEE: Prof. Dr. Orhan OZCELIK (Supervisor)
Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Prof. Dr. Fuzuli YAGMURLU
Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY
Assoc. Prof. Dr. Nazan YALÇIN ERİK

ÖNSÖZ

Kömür, diğer enerji kaynakları ile karşılaştırıldığında tartışmasız en fazla olan rezerv ömrü ve yeryüzündeki geniş dağılımı nedeniyle günümüzde olduğu gibi gelecekte de önemli olmaya devam edecektir. Ülkemizde linyit sahalarının önemli bir kısmı Batı Anadolu'da yer almaktadır. Bu nedenle doktora tez çalışması kapsamında Soma havzasının güney kesiminde yer alan Eynez-Kalemköy-Yaylaköy (Soma) sahasında Miyosen yaşlı alt kömür damarının oluşumu araştırılarak, bu oluşumların geliştiği koşulları organik petrografik ve organik jeokimyasal ve ana-iz element özelliklerine dayanarak modellenmesi amaçlanmıştır.

Doktora çalışmama başladığım ilk andan itibaren akademik hayatıma yön vermemi sağlayan, bana birlikte çalışma fırsatı sunan, her an yanımda hissettiğim çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK'e, bilgi birikimleri ile çalışma süresince bana yol gösteren hocam Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY'a teşekkür ederim. Çalışmamın her aşamasında değerli bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Fuzuli YAĞMURLU'ya, Doç. Dr. Nazan YALÇIN ERİK'e, ve Doç. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY'a teşekkürü bir borç bilirim. Doktora sürecimin her aşamasında yardımlarını ve desteğini gördüğüm Jeoloji Yüksek Mühendisi Neslihan ÜNAL'a, saha çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Türkiye Kömür İşletmeleri Etüt proje ve Tesis Daire Başkanlığı Etüt Müdürü Ayhan KÖSEBALABAN'a, Ege Linyit İşletmeleri Etüt Proje Şube Müdürü Yılmaz KURU'ya, Jeoloji Mühendisi Mert İSKENDEROĞLU'na, Jeoloji Mühendisi Tayfur TAN'a ve bu süreçte yardım ve desteklerini esirgemeyen Akdeniz Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nün tüm öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde ve eğitim hayatımda maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi iletir, bu süreçte her zaman yanımda olan nişanlım Dr. İ. Ethem KARADİREK'e destek ve sabırları için teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. İnceleme Alanının Konumu ve Morfolojisi.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI.....	3
2.1. Kömür Kavramı ve Oluşumu	3
2.2. Toplam Organik Karbon (TOC) ve Piroliz Verileri.....	3
2.2.1. Organik madde miktarı	4
2.2.2. Organik madde tipi	4
2.2.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi.....	4
2.2.4. Kaynak kaya potansiyeli	5
2.3. Organik Fasiyes.....	5
2.4. Biyomarker Jeokimyası.....	6
2.4.1. n-alkan ve isoprenoidler.....	6
2.4.2. Terpanlar ve Steranlar	8
2.5. Kömürlerde Mineral Madde.....	16
2.6. Kömürde Ana-İz Element ve Oluşum Şekilleri	18
2.6.1. Kömürlerde Element Zenginleşmeleri ve Zenginleşme Faktörü	20
2.7. Önceki Çalışmalar.....	20
3. MATERYAL VE METOT	25
3.1. Arazi Çalışmaları	25
3.2. Laboratuvar Çalışmaları.....	25
3.2.1. Jeokimyasal yöntemler.....	25
3.2.1.1. TOC ve piroliz analizi.....	25
3.2.1.2. Hızlandırılmış Çözücü Özütleme (ASE) Analizi.....	27
3.2.1.3. Gaz kromatografi (GC) analizi	27
3.2.1.4. Kolon kromatografi analizi	27

3.2.1.5. Moleküler elek analizi.....	27
3.2.1.6. Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi.....	28
3.2.2. Petrografik yöntemler.....	28
3.2.2.1. Kerojen tipi tayini	28
3.2.2.2. Spor renk indeksi (SCI).....	29
3.2.2.3. Vitrinit yansıma (%Ro) ölçümü	29
3.2.2.4. XRD tüm kaya ve kil analizi.....	30
3.2.2.5. Majör-iz element analizi	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	31
4.1. Bölgesel Jeoloji	31
4.2. Stratigrafi	33
4.2.1. Paleozoyik birimler	34
4.2.2. Mesozoyik birimler	36
4.2.3. Senozoyik birimler.....	36
4.2.3.1. Soma Formasyonu.....	36
4.2.3.2. Deniz Formasyonu	43
4.2.3.3. Örtü Volkanitler	45
4.2.4. Kuvaterner.....	45
4.3. Yapısal Jeoloji.....	46
4.4. Organik Jeokimyasal-Petrografik Özellikleri	46
4.4.1. Rock-Eval Analizi.....	46
4.4.1.1. Organik madde miktarı	47
4.4.1.2. Organik madde türü.....	48
4.4.1.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi.....	51
4.4.1.4. Kaynak kaya potansiyeli	52
4.4.1.5. Organik fasiyes incelemeleri.....	53
4.4.2. Biyomarker Jeokimyası.....	54
4.4.2.2. n-alkanlar ve isoprenoidler.....	55
4.4.2.3. Terpanlar ve streanlar.....	63
4.4.4. Kerojen tipi tayini ve SCI	80
4.4.3. Vitrinit yansıması ölçümleri ve değerlendirmesi	80
4.5. İnorganik Petrografik-Jeokimyasal Özellikler	83
4.5.1. Kömürlerin mineralojisi (XRD incelemeleri).....	83
4.5.2. Majör-iz element jeokimyası.....	85
4.5.2.1. Kömürlerin majör element konsantrasyonları ve değerlendirmesi	89

4.5.2.2. Kömürlerin iz element konsantrasyonları, zenginleşmeleri ve kökensei ilişkileri	94
5. SONUÇ	107
6. KAYNAKLAR	109
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
°C	Derece santigrat
C	Karbon
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
CH ₂	Metilen
CH ₃	Metoksil
CO ₂	Karbondioksit
COOH	Karboksilik asit
cm ³	Santimetreküp
CS ₂	Karbon sülfür
G	Gram
H	Hidrojen
Kg	Kilogram
m	metre
mg	Miligram
mm	Milimetre
Na ₂ O ₂	Sodyum peroksit
NH ₃	Amonyak
NH ₄	Amonyum
O	Oksijen
OH	Hidroksit
P	Olasılık
pH	Hidrojenin gücü
ppb	Milyarda bir birim
ppm	Milyonda bir birim
r	Korelasyon katsayısı
R ₀	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	S ₂ kaydedildikten sonra geri kalan organik karbon miktarı
SH	Mercapto
T _{max}	S ₂ pikinin maksimumuna ulaştığı noktadaki sıcaklık değeri

Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AK	Ateş Kaybı
ASTM	Amerika Malzeme ve Test Birliği
B	Batı
CPI	Karbon Tercih İndeksi
D	Doğu
EF	Zenginleşme Faktörü
EPA	Çevre Koruma Ajansı
FID	Alev İyonizasyon Dedektörü
G	Güney
GB	Güneybatı
GC	Gaz kromatografi
GC-MS	Gaz kromatografi-Kütle Spektrometresi
HAPs	Tehlikeli Hava Kirletici Elementler
HC	Hidrokarbon
HI	Hidrojen İndeksi
ICP-AES	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektrometre
ICP-MS	İndüktif Olarak Eşleştirilmiş Plazma-Kütle Spektrometre
IFP	Fransa Petrol Enstitüsü
K	Kuzey
KB	Kuzeybatı
KD	Kuzeydoğu
MTA	Maden Tetkik Arama
MY	Milyon Yıl
OEP	Teklerin Çiftler Üzerine Baskınlığı
OF	Organik Fasiyes
OI	Oksijen İndeksi
PI	Üretim indeksi
Ph	Fitan
Pr	Pristan
PY	Potansiyel Ürün
RC	Rezidüel Karbon
RE	Rock-Eval
REE	Nadir Toprak Elementleri
SCI	Spor Renk İndeksi
TAI	Termal Alterasyon İndeksi
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri
Tm	Trisnorhopan
TOC	Toplam Organik Karbon
TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
Ts	Trisnorneohopan
UCC	Üst Kıta Kabuğu
UCM	Çözülmeyen Kompleks Karışım
USGS	Amerika Jeoloji Birliği
XRD	X-ışını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İnceleme alanına ait yer bulduru haritası	2
Şekil 4.1. Batı Anadolu çöküntü havzaları ve çalışma alanının konumu (Yağmurlu vd. 32	
Şekil 4.2. Çalışma alanı ve yakın çevresinin jeoloji haritası (Tan vd. 2010'dan	33
Şekil 4.3. Çalışma alanına ait genelleştirilmiş stratigrafik kesit (Tan vd. 2010'dan	35
Şekil 4.4. ES332 ve ES331A no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri	37
Şekil 4.5. ES334 ve ES338 no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri	38
Şekil 4.6. ES342 ve ES340 no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri	39
Şekil 4.7. ES344A ve ES349B no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri	40
Şekil 4.8. ES352 ve ES359 no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri	41
Şekil 4.9. İncelenen örneklerin S2-TOC diyagramı ve organik madde türleri	49
Şekil 4.10. İnceleme alanının HI-OI kerojen tipi sınıflama diyagramı	50
Şekil 4.11. İncelenen örneklerin HI-Tmax diyagramındaki dağılımı	51
Şekil 4.12. İnceleme alanına ait HI-TOC diyagramı	52
Şekil 4.13. YKE alt kömür damarına (KM2) ait gaz kromatogramları	57
Şekil 4.14. OEP-CPI diyagramına göre olgunlaşma düzeyi	62
Şekil 4.15. Pr/nC ₁₇ -Ph/nC ₁₈ diyagramında incelenen örneklerin çökeltme ortamı özellikleri ve organik madde tipleri	63
Şekil 4.16. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 191 kromatogramları	64
Şekil 4.17. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 217 kromatogramları	69
Şekil 4.18. Depolanma ortamı, organik madde tipi steran bileşimleri arasındaki ilişkiyi gösteren C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ üçgen diyagramı	75
Şekil 4.19. Olgunluk parametreleri ile vitrinit yansıması arasındaki ilişki (Peters vd. 2005)	78
Şekil 4.20. Örneklerin olgunlaşma derecesini gösteren $20/(20S+20R)-\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ diyagramı	79

Şekil 4.21. UCC, Dünya, Amerika, Çin, Türkiye kömürleri ile Eynez KM2 kömürlerine ait majör element konsantrasyonları	89
Şekil 4.22. Majör element-kül değerleri arasındaki ilişki	92
Şekil 4.23. Majör (ana) elementlerin UCC'na göre zenginleşme faktörlerinin dağılımı	93
Şekil 4.24. UCC, Dünya, Linyit, Amerika, Çin, Türkiye Kömürleri ile KM2 kömürlerine ait iz element konsantrasyonları	95
Şekil 4.25. İz element-kül değerleri arasındaki ilişki.....	99
Şekil 4.26. Arsenik-kükürt ve Uranyum-kükürt değerleri arasındaki ilişki.....	99
Şekil 4.27. İz elementlerin UCC'na göre zenginleşme faktörlerinin dağılımı.....	103
Şekil 4.28. KM2 kömürlerinin cluster analizine ait dendogram gösterimi.....	105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Organik fasiyeslerin genelleştirilmiş mikroskobik ve kimyasal karakteristikleri (Jones 1987).....	6
Çizelge 2.2. Biyolojik girdi ve depolanma ortamı olarak asiklik (halkalı olmayan) biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005).....	7
Çizelge 2.3. Biyolojik girdi veya depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerlar (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005).....	9
Çizelge 2.4. Biyodegradasyona uğramamış denizel, karasal ve gösel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri (Peters vd. 2005).....	10
Çizelge 2.5. m/z 217 iyon fragmentogramı steran pik tanımlaması.....	10
Çizelge 2.6. m/z 191 iyon fragmentogramı triterpan pik tanımlaması.....	12
Çizelge 2.7. Kömürlerde bolluk sırasına göre bulunan bazı mineraller (Orem ve Finkelman 2003, Groen ve Craig 1993, Ünalın 2010'dan değiştirilerek alınmıştır).	17
Çizelge 4.1. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez (Soma) Neojen birimleri kömür örneklerinin Toplam Organik Karbon (TOC) ve Rock-Eval piroliz analiz sonuçları.....	47
Çizelge 4.2. a) Olgunlaşmamış kaynak kayanın türetme potansiyeli (miktarı), b) kerojen tipi ve ürün kalitesi, c) ısıl olgunlaşma (Peters ve Cassa 1994).....	53
Çizelge 4.3. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez (Soma) kömür (KM2) örneklerinin bitüm özüt ve n-alkan değerleri.....	55
Çizelge 4.4. Yaylaköy, Kalemköy ve Eynez (Soma) Neojen kömürlü birimleri için hesaplanan biyomarker parametreleri.....	74
Çizelge 4.5. YKE KM2 birimlerinin kerojen tipi, SCI ve Ro değerleri.....	80
Çizelge 4.6. YKE KM2 kömürlerinin olgunlaşma parametreleri ve kömürleşme derecesi.....	82
Çizelge 4.7. KM2 kömürlerine ait kaba kimyasal analiz değerleri.....	83
Çizelge 4.8. Yaylaköy- Kalemköy-Eynez sahasından alınan örneklerin tüm kaya ve kil bileşenleri.....	84

Çizelge 4.9. İncelenen kömürler (KM2) ile UCC, Dünya, Linyit, Türkiye, ABD ve Çin kömürlerine ait element konsantrasyonlarının aritmetik ortalama değerleri	87
Çizelge 4.10. YKE KM2 kömürlerinin majör element Pearson korelasyon matris değerleri	90
Çizelge 4.11. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez sahası KM2 kömürlerinin majör element zenginleşme faktörü değerleri	93
Çizelge 4.12. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez sahası KM2 kömürlerinin iz element Pearson korelasyon matris değerleri	101
Çizelge 4.13. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez sahası KM2 kömürlerinin iz element EF değerleri	102

1. GİRİŞ

Enerji kaynakları dünyanın önem arz eden konuları arasında yer almaktadır. Türkiye, linyit kaynakları bakımından önemli bir potansiyele sahiptir. Sahip olduğu 12,6 milyar tonluk linyit rezervi ile Dünyada ilk 10 içerisinde yer almaktadır. Günümüzdeki üretim potansiyeline bakıldığında kömür rezervlerinin ömrü 200-220 yıl olarak hesaplanmaktadır. Bu süre petrol için 40 yıl, doğalgaz için 67 yıl olarak verilmektedir (BP 2007). Dünyada elektrik üretiminde kullanılan enerji kaynakları içerisinde ilk sırayı % 41 ile kömür almaktadır. Kömürü % 20,1 ile doğalgaz, % 16 ile hidrolik, % 14,8 ile nükleer, % 8,8 ile petrol ve % 2,3 ile diğer kaynaklar izlemektedir. Kömürler elektrik üretiminde kullanıldığı gibi ayrıca yakıt hammaddesi, kok yapımı, kimyasal madde üretimi gibi alanlarda da kullanılmaktadır. Son yıllarda artan enerji talebiyle birlikte tükenbilir özelliği daha da dikkat çekici boyuta gelmiştir. Ülkemizde de petrol ve kömür gibi tükenbilir enerji kaynaklarının ülke ihtiyacını karşılayamıyor olması bu sıkıntının daha önemli bir biçimde hissedilmesine neden olmuştur. Enerji açısından dışa bağımlılıktan kurtulmak için kaynaklarımızdan en iyi şekilde yararlanmamız gerekmektedir. Özellikle endüstri ve sanayileşmenin artması, nüfus artışı gibi nedenlerden dolayı günlük hayatta enerji ihtiyacının hızla artışı yeni, kısıtlı rezervi ve düşük endüstriyel özellikleri nedeniyle daha önce göz ardı edilen özelliklerle kömür gibi bazı enerji kaynaklarının yeniden incelenmesini ve farklı açılardan değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Batı Anadolu bölgesi ülkemizde linyit sahalarını bulduran önemli bir alandır. 600 milyon ton görünür rezerv ve yıllık 10 milyon ton üretim miktarı ile bu bölgede yer alan Soma (Manisa) sahası da kömür ihtiyacını karşılayan önemli bir sahadır. Söz konusu kömürlerin gaz türüm potansiyellerinin değerlendirilmesi ve önemi giderek artan iz elementlerin zenginleşmeleri, kökensel ilişkileri, çevre ve insan sağlığına etkileri de incelenip bu konuda akademik, endüstriyel ve çevre sağlığı hakkında önemli bilgiler elde edilecektir.

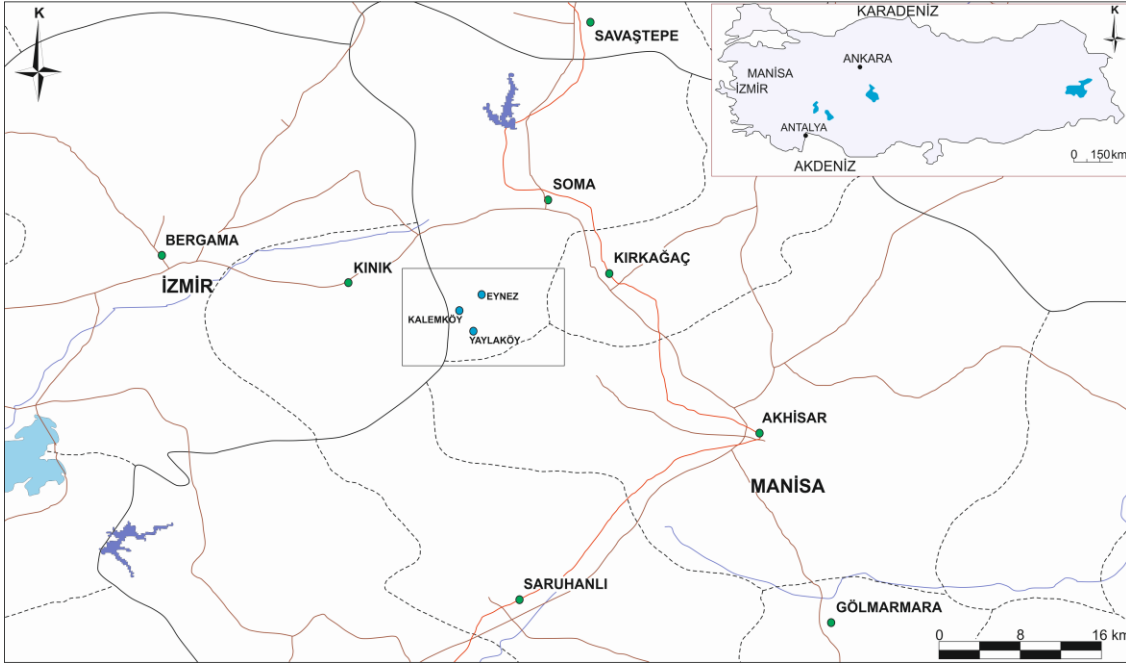
1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, Soma havzasının güney bölümünde yer alan Miyosen yaşlı kömürlerin jeolojik süreç ile ilişkisinin değerlendirilmesi, kömürlü birimlerin organik petrografik ve jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi yanı sıra, organik olgunlaşma düzeyleri ile fasiyeslerin ve mineral/element içeriklerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Organik jeokimyasal ve organik petrografik değerlendirmeler ile kaynak kaya potansiyeli belirlenerek paleoortam özellikleri ortaya konmuştur. Ayrıca kömür gelişimini etkileyen faktörler de irdelenerek oluşum koşullarının belirlenmesine çalışılmıştır. Kömür/kömürlü birimlerde bulunan iz elementlerin organik madde ile ilişkileri belirlenerek, organik madde iz elementler ve çökeltme ortamının jeokimyasal koşulları arasında ilişki kurulmaya çalışılmıştır. Elde edilen veriler ile kömürlerin oluşum süreci, teknolojik özellikleri, madencilik alanında kullanım potansiyelleri nedeniyle majör-iz elementlerin zenginleşmeleri belirlenmiştir.

1.2. İnceleme Alanının Konumu ve Morfolojisi

Çalışma alanı, Batı Anadolu'da Neotektonik dönemde KB-GD ve K-G yönünde gelişen genişleme rejiminin etkisi altında kalan bir bölgede yer alan Soma (Manisa)'nın güney kesimindeki Yaylaköy-Kalemköy-Eynez bölgesi ve yakın civarında

bulunmaktadır (Şekil 1.1). Söz konusu saha, J19-d4 pafta alanı içerisinde yer almakta ve yaklaşık 42 km² lik bir alanı kapsamaktadır.



Şekil 1.1. İnceleme alanına ait yer bulduru haritası

Çalışma alanı içerisinde yer alan başlıca yerleşim yerleri güney batıda yer alan Kalemköy, Yaylaköy ve kuzeydoğusunda yer alan Eynez köyüdür. Eynez köyü Manisa-Soma ilçesine, Kalemköy ve Yaylaköy İzmir-Kınık ilçesine bağlıdır. İnceleme sahasında akış yönü batı ve güney yönünde olan kuru dereler mevcut olup, bu dereler akış yönü kuzey olan Kara dere ile bağlantılıdır. Kuzeyden güneye doğru Ballı Tepe (590 m), Somaküstü Tepe (550 m), Tuğla Tepe (684 m), Kayabaşı Tepe (500 m), Çoramak Tepe (510 m), Harman Tepe (610 m), Karacaalan Tepe (610 m), Yanıkkıran Tepe (726 m), Göz Tepe (730 m), Sarı Tepe (934.8 m), Gökçeköy Tepe (610 m), Güney Tepe (473 m), Yunt Tepe (920 m), Gülüntaş Tepe (910 m), Asar Tepe (957 m), Kale Tepe (850 m), Yığılıtaş Tepe (860 m), Dallica Tepe (840 m), Dede Tepe (870 m), Somaklı Tepe (890.4 m), Çimenli Tepe (460 m), Sarı Tepe (822 m), Kuş Tepe (810 m), Evren Tepe (770 m), Bozburun Tepe (818 m) bulunmaktadır (Bkz. Şekil 4.1). Yörede akdeniz iklimi hüküm sürmekte olup yazlar sıcak ve kurak, kışlar ılık ve yağışlıdır. Topografyanın nispeten yüksek ve eğimin çok olduğu alanlar genellikle çam ormanları, yer yer de makilerle kaplıdır. Düz alanlarda ise tarlalar bulunmaktadır.

2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

2.1. Kömür Kavramı ve Oluşumu

Heterojen ve kompakt özellik gösteren kömür, jeolojik zaman süresince biyokimyasal ve kimyasal değişime uğrayan bitkisel malzemenin (genellikle lignoselülozik bitki parçaları) ısı, basınç gibi etmenler ile değişmesi sonucu oluşan, çoğunlukla C, H, O ve az miktarda S ve N içeren, organik malzemeye birlikte inorganik bileşenler ve mineral maddeninde olduğu, kimyasal ve fiziksel olarak farklı yapıya sahip tortul kayadır. Bataklıkların geliştiği ortamlarda (deltalar, göller, lagünler, akarsu taşkın ovaları) kömür damarlarının oluşabilmesi içinde iklim, bitki topluluğu, bölgesel koşullar, beslenme girdisi, pH değeri, bakteri etkinliği ve kükürt oranı, redoks potansiyeli, turba sıcaklığı gibi koşulların oluşması gerekmektedir (Stach vd. 1982, Yağmurlu 1983).

Turba oluşumu, oksijence beslenmenin sınırlı olduğu turba yüzeylerinden itibaren başlamaktadır. Bitkisel malzemenin atmosferin oksijeni ile yalıtılmasından sonraki aşama turbalaşma ve kömürleşme olarak iki ayrı bölümden oluşmaktadır (Stach vd. 1982, Yağmurlu 1983).

Turba diyajenezi ya da biyokimyasal kömürleşme olarak da bilinen turbalaşma, birincil bitkisel materyalin asidik ve indirgeyici koşullarda biyolojik etkinlik vasıtası ile karbondioksit, su ve hümik asitlere dönüşmesine karşılık gelen süreçleri kapsar. Bu süreç tamamen oksijenli ortamda (su üstünde) gerçekleşirse bitki tamamen CO₂, NH₃ ve H₂O'ya dönüşerek yok olur. Ancak bitki su tablası altında kalırsa veya hızlı bir bitki gelişimi mevcutsa aerobik organizmalar ve oksidasyon süreci tarafından yok edilemez.

Kömürleşmenin turbalaşmayı izleyen bu ikinci evresi jeokimyasal kömürleşme olarak da adlandırılan ve kömürün kahverengi kömür (linyit), alt bitümlü, bitümlü kömür evrelerinden geçerek antrasit ve metaantrasite dönüşümünün gerçekleştiği evredir. Kimyasal ve fiziksel bozunmalar göz önüne alınırsa kömürleşme, olgun yumuşak kahverengi kömür evresine kadar yalnızca bir diyajenetik süreçtir. Ancak bu evreden hemen sonra sert kahverengi kömür (alt bitümlü kömür) evresiyle birlikte organik malzemenin bozunması çok şiddetli gerçekleşir ve bundan sonraki evreler artık metamorfizma olarak algılanır. Kömürleşmenin daha sonraki evreleri ise büyük ölçüde kimyasal parametrelerle (C, H, O içerikleri gibi) veya optik özelliklerle (vitrit yansıtması gibi) tahmin edilebilir.

2.2. Toplam Organik Karbon (TOC) ve Piroliz Verileri

Herhangi bir çökeltme ortamında kaynak kayanın oluşabilmesi için, sedimanlarla birlikte çökelen organik maddenin ekonomik anlamda potansiyel oluşturabilecek miktar, tip ve olgunlukta olması gerekmektedir. Bu nedenle potansiyel kaynak kayaların belirlenmesi için kayalar içindeki organik madde ile ilgili üç parametre saptanmalıdır. Bu parametreleri belirlemek için yapılan jeokimyasal analizler; TOC (Toplam Organik Karbon) ve Rock Eval pirolizidir.

2.2.1. Organik madde miktarı

Tortul kayaç içerisindeki organik madde miktarı ağırlık yüzdesi olarak verilen Toplam Organik Karbon (TOC) değeri ile ifade edilir. TOC, kayacın içerisindeki kerojene ait karbon miktarı ile bu kerojenden türemiş fakat kaya dışına atılmamış hidrokarbona ait karbonların toplamıdır (Durand vd. 1972, Jonathan vd. 1976). Kaynak kayaların ekonomik anlamda önem arz etmesi için belirli miktarda organik madde içermeleri gerekmektedir. Kömürler çok yüksek organik karbon içeriğine sahiptirler. Fakat termal bozunma sırasında ilk olarak gaz türetmektedirler. Bu, organik maddenin yapısı, bileşimi ve aynı zamanda da hidrojen azlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca kömürler genellikle III. tip kerojen içerdiklerinden dolayı TOC değeri içerisinde kalıntı karbon (RC) hakimdir (Jarvie 1991).

2.2.2. Organik madde tipi

Kaynak malzemenin özellikleri ve kökeninin belirlenmesinde kullanılan bir parametredir. Organik madde tipinin belirlenmesi organik petrografik ve organik jeokimyasal verilerle olur. Organik madde miktarı yüksek olan örneklerden organik yoğunlaştırma işlemi ile kerojen slaytları hazırlanır. Bunların alttan aydınlatmalı ve floresanas mikroskopta incelenmesi ile organik madde tipinin yaklaşık oranları belirlenebilir. Yada TOC ve piroliz analizinden elde edilen parametrelerden yararlanılarak kerojen tipi tespit edilebilmektedir. Kerojen tipleri kimyasal bileşimlerine göre 3 sınıfta gruplandırılmıştır (Tissot ve Welte 1984).

I.Tip Kerojen: Algal lipidlerden yada mikrobiyal aktivitelerle lipid oranı yükselmiş organik maddelerden oluşmaktadır. Algal kerojenler farklı olarak hidrojen zengindirler. Çünkü bunlar lignin ve selüloz içermeyen fitoplanktonlardan oluşurlar. Petrol-gaz türetme potansiyelleri yüksektir. Tip I kerojenler sediman girdisinin yüksek olduğu göl ve denizel ortamlarda oluşmaktadır.

II.Tip Kerojen: Atomik H/C oranları ve petrol-gaz türetme potansiyelleri Tip I'e göre daha düşüktür. Lipid bileşenlerinden (yağ ve parafin) ve özellikle de polen tanelerinin parafinli dış kabuklarından ve sporelerden oluşur.

III.Tip Kerojen: Oksijence zengin olan hem selüloz hem de ligninden meydana gelirler. Genellikle çökelimin artmasıyla gömülmenin fazla olması sonucu önemli miktarda gaz türetme potansiyeli sağlamakta olup, petrol türetme potansiyelleri zayıftır. Genellikle karasal kökenli yüksek bitkilerden oluşmaktadır.

IV. Tip Kerojen: 'Ölü' karbon olarak tanımlanan IV. Tip kerojen önemli miktarda HC türüm verimi sağlamadığı için olgunlaşma tanımlanmasında kullanılmaz. Çok fazla oksidasyon koşulları altında kalan, önceki depolanma ortamından taşınarak tekrar bir araya gelen değişik kökenli organik maddelerdir.

2.2.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi

Organik maddenin olgunluğu, sedimanter bir havzada çökmesi süresince organik maddenin ısı, basınç, gömülme ve zaman gibi çeşitli etkenler altında

fizikokimyasal olarak değişime uğrayıp hidrokarbon bileşiklerini meydana getirmesi süreci olarak tanımlanmaktadır (Tissot ve Welte 1984). Organik maddenin ısısal gelişimi birçok fiziksel ve kimyasal özelliğini değiştirmektedir ve bu özellikler tespit edilerek organik maddenin olgunluğu ölçülebilmektedir (Tissot ve Welte 1984).

2.2.4. Kaynak kaya potansiyeli

Organik madde miktarı dolayısıyla kaynak kaya potansiyeli hakkında bilgi edinebilmek için TOC yanında Rock-Eval piroliz değerlerinden olan S1 ve S2 parametrelerinden de faydalanmak gerekir. S1 değeri jenetik potansiyelin hemen hidrokarbona dönüşebilen miktarını ve S2 değeri kerojenin ısısal parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbon miktarını verir. Potansiyel ürün (PY), bir ton kayada bulunan kg cinsinden hidrokarbon miktarını verir ve S1+S2'nin toplamıyla elde edilir. Ana kayanın nicel sınıflamasını Tissot ve Welte (1984) şu şekilde yapmıştır:

- $(S1+S2) < 2 \text{ kg/ton} \rightarrow$ bu tür kayalar petrol ana kayası olamazlar, ender olarak doğal gaz kayası olabilirler
 $2 \text{ kg/ton} < (S1+S2) < 6 \text{ kg/ton} \rightarrow$ orta derecede petrol ana kayası olabilirler
 $(S1+S2) > 6 \text{ kg/ton} \rightarrow$ iyi derecede petrol ana kayası olabilirler.

2.3. Organik Fasiyes

Fosil yakıt çalışmalarında organik fasiyes incelemeleri sedimanter bir havzanın kaynak kaya potansiyelinin belirlenmesi ve havzanın jeolojik-tektonic evrimi hakkında değerlendirmeler yapabilmek için önemlidir. Sedimentlerin inorganik özellikleri dikkate alınmadan belirli stratigrafik birimin haritalanabilir ölçekteki alt gruplarıdır ve bunlar organik unsurlarının karakterleri temel alınarak diğer alt gruplardan ayrılırlar (Jones ve Demaison 1982).

İnceleme alanında organik fasiyes dağılımı ve çalışma alanları mukayese edilirken paleoortamına, tektoniğine, organik jeokimyasal karakterlere, hidrokarbon oluşumlarının eşik değerlerine bakılır. Organik fasiyesler TOC ve Rock Eval pirolizleriyle elde edilen HI, OI, değerleri ile potansiyel korelasyonu kerojen tipindeki değişimi (HI/OI) ve organik fasiyesin kalitesi değerlendirilir.

Organik fasiyes ayırtlamasını Jones ve Demaison (1982), atomik H/C oranları, Rock Eval piroliz verileri ve vitrinit yansıması değerlerinden faydalanarak A, B, B-C, C ve D olmak üzere 5 organik fasiyes tipe belirlemiştir. Bu ayırtlamayı, Jones (1987), H/C oranı, hidrojen indeksi (HI) ile oksijen indeksini (OI) içeren Rock-Eval piroliz verileri ve egemen organik madde türlerine göre 7 ayrı organik fasiyes geliştirmiştir. Bu sınıflamalar A organik fasiyesi, AB organik fasiyesi, B organik fasiyesi, BC organik fasiyesi, C organik fasiyesi, CD organik fasiyesi ve D organik fasiyesidir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Organik fasiyelerin genelleştirilmiş mikroskopik ve kimyasal karakteristikleri (Jones 1987)

Organik Fasiyes	Ro-%0,5 de H/C	Piroliz Verileri		Egemen Organik Madde
		HI	OI	
A	1,45	850	10-30	Algal, amorf
AB	1,35-1,45	650-850	20-50	Amorf, çok az karasal
B	1,15-1,35	400-650	30-80	Amorf, yaygın karasal
BC	0,95-1,15	250-400	40-80	Karışık, bazen okside
C	0,75-1,95	125-250	50-150	Karasal, bazen okside
CD	0,60-0,75	50-125	40-150	Okside, reworked
D	0,60	50	20-200	Yüksek okside

2.4. Biyomarker Jeokimyası

Biyomarker (jeokimyasal fosiller), olası bazı yapısal alterasyonlara rağmen diyajenetik süreç veya diğer prosesler boyunca biyolojik kökenindeki kimyasal yapı iskeletini koruyabilen organik bileşenlerdir (Tissot ve Welte 1984, Hunt 1995). Biyomarkerın biyojenik bir belirteç olarak paleoortam ve jeokimyasal süreçlerde kullanımı geniş ölçüde kabul görmüştür (Mackenzie vd.1982, Johns 1986, Simoneit vd. 1986, Brassell 1992, Inbus ve Mckirdy 1993, Mitterer 1993, Simoneit 1998). Biyomarkerlar organik maddeyi oluşturan fitoplankton, zooplankton ve bakteriler gibi denizel, spor, polen ve mumsu gibi karasal organik maddelerde var olan moleküllerdir. Biyomarker oranları kaynak kayanın tipiyle ilgili olan karasal-denizel köken ve gölgesel materyaller ile kaynak kayanın depolanma ortamı (oksik/anoksik, tatlı su/denizel/aşırı tuzlu), kaynak kayanın litolojisi (şeyl, karbonat), organik madde tipi, kaynak kayanın yaklaşık jeolojik yaşı, olgunluğu ve petrolün biyodegradasyon derecesi hakkında bilgi verirler (Hunt 1995, Peters et al. 2005). Biyomarkerların karakteristik özellikleri, ısıl olgunlaşma, göç ve biyodegradasyon gibi alterasyon olaylarına dirençli olmaları ve organizma içindeki orjinal kimyasal yapı iskeletini hidrokarbon içerisinde de korumalarıdır.

2.4.1. n-alkan ve isoprenoidler

Gaz kromatogramından elde edilen n-alkan dağılımları ile çökme ortamı, organik madde tipi, biyodegradasyon ve ısıl olgunluk hakkında bilgi edinilebilmekte ve bu veriler ile de yorumlamalar yapılabilmektedir (Çizelge 2.2). İsooprenoidler ise pristan (Pr) ve Fitan (Ph) olup sırasıyla nC_{17} ve nC_{18} ile çift pikler gibidir. Pr ve Ph'in her ikisi de fitolden (klorofil-A) türeler. Bu değerlerle biyolojik köken, olgunlaşma, çökme ortamının redoks koşulları gibi bulgular elde edilebilmektedir. Anoksik ortamda fitolden Ph, oksik-suboksik ortamda fitolden Pr oluşur.

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

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

n-alkan dağılımlarına bakıldığında, karasal bitki kökenli n-alkanların varlığı tek ve yüksek karbon numaralı n-alkanlarla (nC₂₃-nC₃₁) belirlenir. Egemen n-alkanları karasal organik maddenin oluşturması durumunda nC₂₃-nC₃₅ dizisine doğru (sağa) eğilimli bir n-alkan dağılımı sergilerken nC₁₅, nC₁₇, nC₁₉ n-alkanlar denizel veya gösel algleri temsil eder (Tissot ve Welte 1984). Denizel alglerden türeyen n-alkanlar ise sola eğilimli bir dağılım gösterir ve C₁₅ ve C₁₆ gibi n-alkanlarla temsil edilir. Denizel ve karasal kaynaklı n-alkanların varlığı, her iki diziye de çarpık olabilen çift merkezli (bimodal) dağılım sunar (Waples 1985). Kısa zincirli n-alkanlar (<20) ağırlıklı olarak alg ve mikroorganizmalarda bulunurken (Cranwell vd.1987), orta zincirli n-alkanların biyolojik öncüleri damarlı bitkiler, mikroalgler ve cyonobakterilerdir (Giger ve Schaffner 1977, Matsumoto vd. 1990, Ficken vd. 2000). Uzun zincirli n-alkanların egemenliği ise epikütiküler mumsu maddelerden oluşan yüksek bitkileri göstermektedir (Eglinton ve Hamilton 1967). Kömür damarlarında baskın olarak uzun zincirli ve tek karbon sayılı n-alkanların bulunması turba oluşumunda, muhtemelen ağaç, ağaç kabuğu ve köklerin yapraklara kıyasla katkısının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

n-alkanlardan yararlanılarak karbon tercih indeksi (CPI) ve tek karbon sayılı n-alkanların çift karbon sayılı n-alkanlara baskınlığı (OEP) değerleri kullanılarak ısısal olgunluk ile ilgili yorumlamalar yapılabilmektedir. CPI veya OEP değerlerinin >1 veya <1 olması olgunlaşma olmadığını gösterir. Olgunlaşma göstermesi için değerin 1 olması istenir ancak bu petrol veya bitümün olgun olduğunu kanıtlamaz. CPI ve OEP değerlerinin <1 olması ender görülen bir durumdur ve tipik olarak petrol ve bitümün karbonat veya aşırı tuzlu ortamlarda oluştuğunu gösterir (Peters vd. 2005). Waples

(1985)'e göre olgunluğun artması ile bu değer 1'e yaklaşmaktadır. Karasal organik maddeden türeyen bitümlerde CPI ve OEP değerleri genellikle 1'den büyüktür (Waples 1985).

İsoprenoid değerlendirmelerinde yaygın olarak kullanılan Pr/Ph oranı yüksek değer veriyorsa oksik ortamı, düşük değer (Pr/Ph <1) veriyorsa anoksik ortamı ifade eder ve kaynak kayanın türü hakkında bilgi verir (Tissot ve Welte 1984). Düşük ısısız olgunluğa sahip örneklerde Pr/Ph oranının paleoortam belirlenmesinde kullanılması tavsiye edilmemektedir (Volkman ve Maxell 1986). Kaynak sedimanların Pr/Ph oranlarından redoks potansiyeli hesaplanırken diğer jeokimyasal ve jeolojik bilgiler ile desteklenmelidir. Kükürt içeriği veya C₃₅ homohopan indeksi bu oranlar ile birlikte değerlendirilmelidir. Örneğin; Düşük Pr/Ph(<1), yüksek sülfür (ağırlıkça %1,6) ve yüksek C₃₅ homohopan indeksi tipik olarak anoksik depolanma şartlarındaki kaynak kayayı gösterir (Hunt 1995). Pr/Ph oranı olgunluktan etkilenmektedir (Didyk vd. 1978, Tissot ve Welte 1984). Kömürler genellikle yüksek Pr/Ph oranlarına sahiptirler. Bu kömürlerin karasal ortamlardaki oksidasyon ve dekarboksilasyon olaylarına maruz kalması ile açıklanabilir (Didyk vd.1978). Diğer taraftan bazı araştırmacılar Pr/Ph oranının yüksek olmasının kömürlerin depolanma ortamındaki çok yüksek oksijenli depolanma şartlarını değil, organik maddedeki damarlı bitki materyalinin yüksek girdisini işaret ettiğini belirtmişlerdir (Ten Haven vd. 1987). Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ ile kaynak kayanın litolojisi ve kaynak kayanın türü hakkında bilgi edinilebilmektedir. Bu oranlar kırılma ile kerojenden daha çok n-alkan serbest kaldığı için olgunluğun artması ile azalmakta olup biyolojik bozunmaya uğramamış örneklerde olgunluğun bir ölçüsü olarak kullanılabilir. Biyodegradasyon ile n-alkanlar daha kolay yok olduğu için izoprenoid/n-alkan oranı artmaktadır. Organik madde girdisi, biyolojik bozunma ve ikincil olaylar bu oranı etkilemektedir (Tissot ve Welte 1984, Hunt 1995).

2.4.2. Terpanlar ve Steranlar

Biyomarker değerlendirmelerinde yaygın şekilde kullanılan steran ve terpanlar Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi ile belirlenmektedir. Biyomarkerlar karbonat iskeletleri ve yaşayan organizmaların kalıntılarından sediman içine alınan iz moleküller ile direkt olarak ilişkide bulunan organik bileşenlerdir. Aynı temel karbon iskeletlerine sahip olan fakat karbon atom sayılarında ve dizilimlerinde çok az farklılıklar gösteren bir çok farklı üyelere sahiptirler. Biyomarker grupları genellikle organik madde tipi ve çökmenin olduğu ortam hakkında bilgi elde etmek için kullanılabilen belli bilgi verici organizmalarla ilişkili olabilmektedirler (Noble vd. 1991). Karakteristik özellikleri; ısısız olgunlaşma, göç ve biyolojik bozunma gibi alterasyon olaylarına dirençli olmaları ve organizma içindeki orijinal kimyasal yapı iskeletini hidrokarbon içinde de korumalarıdır. Bu nedenle biyomarkerlar depolanma ortamı, kaynak ve paleoortam belirteci olarak kullanılabilirler (Çizelge 2.3 ve 2.4)

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

<i>BİLEŞEN</i>	<i>BİYOLOJİK KÖKEN</i>	<i>ORTAM</i>
<i>Doymuşlar</i>		
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 deniz
Pregnan, homopregnan	Bilinmiyor	Hipersalin
Diasteranlar	Alg/yüksek bitkiler	Kilce zengin kayalar
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
<i>Aromatikler</i>		
Benzotiyofen, alkildibenzotiyofen	Bilinmiyor	Karbonat/evaporit
¹³ C-zengin, 2,3,6-trimetil yerine geçen aril isoprenoidler, isorenieraten	Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi	Anoksik fotik zon
Metil n-pristan ve metil i-butil maleimides	Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi	Anoksik fotik zon
Isorenieratane	Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi	Anoksik fotik zon
Trimetil kroman (2-metil-2-(4,8,12-trimetil-tridesil)	Fitoplankton	Tuzlu fotik zon?

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

	<i>Denizel</i>	<i>Karasal</i>	<i>Gölssel</i>
Sülfür (ağırlıkça %)	Yüksek (anoksik)	Düşük	Düşük
C ₂₁ -C ₃₅ n-alkanlar	Düşük	Yüksek	Yüksek
Pristan/fitan	<2	>3	~1-3
Pristan /nC ₁₇	Düşük (<0,5)	Yüksek (>0,6)	-
4-Metilsteran	Orta	Düşük	Yüksek
C ₂₇ -C ₂₉ steran	Yüksek C ₂₈	Yüksek C ₂₉	Yüksek C ₂₇
C ₃₀ 24-n-propilkolestan	Düşük	Yok yada düşük	Yok
Steran/hopan	Yüksek	Düşük	Düşük
Bisiklik sesquiterpanlar	Düşük	Yüksek	Düşük
Trisiklik diterpanlar	Düşük	Yüksek	Yüksek
Tetrasiklik diterpanlar	Düşük	Yüksek	Düşük
28,30-Bisnorhopan	Yüksek (anoksik)	Düşük	Düşük
Lupanlar, bisnorlupanlar	Düşük	Yüksek	Düşük
Oleananlar	Düşük yada yok	Yüksek	Düşük
β-Karotan	Yok	Yok	Yüksek (kurak)
Botryococcan	Yok	Yok	Yüksek (hafif tuzlu)
V/(V+Ni)	Yüksek (anoksik)	Düşük yada yok	Düşük ya da yok

Steroidlerin biyolojik işaretçileri steranlardır. Steranlar, birçok yüksek bitki ve alglerde (ökaryotik) bol miktarda, prokaryotik organizmalar içinde ise çok nadir ya da hiç bulunmayan sterollerden oluşmaktadır (Volkman 1988). Steroidler tüm organizmalarda vardır ancak cyanobakterilerde (mavi-yeşil algler) daha gelişmiş şekilde bulunurlar. Steroid molekülleri diyajenetik değişiklikler ile steran hidrokarbonlarına dönüşürler (Waples 1985). Önemli fotosentetik organizmalar içinde tanımlanan 27, 28, 29 ve 30 karbon atomu içeren başlıca 4 tür sterol fosil molekülü tanımlanmaktadır. Bu steroller diyajenez sırasında 4 farklı “düzenli” steran vermektedirler. Bu 4 steran molekül içindeki belirli bir yere CH₂ ünitesinin eklenmesi nedeniyle farklıdır ve bu nedenle “homologlar” veya “homolog serileri” nin bir üyesi olarak adlandırılmaktadır. “düzenli” terimi karbon iskelet yapısının biyolojik işaretçi içinde de aynı olduğunu göstermek için kullanılmaktadır. Steranlarla yapılan çalışmalar m/z 217 kütle fregmantogramı üzerinde belirlenen piklerle gerçekleştirilmektedir. Pik tanımlamaları Çizelge 2.5’te görülmektedir.

Çizelge 2.5. m/z 217 iyon fragmentogramı steran pik tanımlaması

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)

Çizelge 2.5. (Devam) m/z 217 iyon fragmentogramı steran pik tanımlaması

PİK	BİLEŞEN
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)

Algler ve yüksek bitkilerden oluşan steranların aksine birçok triterpan biyomarkerının kaynak organizmaları olarak bakteriler düşünülmektedir (Waples ve Machihara 1991). Değişik triterpanlar –OH grupları ve çift bağla karakterize olup, bunlar bakteriler içinde hücre zarının önemli bir bileşenidir. Triterpanoidlerden terpanlara dönüşümü, steroidlerin steranlara dönüşümüyle aynı şekildedir ancak günümüzdeki gelişmeler (belirli bileşiklerin karbon izotop oranlarının) bu transformasyonların oldukça kompleks olduğunu göstermektedir (Freeman vd. 1990). Terpanlar korelasyon ve çökeltme ortamı yorumlamalarında kullanılır. Steranlarda olduğu gibi terpanların genel molekül yapısı da diyajenezden genellikle az miktarda etkilenmektedir. Halka sayısı temel alınarak farklı alt gruplara (bisiklik, trisiklik, tetrasiklik pentasiklik) ayrılmaktadırlar. Bisiklikler sedimanlarda ve ham petrolde her yerde her zaman bulunabileceğinden mikrobiyal kökenli olduğu düşünülmektedir (Peters vd. 2005). Trisiklikler C₁₉'dan en az C₅₄'e kadar uzanır. İsohopren zincirlerinden dolayı <C₃₀'dur ve prokaryotlardan oluşurlar. C₂₈ (11R ve 11S) ve C₂₉ (12R ve 12S) trisiklikler petrol ve kayaç özütlerinin korelasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Bazı trisiklik terpanlar karasal ortam veya organik maddeleri belirtir. Trisiklik diterpanlar (C₁₉-C₂₀) diterpanoid kökenlidir ve damarlı bitkiler tarafından üretilirler (Peters vd. 2005). Tetrasiklik terpanlar bozunmaya ve olgunlaşmaya karşı hopanlara göre daha dirençlidir. C₂₄-C₂₇ tetrasiklik terpanlar bozunmuş hopan gibi görünebilir (Peters vd. 2005). Pentasiklikler “hopanoid” ve “nonhopanoid” olarak ikiye ayrılmaktadır. Hopanoidler 17α(H), 21β(H) hopanları (hopanlar) ve 17β(H), 21α(H) hopanları (moretanlar) içermektedirler. Pentasiklik triterpanlardan en yaygın olarak hopanlar bulunmaktadır. Hopanlar 4 tane 6 üyeli zincir ve 1 tane 5 üyeli zincirden oluşan naftenik yapıda, genellikle 27-35 C atomu içeren pentasiklik terpanlardır (Peters vd. 2005). Terpanlarda yapılan çalışmalar m/z 191 kütle fregmantogramı üzerinde belirlenen piklerle gerçekleştirilmektedir. Pik tanımlamaları Çizelge 2.6'da görülmektedir.

Çizelge 2.6. m/z 191 iyon fragmentogramı triterpan pik tanımlaması

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

Organik fasiyes ve çökeltme ortamını belirleyebilmek için çeşitli biyomarker parametrelerinden yararlanılmaktadır.

C₂₇-C₂₈-C₂₉-C₃₀ steran: Organik madde tipine bağlı olarak değişim sunan ve en yaygın olarak bulunan steranlar C₂₇ (kolestan), C₂₈ (ergostan) ve C₂₉ (stigmastan) dır. Bu üç steranın birbirleriyle göreceli oranları ile paleoortam hakkında bilgi edinilebilmektedir (Peters vd. 2005). C₂₉ steranların egemenliğinin çok yoğun bir karasal beslenimi, C₂₇'lerin egemenliğinin ise denizel fitoplanktonları gösterdiğini

belirtmektedir. Kahverengi yeşil alglerde C_{29} sterol bulunmasından dolayı pelajik ortamlarda da rastlanmıştır (Huang ve Meinschein 1979). Üç steranın en nadir rastlanılanı olmasına rağmen, C_{28} 'lerin görece bolluklarının görsel algleri işaret etmektedir (Waples ve Machihara 1991, Peters vd. 2005). C_{30} steran ise denizel katkıyı işaret etmektedir ancak yokluğu aksini ispat etmez (Volkman 1988).

Diasteran/Steran: Genellikle karbonat ve kırıntılı kaynak kayayı ayırmada kullanılır. Düşük oranları anoksik kilce fakir karbonat kayayı işaret ederken yüksek oranları bol kil içeren kırıntılı kaynak kayayı göstermektedir (Peters vd. 2005). Olgunluk arttıkça düzenli steranlar diasteranlara dönüşmekte, biyolojik bozunmada ise steranlar diasteranlara göre daha çok bozunmaktadır. Diasteran/steran oranı yalnızca benzer ısıl olgunluk gösteren kaynak kaya örneklerinin çökeltim şartlarını korele etmek için kullanılmaktadır (Peters vd. 2005).

Steran/Hopan: Alg ve yüksek bitkilerin, bakteriyel girdiye oranını göstermektedir. Steran/hopan oranı >1 olması planktonik/bentik alglerden oluşan denizel organik maddeyi gösterirken, oranın <1 olması karasal ya da bakteriyel olarak yeniden işlem görmüş organik maddeyi göstermektedir (Tissot ve Welte 1984).

C_{29} (norhopan)/ C_{30} hopan: Ortamsal belirleyici olarak yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Brooks (1986) yüksek C_{29} hopan bileşiminin oleanan ve bisnorlupan bileşimli örneklerde meydana gelebileceğini, her ikisinin de karasal özellikleri işaret ettiğini belirtmiştir. C_{29}/C_{30} hopan >1 olması anoksik koşullarda marn ve karbonatlar, <1 olması ise kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd. 1989, Waples ve Machihara 1991, Peters vd. 2005).

Homohopan dağılımları: Paleoortam yorumlamalarında sıkça kullanılmakta olup, örnekten örneğe önemli derecede değişim sergilemektedir. C_{35} homohopanların yüksek değeri karbonat ve ekeaporitle ilişkilendirilmiştir (Connan vd. 1986). C_{31} 'den C_{35} 'e pik yüksekliklerindeki düzenli bir azalış sergilemesi genellikle kırıntılı fasiyesi işaret etmektedir. C_{35}/C_{34} karbonatlılığın bir ölçütü olup, yüksek değerler litolojiden ziyade çökeltim süresince yüksek indirgeyici koşullar ile ilgilidir (Peters ve Moldowan 1991). Homohopan indeksi ($C_{35}/C_{31}-C_{35}$) homohopan dağılımlarının yorumlanmasında kullanılmaktadır. Yüksek bir oran sunması bazı denizel evaporitler ve karbonatların çökeltme ortamı gibi güçlü indirgen koşulları yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan 1991). C_{31} ve C_{32} 'nin baskın olduğu durumlarda düşük homohopan indeksi suboksik bir ortamı karakterize etmektedir (Hunt 1995).

17 α -diahopan / 18 α -30-norneohopan (C_{30}^/C_{29} Ts):* Biyodegradasyona karşı dayanıklı olması nedeniyle biyolojik bozunmanın olduğu durumlarda kullanılabilir. Yüksek bir oran sunması kil içeren oksik-suboksik bir depolanma ortamını ve bakteriyel girdiyi işaret etmektedir (Peters vd. 2005). C_{30}^* karasal kaynaklı petrol ve kömürde bulunur.

Oleanan indeksi: Kretase veya daha genç yaşlı ortamlarda çoğunlukla bol miktarda rezin (Ekweozor ve Udo 1988, Riva vd 1988) üreten (özellikle angiospermler) değişik karasal bitkilerden türediği düşünülmektedir. Oleanan ham petrol ve kayaç özütlerinde hem kaynak girdisi hem de yaş için belirteçtir. Ancak yaş belirlenmesinden

çok karasal organik madde girdisi yorumlanmaktadır. Oleanan indeksi, Oleanan/C₃₀ hopan oranıdır. Yüksek bir değer (>%30) güçlü bir karasal organik madde girdisini, düşük bir değer (<%10) önemsiz bir karasal girdiyi gösterir (Hunt 1995).

Gamaseran indeksi: Yüksek tuzluluğa sahip göl ve deniz sedimanları için karaktersitik olup depolanma ortamı parametresi olarak kullanılmaktadır (Hunt 1995, Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993). Yüksek miktarı çökeltme boyunca ortamın yüksek indirgeyici ve hipersalin özelliğini yansıtır, ancak olmayışı aksini göstermez. Farklı kaynak kaya ya da bitümlerin korelasyonunda kullanılmaktadır. Gamaseran indeksi; $10 \times \text{Gamaseran}/(\text{Gamaseran}+\text{Hopan})$, $\text{Gamaseran}/\text{C}_{31}$ 22R hopan ve en yaygın şekilde kullanılan Gamaseran /17 α - hopan olarak belirlenir (Peters vd. 2005).

Tm (C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan)/Ts (C₂₇ 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 oranları ile litoloji arasındaki ilişkinin tam olarak belirlenememesi ve oksik sedimentlerde anoksik olanlara göre daha yüksek olması gibi belirsizlikler, Tm/Ts oranlarından yararlanılarak paleoortam yorumları yapılmasını güçleştirmektedir (Moldowan vd. 1986).

Olgunluk parametresi olarak kullanılan biyomarkerlar;

22S/(22S+22R) Homohopan İzomerizasyonu: Olgunlaşmamış-erken olgun oluşumlar için kullanılır. 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). Biyolojik olarak hopanlar termal stres altında dereceli olarak 22R ve 22S diastereomerlerin karışımına dönüşen 22R konfigürasyonuna sahiptir (Waples ve Machihara 1991, Hunt 1995, Peters vd. 2005). Genellikle 22S/(22S+22R) oranı hesaplanırken C₃₁ veya C₃₂ homohopan sonuçları kullanılmaktadır. 22S/(22S+22R) oranı olgunlaşma arttıkça 0'dan ~0,6'ya kadar yükselir ve 0,57-0,62 aralığının da dengeye ulaşır (Seifert ve Moldowan 1980). 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). Hipersalin koşullar altında çökelen olgunlaşmamış kayaçlardaki bitüm, genellikle olgunlaşmamış hopan emaresi gösterir. Bu bitümler olgunlaşmamış (%50) ve olgunlaşmış (%60 22S) örneklerin C-22 diziliminde tamamen izomerize olmuş genişletilmiş 17 α 21 β (H) homohopanları ve 17 α 21 β (H) hopanları gösterir. Hipersalin ortamlarda hopanların farklı diyajenetik emareleri bu çelişkiyi açıklayabilir. Erken petrol oluşum basamağında dengeye ulaştıktan sonra başka olgunlaşma bilgisine ihtiyaç olmaz çünkü 22S/(22S+22R) oranı sabit kalır. Ancak 22S/(22S+22R) oranına karşı Ro veya diğer olgunlaşma/oluşum parametrelerinin grafiğindeki sapma noktası, havzadaki belirli kaynak kayada petrol oluşum başlangıcını bu parametrelerle kalibre edebilir.

Moretan/Hopan: Olgunlaşmamış-erken olgun petrol oluşumu için tipiktir. C₂₉ veya C₃₀ homologları kullanılır. 17β, 21α (H)-moretanlar, 17α, 21β (H)-hopanlara göre daha az duraylıdır ve C₂₉, C₃₀ moretanların ilgili hopanlara oranı ısısal olgunlaşma ile azalır. ββ-hopanlar, βα-moretanlara ve αβ-hopanlara dönüşür (Seifert ve Moldowan 1980). βα-moretanın αβ-hopana oranı ısısal olgunlaşmaya bağlı olarak olgunlaşmamış bitümlerde ~0,8'den, olgunlaşmış kaynak kaya ve petrolde <0,15'e (minimum 0,05) kadar düşer (Mackenzie vd 1980, Seifert ve Moldowan 1980). C₃₀ bileşeni, Moretan/Hopan oranı için daha çok kullanılır ancak bu oran C₂₉ bileşeni kullanılarak da belirlenir (Seifert ve Moldowan 1980). Diğer araştırmacılar bu oran için hem C₂₉ hem de C₃₀'u kullanmışlardır (Mackenzie vd. 1980). Moretan/Hopan oranı kısmen kaynak girdiye veya çökelim ortamına bağlıdır.

Ts/(Ts+Tm): Olgunlaşmamış-aşırı olgun aralığında kabul gören C₂₇ hopanların göreceli duraylılığını temel alan ancak kaynağa da kuvvetli şekilde bağlı olan ısısal olgunlaşma parametrelerindedir. Katajenez süresince C₂₇ 17α-trisnorhopan (Tm veya 17α-22,29,30-trisnorhopan), C₂₇ 18α-trisnorhopan'dan (Ts veya 18α-22,29,30-trisnorneohopan) daha az duraylıdır. Yani Ts, Tm'ye göre ısısal olgunlaşmaya karşı daha az duraylıdır (Seifert ve Moldowan 1978). Tm'nin Ts'ye dönüşümün olup olmadığı bilinmemektedir. Bazen Ts/Tm olarak belirtilen Ts/(Ts+Tm) oranı kaynağa ve olgunlaşmaya bağlıdır (Moldowan vd. 1986). Ts/(Ts+Tm), kil-kataliz reaksiyonlarına karşı hassasiyet gösterebilir. Birçok hipersalin kaynak kayadaki bitümenler yüksek Ts/(Ts+Tm) oranı gösterir (Fan Pu vd. 1987, Rullkötter ve Marzi 1988).

C₂₉ Ts/(C₂₉ Hopan+C₂₉ Ts): Spesifik bir olgunlaşma aralığı bilinmemektedir. Uzun süre bilinmeyen C₂₉ terpan ve C₂₉X bileşeni olarak tanımlanan C₂₉ 17α-hopanın hemen ardından gelen 18α-30-norneohopan (C₂₉ Ts) olarak tanımlanmıştır (Moldowan vd. 1991). Birçok araştırma 17α-hopanla ilişkili olan bu bileşenin miktarının ısısal olgunlaşma ile ilgili olduğunu göstermiştir (Hughes vd. 1985, Cornford vd. 1988, Riediger vd. 1990). C₂₉ Ts/(C₂₉ Hopan+C₂₉ Ts) oranı, Ts/(Ts+Tm) oranının ısısal olgunlaşmanın etkisi ile karşılaştırılabilir ancak çok az bir fark bulunmaktadır.

20S/(20S+20R) İzomerizasyonu: Olgunlaşmamış-olgun aralığı için son derece hassas bir parametredir. m/z 217 kullanılarak veya tercihe göre GC-MS/MS analiziyle C₂₉ steranlar ölçülerek hesaplanır. %20S ve 20S/20R olarak ta adlandırılır. Biyomarker dönüşümü gömülme sıcaklığı ve bu sıcaklığa maruz kalma süresi tarafından kontrol edilmektedir. Buna bağlı olarakta olgunlaşma hakkında yorum yapılabilmektedir. Canlı organizmalardaki steroidlerde yalnızca R konfigürasyonu meydana gelmektedir. R ve S steran konfigürasyonunun karışımıyla gömülme sıcaklığı süresince dereceli olarak bir dönüşüm vardır. C-20 pozisyonundaki C₂₉ 5α,14α,17α(H)-steran izomerizasyonu 20S/(20S+20R) oranında ısısal olgunlaşmaya bağlı olarak 0'dan ~0,5'e kadar bir artışa neden olmakta ve 0,52-0,55'te dengeye ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan 1986). Yani olgunluğun artmasıyla 20R, 20S'ye dönüşmekte ve sonunda %55 20S ve %45 20R olarak dengeye ulaşmaktadır (Mackenzie vd. 1980, Spiro 1984, Seifert ve Moldowan 1981,1986, Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993). Petrol oluşum başlangıcı günümüzde en iyi hopan epimer oranları yada porfirin olgunlaşma parametresi kullanılarak hesaplanmaktadır. Organik fasiyesteki farklılıklar, aşınma ve bozunma gibi diğer faktörler steran izomerizasyon oranını etkileyebilmektedir.

$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ *İzomerizasyonu*: Olgunlaşmamış-olgun aralığı için spesifik özellik göstermektedir. $\beta\beta$ olarak ta tanımlanmaktadır. C_{29} 20S ve 20R düzenli steranlarda C-14 ve C-17 pozisyonundaki izomerizasyon $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ oranında artan olgunlaşmaya bağlı olarak ~0'dan ~0,7'ye kadar bir artışa neden olmakta, 0,67-0,71 aralığında dengeye ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan 1986). Bu oran organik madde girdisinden bağımsız görülebilir ve kısmen $20S/(20S+20R)$ 'den daha yavaş dengeye ulaşır. Böylece yüksek olgunlaşma düzeyinde etkili olur. $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ile $20S/(20S+20R)$ diyagramı petrol veya kaynak kayanın ısısal olgunlaşmasını tanımlanmasında kullanılan etkili bir veridir (Seifert ve Moldowan 1986). Diyagram bir olgunlaşma parametresini diğer parametreye karşı kontrol etmek için de kullanılabilir. Yada yeraltında farklı sıcaklık değerlerinde (Mackenzie ve McKenzie 1983) veya farklı kil kataliz düzeyinde (Huang vd. 1990) olan örnekleri bazen gösterebilir.

Hipersalin ortamlarda steranların erken diyajenezde oluştuğu belirtilmiştir (Ten Haven vd. 1986). Bu sedimanlarda çok miktarda bulunan $\beta\beta$ steranların, sülfürle reaksiyonundan kaynaklandığı söylenebilir. $\alpha\alpha\alpha$ cholestane C-20 pozisyonunda çok az izomerizasyon gösterir ancak önemli miktarda $\alpha\beta\beta$ 20R ve 20S oluşur. Böylece bu ortamlardaki $\beta\beta$ steranlar katajenez evresinde oluşmayabilir (Schmid 1986). Kaynak kaya mineral matriksi her iki C_{29} olgunlaşma parametresini de etkiler (McKirby vd. 1983).

Diasteran/Steran: Erken olgun-aşırı olgunlaşma başlangıcına kadar spesifik bir parametredir ve kısmen çökme ortamına bağlıdır. Isısal olgunlaşma, litoloji ve kaynak kaya çökme ortamının redoks koşulları diasteran/steran oranını etkiler. 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). Karbonatlarda düşük diasteranların çoğu, depolama sürecinde düşük Eh (anoksik) sunan organik maddece zengin karbonat kayaları içerir (McKirby vd. 1983, Rullkötter vd. 1985). Alternatif olarak, aşırı olgun aralıktaki ısınma biyomarkerların bozunmasına neden olur ve bu nedenle diasteran/steran oranı artar. Buda göstermektedir ki yüksek sıcaklık koşullarında diasteranlar daha duraylı kalmaktadır. Diasteran/steran oranı uygulanırken dikkatli kullanılmalıdır çünkü laboratuvarlarda analiz tekniği, uygulanan GC-MS metoduna göre farklılıklar oluşturmaktadır. 13β , $17\alpha(H)$ 20S+20R izomerleri petrol ve kayaçlarda başlıca steranlardır (Ensminger vd. 1978).

Olgunluk parametreleri litofasiyes ve organik fasiyes gibi faktörlerden etkilenemediğinden diğer olgunluk parametreleri (vitrinit yansıması, T_{max}) ile desteklenmeli ve dikkatle yorumlanmalıdır.

2.5. Kömürlerde Mineral Madde

Bilindiği üzere kömür organik ve inorganik bileşenlerin değişik oranlardaki karışımından meydana gelen, az miktarda su ve gazda bulunduran sedimanter bir kayadır. Bu fosil yakıtın kömür olarak tanımlanabilmesi için mineral madde miktarının

ağırlık olarak %50'nin altında olması gerekmektedir. Mineral madde, kömürdeki inorganik minerallerin ve elementlerin toplamı olarak göz önüne alınmaktadır.

Minerallerin oluşturduğu inorganik bileşenlerin miktar ve türü ise kömürün kalitesi, jeolojik ve kimyasal özelliklerinin ortaya konması açısından önemlidir. Kömürde sülfat, sülfat, karbonat, klorür, silikat, oksit ve hidroksit ve fosfat mineral gruplarından oluşan 120 çeşit mineral saptanmış olup bolluk derecesine göre minerallerin bir kısmı Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Kömürlerde bolluk sırasına göre bulunan bazı mineraller (Orem ve Finkelman 2003, Groen ve Craig 1993, Ünalın 2010'dan değiştirilerek alınmıştır).

Bol Bulunanlar	Kuvars (SiO_2)	Az Bulunanlar	Dolomit $CaMg(CO_3)_2$
	Kaolinit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)		Feldispatlar $KAlSi_3O_8 - NaAlSi_3O_8 - CaAl_2Si_2O_8$
	İllit ($K, Al, silikat$)		Galen (PbS)
	Montmorillonit (Na, Ca) $_3(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$		Markazit (FeS_2) (rombik)
	Klorit (Mg, Fe) $_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$		Monazitler (REE, Th) PO_4
	Pirit (FeS_2) (kübik)		Rutil / Anataz (TiO_2)
	Kalsit ($CaCO_3$)		Sfalerit (Zn, Fe)S
	Siderit (Fe, Mn) CO_3)		Zenotim (Y, Yb) PO_4
Az Bulunanlar	Analsim $NaAlSi_2O_6.(H_2O)$	Zirkon ($ZrSiO_4$)	
	Apatit $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$	Kromit ($Fe^{2+}Cr_2O_4$)	
	Barit ($BaSO_4$)	Jipsit $Al(OH)_3$	
	Kalkopirit ($CuFeS_2$)	Altın (Au)	
	Klostalit ($PbSe$)	Jips ($CaSO_4.2H_2O$)	
	Krandalitler (Ca, Ba, Sr) $Al_3(PO_4)_2(OH)_5.H_2O$ -Krandalit $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5.(H_2O)$ -Gorseksit $BaAl_3(PO_4)(PO_3OH)(OH)_6$ -Goyazit $SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5.(H_2O)$	Halit ($NaCl$)	
		Manyetit (Fe_3O_4)	
	Muskovit $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH, F)_2$		

Kömürlerde belirlenen mineral bileşenler, turbanın çökeldiği bataklık ortamına dışarıdan su/rüzgar aracılığıyla ya da volkanik aktivite sırasında gelen ve organik madde ile birlikte depolanan detritik mineraller (kuvars, feldispat, kil, vb), ortamdaki su içinde eriyik halde bulunan mineral maddenin kristallenerek çökmesi sonucu oluşan otijenik mineraller olabilir. Bu tür mineraller sinjenetik ve epijenetik olarak oluşurlar (Orem ve Finkelman 2003, Ünalın 2010). Gömülme ve kömürleşme sırasında diyajenetik süreçlerle çoğunlukla da sinjenetik olarak oluşan mineraller pirit fromboidleri, siderit yumruları ve kristalin/kristalin olmayan biyolojik materyalin (fitofil, sünger spikülleri vb) hücrelerinde ve hücre aralarında bulunan kaolinit, kuvars, fosfat ve pirit mineralleridir (Andrejko ve Cohen 1984, Raymond vd. 1990). Epijenetik mineraller ise kömürleşmeden sonra kırık ve çatlaklarda oluşan kalsit, dolomit, ankerit, siderit, pirit, markazit, apatit, dowsonit, illit, klorit mineralleri olarak sıralanabilir (Orem ve Finkelman 2003, Ünalın 2010).

Ferromagnezyen mineraller (piroksenler, amfiboller ve olivinler) kömürde çok nadirdirler ve üstelik feldispatlarda yaygın değildir. Bu mineraller düşük pH'lı turba-bataklık ortamlarında duraylı değildir ve kömürleşmenin erken basamağında bozunurken, daha çok korunan aksesuar mineraller (rutil, zirkon vb) göreceli olarak kömürde daha yaygındır (Orem ve Finkelman 2003). Ferromagnezyen mineraller asidik bataklık suyunda çözüldüğünde Ni, Cu, Co, Cr, Pb gibi metallere ayrılır. Bataklık ortamındaki anoksik koşullar ve bitki materyalinin bozunmasıyla bol miktarda kükürt serbest kalarak sülfid minerallerinin oluşumunu sağlar. Kömür içinde en çok rastlanan örneği ise pirittir. Sinjenetik pirit genellikle fromboidal yapıdadır ve tipik olarak az miktarda kalkofil elementi içerir (As, Hg, Pb, Se, Cd, Tl). Piritin sonradan oluşumu ise tipik olarak yüksek konsantrasyonlu minör elementleri içerir. Bu özellikle geç basamaktaki epijenetik pirit için geçerlidir. Diğer sülfid mineralleri de (kömürde diyajenetik ürün olan) kalkopirit, sfalerit, galen, kurşun selenit, klostalittir. Aksesuar sülfid mineralleri önemsiz olabilir ancak anlamsız değildir. Bu mineraller genellikle çevresel olarak sağlığa zararlı elementler içerir (As, Hg, Pb, Se, Cd, Ta). Çevre açısından oksidasyon, liçing veya ısıyla serbest kalan bu elementler bazen olumsuz sonuçlara neden olur (Orem ve Finkelman 2003).

Killer hacimsel olarak kömürde en çok bulunan mineral grubudur. Killer otijenik veya detritik kökenlidir. Kaolinit en fazla bulunan kildir ve kömürdeki en yaygın otijenik mineraldir. İllit ve karışık katmanlı killer çoğunlukla detritik kökenlidir. Klorit, smektit ve diğer kil mineralleri lokal olarak bolluk gösterir. Birçok kömürde en yaygın minerallerden bir diğeri kuvarstır. Kuvars detritik, otijenik veya epijenetik kökenli olabilir. Karbonat mineralleri genellikle sinjenetik nodüller (kalsit, siderit) veya epijenetik çatlak ve kama dolguları olarak bulunurlar. Karbonat mineralleri sülfid minerallerinin oksidasyonu sürecinde sülfirik asit üretimini nötralize ederek faydalı bir etki yaratır (Orem ve Finkelman 2003).

2.6. Kömürde Ana-İz Element ve Oluşum Şekilleri

Yerkabuğunun ağırlıkça % 98,34'ünü oluşturan elementler ana oksitler olarak adlandırılır. Bu elementler; SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O (majör elementler >%1) TiO₂, MnO, P₂O₅ (minör elementler %0,1-1) elementlerini kapsamaktadır. Bu elementlerin herhangi bir kayaç içerisindeki konsantrasyonları % oksit cinsinden ifade edilmekte olup ana oksitlerin toplamı % 100 civarında olacak şekilde hesaplanır. H₂O, CO₂ ve S gibi uçucu elementler genel toplama dahil edilir. İz elementler ise <%0,1 olup, ppm ve ppb olarak ifade edilmektedir. Sc, Be, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Tl, Pb, B, Th, U, REE (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) elementlerinden oluşmaktadır. Ana elementler kayaç oluşturucu minerallerin bünyesinde yer alırken, eser elementler ise çoğunlukla aksesuar ya da tali mineral olarak bulunan minerallerin bünyesinde bulunur.

Kömür organik maddece zengin olmasına rağmen inorganik bileşenlerin genellikle değişken miktarından dolayı ilgi çekici olmakta ve kömürdeki oluşum şekli ve nasıl kullanılacağıının belirlenmesi gerekmektedir. Birkaç nadir element (Aktinyum, Astanit, Fransiyum, Polonyum, Protaktinyum) hariç kömürde bütün elementler bulunmuştur. Birçok kömür örneğinde ana elementler ve kükürt (C, H, O, N hariç)

ağırlıkça çeşitli yüzdelerde görülür. Diğer tüm elementler %1'in altında konsantrasyon sunarlar (Orem ve Finkelman 2003).

Kömürde inorganik bileşenlerin bolluğu her seviyede –kömür havzaları arasında, havza içerisindeki kömür yatakları arasında ve kömür yatakları arasında-mikrometreden kilometrelerce mesafede çeşitlilik gösterir. Bu çeşitlilik turba ve kömür oluşum süreçlerindeki jeolojik ve jeokimyasal süreçlerdeki farklılıktan kaynaklanmaktadır (Swaine 1990, Bouska 1981). Bitki topluluğu, kaynak materyal, detritik girdi, diyajenetik süreçler ve tüm değişiklikler kömürün inorganik kimyasal bileşenlerin bolluğunu ve türünü etkiler (Orem ve Finkelman 2003).

Kömürlerin mineral ve element içeriği ile ilgili bilgi sadece kömürdeki iz elementlerin potansiyel davranışlarını kısmen destekler. Eğer elementlerin oluşum şekli bilinirse daha net bir sonuç sağlar. Kömürde elementlerin oluşum şekli kömürleşme sürecinde meydana gelen jeokimyasal sürecin anlaşılmasını, teknolojik davranışını, çevresel etkisini ve ekonomik potansiyelini ortaya koyar.

Element ve minerallerin bir kısmı volkanik püskürmeler ve kozmik fırtınalarla yüzeyde oluşan turbaların yapısına katılırken bazı elementler doğrudan bitkisel materyalin dokusunda yer alır ve buradan doğrudan turbanın ve sonrasında kömürün yapısına karışırlar. Ya da sediman, taşkın etkisinde olan bataklıklarda taşkınlar ve kısmen yeraltı suyuyla turbanın yapısına katılır. Yine yer altı suları özellikle çözülmüş halde bulunan elementlerin turbalıkta, ya da kömürleşmenin herhangi bir evresinde kömürün yapısına karışmasında etkin rol oynarlar. Bu girdilere karşın liç suları, yani kömürlü birimleri drene eden sular, ciddi miktarda çözülmüş elementin kömür yapısından uzaklaştırılmasına yol açarlar (Cohen vd. 1987). Bu faktörlerden detritik girdinin önemi büyüktür. Turba oluşum sürecinde kömürde mineral madde oluşumu için Ph değeri önemlidir. Ph'daki değişimler iz elementlerin tutuklanmasını veya fakirleşmesini artırır. Örneğin sülfat indirgeyen bakteri düşük Ph'da (<4) korunmazken bataklıkta çözülen bileşikler ve liçing için düşük Ph gereklidir (Baas Becking vd. 1960, Cecil vd. 1982). Bu elementler kömüre ait maserallere veya minerallere (kil, karbonat, sülfat vb) bağlı olarak bulunur.

Karboksilik asit (-COOH), fenolik hidroksil (-OH), mercapto (-SH) ve imino (=NH) olarak adlandırılan ve organik kömürlü maddenin parçası olan temel spesifik gruplar vardır ve bu gruplarla iz elementlerin ilişkisi olduğu belirtilmiştir (Swaine 1990). Linyit ve kahverengi kömürlerde belli iz elementlerin toplam içeriklerinin bir kısmının iyon değiştirebilir olduğuna kanıt olarak Ba ve Sr (Morgan vd. 1981), Mn, Sr ve Zn (Swaine 1983), Ba, Mn ve Sn (Benson ve Holm 1985, Miller ve Given 1987) iz elementleri belirlenmiştir. Mn ve Sr elementleri karboksilik asit bazende fenolik hidroksil grubuyla ilişkilidir (Brown ve Swaine 1964). Düşük ranklı kömürlerde organik kökenli olanlar Al, Ba, Be, Cd, Fe, Mg, Mn, P, REE, Sc, Sr, Ti, U, V, It olarak belirlenmiştir (Swaine 1990).

Düşük kül içeriğine sahip kömürlerde elementler çoğunlukla organik materyalle ilişkilidir (Swaine 1995). Buna ek olarak organik ilişkinin baskınlığı için kül içeriği çok düşük (<%5) olmalıdır (Finkelman 1982). Kömürlerde kül artışıyla birlikte organik

kökene bağlı elementlerin miktarı azalırken minerallere bağlı elementler artar (Nicholls 1968, Song vd. 2007).

İz elementlerin bir bölümü (Pb, Hg, As, Se, Tl) ağır metaldir. Zehirli olan bu elementlerin yoğunlukları $>5\text{g/cm}^3$ 'tür. Bir kısmı da ağır metal veya metalik element olmadığı halde (F gibi) yine de çevre için büyük tehlike oluşturabilen elementlerdir. Kömürlerde bulunan ve belli bir konsantrasyonunun üstünde çevreye ve insan sağlığına olumsuz etkileri, bulunuş şekilleri Finkelman ve Gross (1999) tarafından 25 iz element (Sb, As, Be, Hg, F, Cd, Cl, Co, Cr, Pb, Mn, Ni, Se, U, Cu, Ba, B, Zn, P, Ag, Sn, Mo, Tl, Th, V) Finkelman ve Gross (1999) olarak belirlenirken Swaine (1990), Ag'ü dahil etmeyerek, Ra ve I iz elementlerini ekleyerek 26 iz element olarak tanımlamıştır. Bu elementler içerisinde As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Th, Tl, U, EPA 1990 (Çevre Koruma Ajansı) tarafından potansiyel tehlikeli hava kirletici elementler (HAPs) olarak belirlenmiştir.

2.6.1. Kömürlerde Element Zenginleşmeleri ve Zenginleşme Faktörü

Kömürde bulunan iz elementlerin zenginleşmeleri hesaplanırken zenginleşme faktöründen (EF) yararlanır. Bunun için Dünya kömürlerinde çeşitli formüller kullanılmaktadır. Organik madde ve otijenik mineraller tarafından değişken dilüsyonu düzeltmek için element konsantrasyonları genellikle Al yada Ti, Sc gibi elementlerle normalize edilir (Ren vd. 1999, Li 2000, Kara-Gulbay ve Korkmaz 2009). Genellikle zenginleşme faktörü hesaplanırken $EF = (\text{element}/Al)_{\text{örnek}} / (\text{element}/Al)_{\text{ort.değ.}}$ formülünden yararlanır. Herhangi bir nispi zenginleşmede $EF > 1$, tükenen elementlerde $EF < 1$ olarak belirtilmiştir (Turekian ve Wedepohl 1961, Kara-Gülbay ve Korkmaz 2008, Altunsoy vd 2015).

2.7. Önceki Çalışmalar

Batı Anadolu'nun en önemli bir kömür yatağı olması nedeniyle Soma kömür havzası, jeolojik açıdan, çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Soma Bölgesindeki ilk jeolojik çalışmalar Philippson'a (1910)'a aittir. Tespit edilen linyit varlığı birçok araştırmacının ilgisini çekmiş ve bölge detaylı bir şekilde incelenmiştir. Üç kömür damarının (KM2, KM3 ve KP1) dağılımına, yayılımına, rezerv tespitine yönelik olarak gerek kurum ve kuruluşlar, gerekse araştırmacılar tarafından çok kapsamlı etüt, sondaj ve jeofizik çalışmaları yapılmıştır. Kömür damarlarının güneye devamlılığı konusunda ve üretime yönelik olarak halen çalışmalar devam etmektedir.

Brinkmann vd. (1970), Soma (Manisa) güneyinde önemli linyit kömürü bulunan bölgenin yeni stratigrafik sınıflandırılmasını yaparak bölgenin 1/25.000'lik jeolojik haritasını yapmışlardır. Helvesiyen'den itibaren flüviyal ve limnik çökelimlerin başladığını ve bu çökelimin iki sedimantasyon evresi şeklinde Pannoniyen'e kadar devam ettiğini belirtmişlerdir. İnceleme alanlarındaki kömürlü damarların oluşumu için gerekli şartlar irdelenmiştir.

Bingöl (1976), Batı Anadolu'nun jeotektonik evriminin araştırılması çalışmasında Miyosen'de KD-GB genel jeolojik doğrultuya uygun olarak çoğunlukla

senklinaller içinde daha eski litolojilerle diskordanslı Miyosen kaba klastik ve gösel sedimentlerin çökeldiğini ifade etmiştir.

Nebert (1978), Soma Neojen bölgesinde 1958-1961 yılları arasında yapmış olduğu stratigrafi etütleri ve yapısal jeoloji analizleriyle birleştirdiği sondaj projesinin 60 adet lokasyon ve 16533 m'ye ait sonuçları ile linyitli Neojen alanının litostratigrafi ve yapısal jeolojisini daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Neojen öncesi tabanın başlıca grovak ve Mesozoyik kalkerlerden oluştuğunu; Neojen ardalanmasının ise Üst Miyosen Soma Formasyonu ile Alt Pliyosen Deniz Formasyonu'ndan meydana geldiğini belirtmiştir. Alanın yapısal jeolojisinin Neojen öncesi ve sonrası olmak üzere iki tektonik evrede tamamlandığını ileri sürmüştür. Birinci tektonik evreyi KB-GD doğrultulu yatay hareketler olarak tanımlayarak, Neojen öncesi tabanda ve Neojen sedimanter birimlerde kopmalar meydana geldiğini elde ettiği verilerle kanıtlamış, ikinci tektonik evreyi ise alanın horst graben yapısının oluşturduğunu belirtmiştir.

Akyürek ve Soysal (1978), Bölgedeki Tersiyer yaşlı volkanik ve sedimentlerin yayılımları ve stratigrafisini ortaya koymuşlardır. Yuntdağ volkanitleri ile bunlarla eş zamanlı akarsu ve göl sedimalarından oluşan Ballica Formasyonu ve kömür içeren Soma Formasyonu'nun Üst Miyosen-Alt Pliyosen yaşta olduklarını belirtmişlerdir. Soma Formasyonu'nun tabanının ağırlıklı olarak akarsu çökellerinden oluştuğunu ileri sürmüşlerdir.

Kaya (1979b), Ege kıyı kuşağında kaya birimlerinin dağılımının kuzey ve kuzeydoğu arasında değişen topografik gidışlere, Neojen kayaçlarının sık ardalanma gösteren gösel tortullar ve volkanitlerden oluştuğunu belirtmiştir.

Çetin (1980), Soma havzası linyitli Neojen sahalarında 580 km²'lik bir alanın 1/25.000'lik jeoloji haritalarını yapmış ve çeşitli sektörlerde belirlediği 90 adet lokasyonda sondaj gerçekleştirmiştir. Elde etmiş olduğu verilere dayanarak Soma havzası Eynez sektörünün genel jeolojisi ve stratigrafisini belirleyerek rezervini tespit etmiştir.

Ercan vd. (1985), Batı Anadolu'da kuzeyden güneye doğru gençleşen bir volkanizma olduğunu ileri sürmüşlerdir. Kuzeyde Üst Kretase yaşlı ada yayı volkanizması, daha güneyde Paleosen-Eosen yaşlı Bağburun Formasyonu volkanitleri ile başlayan Tersiyer'in Eybek ve Kozak Plütonları ile süre gelmekte olduğunu, daha sonra Üst Oligosen-Alt Miyosen yaşlı Hallaçlar Formasyonu volkanitleri, Alt Miyosen yaşlı Dedetepe Formasyonu volkanitleri, Orta-Üst Miyosen yaşlı Yuntdağ volkanitlerinin gözlemlendiğini belirtmişlerdir. Pliyosen yaşlı Rahmanlar aglomerasına karasal ortam ürünü çökellerin eşlik ettiğini belirtmişlerdir.

Gürsoy (1989), Soma kömür havzası Eynez sektörünün GB'ya uzanımını araştırmış ve volkanitlerin örtü şeklinde olduğunu ileri sürmüştür. Örtü volkanitlerinde yaptığı sondajlarda Soma Formasyonu kömürlerinin GB'ya uzandığını tespit etmiştir.

Gemici vd. (1991), Türkiye'nin önemli linyit damarlarının bulunduğu Soma kömür havzasında (Batı Anadolu) fosil makro ve mikroflorasını incelemişlerdir. Elde

ettikleri örneklerde floranın Orta Miyosen (Erken Serravaliyen) yaşlı olduğunu, sıcak ve nemli karakterli subtropik bir iklimin varlığını ortaya koymuşlardır.

Ercan vd. (1997), Batı Anadolu'da volkanik kayalar üzerinde yapmış oldukları yaş tayinlerinde Hatundere volkanitlerinin 17.0 M.Y ve Ilıpınar volkanitlerinin 14.3 M.Y önce oluştuklarını belirtmişlerdir.

Karayığit (1998), Soma havzasının güneyinde yer alan bazalt intrüzyonunun linyitler üzerindeki termal etkisini değerlendirmiştir. Bu çalışmada Soma Formasyonunda görsel bir ortamda çökelmiş olan Orta Miyosen yaşlı K1 linyit horizonunda proximate analiz ve hüminit/vitrinit yansıma değerlerinden yararlanarak incelemelerde bulunmuştur. Pliyosen-Pleistosen boyunca olivinli bazalt intrüzyonlar Soma Formasyonunda yerleşim gösterdiğini ve intrüzyonun, K1 in başlangıç seviyesine kadar lokal kontak metamorfizma etkisinde olduğunu belirtmiştir. Linyit olarak bilinen alt bitümlü kömürlerin kontak metamorfizma etkisiyle doğal kok ve geçiş kömürlerinde dönüştüğünü ortaya koymuştur. Olivinli bazaltla kontak halindeki kömürlerin optik incelemelerinde gözeneklerin ikincil dolomit ve minör piritlerle dolduğunu, nem ve uçucu maddenin hızlı bir şekilde azalırken kalorifik değer ve vitrinit yansıma değerlerinde artış olduğu sonucuna varmıştır.

Karayığit vd. (2000a), Çalışmalarında Türkiye'nin çeşitli yerlerindeki (Çayırhan, Seyitömer, Tunçbilek, Orhaneli, Soma, Yatağan, Yeniköy, Elbistan, Kangal ve Çatalağzı) termik santrallerinden elde ettikleri beslemeli kömürlerin ana ve iz element konsantrasyonlarını belirlemeyi ve hem kendi içinde hem de dünya kömürleri ile karşılaştırarak zenginleşme gösteren iz elementleri ortaya koymuşlardır. Beslemeli kömürde mineraller tanımlanmış ve ana-iz elementlerin mineral madde ve organik madde ile olan ilişkisi hakkında yorumlamalarda bulunulmuştur.

İnci (2002), Soma kömür havzasında üç adet kömür ardalanması (alt, orta ve üst) içeren alüvyal ve akarsu-göl çökeltileri bulunduğunu ve Mesozoyik yaşlı karbonat ve silisiklastik temel kayanın üzerine uyumsuz olarak geldiğini belirtmiştir. Toplam kömür horizonunun kalınlığının yaklaşık 900 m olup, litofasiyes tanımlamaları yapmış ve kendi içinde 15 fasiyese ayırmıştır. Kömür horizonunda yapmış olduğu detaylı litofasiyes tanımlamalarını makroskobik kömür karakterizasyonu ile yapmış ve kömür havzasının çökelim ortamını alüvyal-görsel olarak yorumlamıştır. Alt Kömür damarını (FA1-FA3) mevsimsel göl, alüvyal fan ve ormanlık alt bataklık sistemi sonucu alt bitümlü kömür oluştuğunu, Orta kömür damarını (FA4-FA7) sığ karbonat çamur tabakası içeren akarsu sistemlerinden linyit kömürünün oluştuğunu ve Üst kömür damarını (FA8-FA15) volkanizma etkisinde kaldığını ve akarsu kanalları, alloktan turba bataklık çökelimlerinde oluştuğunu, üste doğru ise karbonatça zengin sığ göl çökellerinde oluştuğunu belirtmiştir.

Ballice (2002), Soma linyitleri ve Şırnak asfaltitlerinin sıcaklık programlı pirolizinden elde edilen uçucu ürünlerin sınıflamasını yapmıştır. Sıcaklık ve zamana bağlı olarak linyit ve asfaltitin pirolizi süresince uçucu ürünlerin dağılımı ve ürün oluşum oranını belirlemeyi amaçlamıştır.

Palmer vd. (2004), Maden Tetkik Arama (MTA) ve Amerika Jeoloji Birliği'nin (USGS) birlikte yürüttüğü çalışma kapsamında Türkiye'deki önemli linyit havzalarının kimyasal özelliklerinin daha iyi ortaya konması hedeflenmiş ve USGS'nin dünya kömürleri için hazırlamış olduğu envantere eklenmesi için veri seti oluşturulmuştur. Bu amaçla Türkiye'nin farklı yaşlarda farklı çökelim ortamlarında ve farklı kimyasal özelliklere sahip genellikle düşük rank değerleri gösteren linyit/alt bitümlü kömürlerden alınan 143 adet kanal örnekleri üzerinde çeşitli analizlerle kömürlerin içerdiği mineral madde konsantrasyonları değerlendirilmiştir. Kömürlerin birçoğunun element konsantrasyonlarının Amerika kömürlerine genellikle benzer olduğu ancak B, Cr, Cs, Ni, As, Br, Sb, Cs ve U elementlerinin maksimum ve ortalama değerlerinin daha yüksek olduğu belirtilmiştir.

Karayığit (2005), Soma kömürlerinin petrografisi ve fasiyes analizi isimli çalışmasında kl yüzdesinin Soma kömürlerinde geniş bir aralığa sahip olduğu, gerçekleştirmiş olduğu proximate analiz sonuçlarına göre Deniş kömür havzasındaki KP1-2 damarına ait örneklerde ise yüksek olduğunu belirlemiştir. Altere olmuş piroklastik malzemenin büyük bir kısmının kaolinit mineralinden oluştuğunu; Eynez-Işıklar kömür havzasındaki KM1-2 damarında da tanımlandığını belirtmiştir. Ayrıca alkali feldispat, klorapatit ve zirkon varlığını tanımlamıştır. Bu mineral tanımlamaları ile turba oluşumu süresince volkanik girdinin eş zamanlı oluştuğunu ve KM1-2 de GB'dan (Eynez) KD'ya (Deniş) doğru bir azalış olduğunu saptamıştır. Maseral analizlerine göre KM1-2 damarında yüksek hüminit oranı, KM3 ve özellikle KP1-2'nde mineral madde oranının yüksek olduğunu bulmuştur. Vitrinit yansısı değerlerine görede ise Eynez (KM1-2) ve Işıklar (KM3) kömürleri alt bitümlü kömür B ve Deniş (KP1-2) kömürlerini de alt bitümlü kömür C olarak sınıflandırmıştır.

Karayığit vd. (2006), Soma termik santralinde yakılmak üzere kullanılan kömürlerden, Soma'nın güneyindeki ana madenden aldıkları alt linyit damarı (Soma Formasyonu) ve Soma'nın kuzeyinden bulunan Deniş madenindeki alt ve üst damardan (Deniş Formasyonu) almış oldukları örneklerin yakılması sonucu elde edilen uçucu kül ve taban külü üzerinde incelemeler yaparak ana ve iz element çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir. Çalışmanın sonucunda bazı elementlerin (Hg, Bi, Cd, As, Pb, Ge, Tl, Sn, Zn, Sb, B) taban külüne göre uçucu külde zenginleşme gösterdiğini buna ek olarak Soma Formasyonu'na ait örneklerde uçucu külde Cs, Lu, Tm ve Ga, Deniş Formasyonu'nda uçucu külde S zenginleştiğini; taban külünde ise Ta, Mn, Nb elementlerine ek olarak Soma Formasyonu'nda Se, Ca, Mg, Na, Fe ve Deniş Formasyonu'nda Cu elementinin zenginleşme gösterdiğini saptamışlardır.

Bulut ve Karayığit (2006), Soma termik santralinde kullanılan beslemeli kömürlerin organik ve inorganik petrografisini irdemişlerdir. Beslemeli kömürlerde baskın maseral grubunun hüminit (tektoulminit, eulminit, atrinit ve densinite zengin) olduğu; daha az oranlarda liptinit (sporinit, rezinit, liptodetrinite zengin) ve inertinit (fusinit ve inertodetrinite zengin) içerdiğini belirtmişlerdir. Alt bitümlü kömür olan beslemeli kömürlerin ulminit yansısı değerleri ise %0,43 Rr ve %0,39 Rr olarak belirlenmiştir. İnorganik petrografik açıdan yaptıkları değerlendirmede ise XRD toz ve kil difraktomlarına göre kil mineralleri (kaolinit, simektit ve illit), kuvars, kalsit, aragonit, feldspat, pirit, siderit ve kristobalit olarak tanımlamışlardır. SEM analizine göre B1-4 birimi için K, Na ve Ti içeren anortitin eser miktarı, Ca ve Mg içeren

sideritin eser miktarı, K-feldispat, Fe ve Ti içeren K-feldispatın eser miktarı, Na-feldispat, ankerit, fromboidal ve epijenetik pirit ve CaCO₃ bileşimli fosil kabukları tanımlamışlardır. B5-6 birimi içinse anortit, silika, ankerit, fromboidal ve epijenetik pirit, CaCO₃ bileşimli fosil kabuklarından oluşmuştur. Bütün bu veriler ışığında Deniz madenlerinin (Soma'nın kuzeyi), Soma madenlerine (Soma'nın güneyi) göre daha düşük rank değerine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Balat (2008), Türkiye'deki linyit sahaları ve enerji ihtiyacı açısından linyitin önemi üzerinde durmuştur. Ülkemizdeki linyitin üretim ve tüketimini değerlendirerek, elektrik üretimi için linyitin kullanımı ile ilgili irdelemelerde bulunmuştur.

Tan vd. (2010), Eynez sektörünün güney kesiminde alt-orta ve üst linyit horizonlarını kesen 32 adet lokasyonda sondajlar gerçekleştirmiş ve elde edilen verilere göre kömürlerde rezerv hesapları sonucunda bir artış tespit edilmiştir.

Özbayoğlu (2010), Türkiye linyitlerindeki iz elementleri float-sink metodu kullanarak uzaklaştırma potansiyelini araştırmıştır. Bu amaçla kömür olarak Soma linyitlerinden yararlanarak üç farklı fraksiyonda (+50 mm,-50+18 mm ve -18+0,5 mm) gravite dağılım prensibine göre analizler gerçekleştirmiş ve bazı iz elementlerin farklı oranlarda uzaklaşma gösterdiğini saptamıştır. Cu'nun %55 ten az U'nun %15 ten az V, Cr, As ve Rb'nin %35'ten az oranlarda uzaklaştığını ortaya koymuştur. Özellikle organik madde ile ilişkili olan iz elementlerin fiziksel metotlarla daha düşük oranlarda uzaklaştığını belirtmiştir.

Ersoy vd. (2012), Batı Anadolu'daki önemli linyit yataklarını içeren Soma havzası ve çevresinde yüzlek veren Miyosen yaşlı volkanik birimlerini (i) B, KB ve GB'da havza istifi ile kısmen ardalanma sunan ve onları uyumlu üzerleyen alt ve orta Miyosen yaşlı Kozak-Yuntdağı volkanitleri ile KD'da Bigadiç volkanosedimanter havzasına ait Sındırgı-Gelembel volkanitleri, (ii) havza içinde Dededağ volkanitleri ve (iii) havza istifini kesen geç Miyosen Adilköy volkanitleri olarak başlıca üç gruba ayırmıştır. Bu çalışmada Kozak-Yuntdağı ve Dededağ volkanitleri ile Adilköy volkanitlerinin petrografik ve jeokimyasal özellikleri ve petrolojik evrimleri incelemiştir. Bölgede geç Miyosen'den itibaren tüm bazaltik volkanitlerde etkisi olduğu düşünülen astenosferik katkının, Soma havzası için geçerli olmadığı ve havzadaki volkanizmanın Miyosen boyunca yalnızca litosferik mantodan türediği sonucuna ulaşmıştır.

Tercan vd. (2013), Eynez-Soma ve Ömerler-Tunçbilek sahalarının üç boyutlu modelini oluşturmuştur. Bu modeli oluştururken havzanın tektonizması göz önünde bulundurularak sondaj kuyularından alınan verilerden yararlanılmış ve kömür damarlarının geometrisini ve kalitesini belirlemiştir.

3. MATERİYAL VE METOT

Yaylaköy-Kalemköy-Eynez'de (Soma-Manisa) yürütülen tez çalışması kapsamında yer alan kömür/kömürlü birimler üzerinde, incelemeler arazi ve laboratuvar çalışmaları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

3.1. Arazi Çalışmaları

Çalışma alanının jeolojisi hakkında bilgi edinmek amacı ile öncelikle kapsamlı bir literatür taraması yapılmıştır. Bu bağlamda yapılmış olan çalışmalar göz önünde bulundurularak bölgenin jeolojisi gözden geçirilmiştir. Mevcut jeoloji haritasının arazide denetlenmesi ve gözlemlerin yapılması ile çalışmanın amacına uygun olarak Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) tarafından gerçekleştirilen kömürün yayılımını ve rezervini belirlemek amacıyla açılan sondajlardan kuzey-güney ve doğu-batı yönlü iki hat belirlenerek bu güzergah boyunca açılmış olan 10 adet sondaj kuyusu belirlenmiştir. 340 no'lu kuyudan 144 adet, 332 no'lu kuyudan 44 adet, 338 no'lu kuyudan 42, 352 no'lu kuyudan 84 adet, 331A no'lu kuyudan 53 adet, 334 no'lu kuyudan 34 adet, 342 no'lu kuyudan 24 adet, 341 no'lu kuyudan 83 adet, 344 no'lu kuyudan 24 adet, 349B no'lu kuyudan 49 adet ve 359 no'lu kuyudan 20 adet karot örneği alınmıştır. Bölgenin genel stratigrafik dizilimini görebilmek için önceki çalışmalardan, arazi gözlemlerinden ve stamlardan yararlanılmıştır. Soma Neojen havzasında yer alan 3 kömür horizonundan alt linyit damarı bu çalışmada ön plana çıkarılarak amaca uygun örnek alımı gerçekleştirilmiştir. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez (Soma) Neojen birimlerinden alınan örneklerin bir kısmı nokta örneği olarak bir kısmı ise belirli bir aralığı temsil edecek şekilde seçilmiştir. Sondajlara ait karot örnekleri numune poşetlerine konarak numaralandırılmıştır. Alınan örnekler analiz için laboratuvara getirilmiştir.

3.2. Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları kapsamında analizlerin yapıldığı yerler ve uygulanan yöntemler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır. Organik jeokimyasal analizler (TOC-Piroliz analizi, Özütleme (ekstraksiyon) analizi, Kolon Kromatografi Analizi, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS), organik petrografik analizler (kerojen tipi tayini, Spor renk indisi (SCI), vitrinit yansıması (%Ro) ve XRD tüm kaya ve kil analizleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Araştırma Grubu Laboratuvarlarında (Ankara) gerçekleştirilmiştir. Majör (ana)-iz element konsantrasyon değerlerinin belirlenebilmesi için gerçekleştirilen ICP-MS, ICP-AES analizleri ACME laboratuvarında (Kanada) yapılmıştır.

3.2.1. Jeokimyasal yöntemler

3.2.1.1. TOC ve piroliz analizi

Çalışma alanına ait karot örneklerinden Alt linyit damarına ait kömür/kömürlü birimler üzerinde organik madde tipleri, miktarları, olgunlaşma düzeylerinin belirlenmesi ve kaynak kaya potansiyelinin hesaplanması için Rock-Eval VI cihazı kullanılmış ve IFP 160000 (Institut Français du Pétrole) standartına göre analiz yapılmıştır. Analiz yöntemi 100 mg öğütülmüş örneğin helyum atmosferinde 3 dakika

boyunca ısıtılmasıyla başlar ve sonrasında 25°C/dak.'da 600°C'e kadar artırılır. Isınma süresince organik maddede bulunan serbest hidrokarbonlar yaklaşık 300°C'de buharlaşır. 3 dakikalık aralıklar ile bu termo-buharlaştırma pik verir ve S₁ piki olarak adlandırılır. 300 ile 600°C arasında, hidrojen ve oksijen içeren bileşikler, hem ağır ekstrakt edilebilir bileşikler (resin, asfaltlar vb) parçalanma süresince kayaktan dışarı atılır. Hidrokarbonların kayaç örneğinde var olan potansiyeline göre S₂ pikleri şekillenir. Oksijen bileşikleri 300 ile 390°C arasında ayrışır ve kaydedilen S₃ değeri ise kerojenin ısısal olarak parçalanması sonucu açığa çıkan CO₂'yi temsil etmektedir. S₂ pikinin maksimum olduğu nokta maksimum sıcaklık olarak isimlendirilip, T_{max} (°C) ile ifade edilir. S₂ piki kaydından sonra kalan organik karbon 600°C hava (veya oksijen) atmosferi altında oksidasyon ile ölçülür. Elde edilen CO₂ S₄ pikidir, kalıntı karbon olarak ifade edilir. TOC miktarı ise S₁, S₂ ve S₄'den otomatik olarak hesaplanır.

Ayrıca S₁, S₂, S₃ pik değerleri ile T_{max} ve TOC değerlerinin kullanılması ile kaya içerisindeki organik maddenin çeşitli özelliklerini saptamada kullanılan indeks değerleri elde edilir. Bu değerlerden S₂/TOC değeri, hidrojen indeksini (HI); S₃/TOC değeri, oksijen indeksini (OI); S₁+S₂ değeri, potansiyel ürünü (PY) ve S₁/S₁ + S₂ değeri, üretim indeksini (PI) belirtir.

Piroliz analizi ile elde edilen değerlerden, Hidrojen indeksi (S₂/TOC), HI-T_{max} ve HI-OI diyagramlarından yararlanılarak organik madde tipi belirlenebilmektedir. Kerojenin elementer analizi sonucu elde edilen atomik H/C ve O/C ile HI ve OI doğrudan korele edilebilmektedir. Bu değerler Van Krevelan diyagramına uygulanarak HI-OI diyagramları oluşturulur ve kerojen tipleri dolayısıyla organik madde tipi belirlenebilir. S₂-TOC diyagramında ise eğimi 2 olan doğrunun altında kalan alan tip III, eğimi 2-6 arasında olan doğrular arasında kalan alan tip II ve eğimi 6 olan doğrunun üzerinde kalan alan ise tip I kerojen olarak tanımlanmaktadır. Bu diyagram üzerine düşürülen örneklere ait regresyon çizgisinin eğimi kaya içerisindeki piroliz edilebilir hidrokarbon yüzdesini vermektedir. Piroliz sırasındaki sıcaklığa bağlı olarak S₂ okumalarında hatalar oluşabileceği için düzeltme yapmak gerekebilmektedir. Organik madde miktarı dolayısıyla kaynak kaya potansiyeli hakkında bilgi edinebilmek için TOC, S₁ ve S₂ parametrelerinden de faydalanmak gerekir. PY değeri kayanın hidrokarbon türüm potansiyelini yorumlamada kullanılmaktadır. Kaynak kayanın nicel sınıflamasına göre PY < 2 değerini verdiğinde sadece doğal gaz için uygun olabileceği, PY > 6 değerini verdiğinde ise iyi derecede kaynak kaya oluşturabileceğini gösterir (Tissot ve Welte 1984). S₂/S₃ ile kerojen tipi indeksi elde edilmektedir. Bu indeks kayanın ne kadar hidrokarbon türetebileceği hakkında bilgi vermektedir.

Kaynak kayanın olgunluk değerini veren T_{max} değeri pirolizin en yüksek ısını gösteren bir parametre olup derinlik artışıyla birlikte değeri de artmaktadır (Espitalie vd. 1977). Ancak fay, kıvrım, uyumsuzluk, jeotermal gradyan değişikliği gibi büyük ölçekli etkiler yanı sıra göç etmiş petrol, örnek kalitesi, organik madde miktarı, kayaçtaki mineral matriks ile analiz sırasındaki bazı hatalar T_{max} değerinin farklılık sunmasına neden olur (Peters 1986, Yalçın 1998). Piroliz analizi ile elde edilen bir diğer olgunluk parametresi de üretim indeksi (PI) değeridir. Bu değer genellikle derinlik artışına bağlı olarak artar, ancak bu değişim kayaca göç yoluyla gelen hidrokarbonlar tarafından da kaynaklanabilir (Peters 1986, Peters ve Cassa 1994). Ayrıca T_{max} ve PI arasındaki ilişkinin kerojen tipiyle değişiklik göstermesi nedeniyle bu veriler diğerleriyle korele

edilerek kullanılmalıdır (Espitalie vd. 1985, Huizinga vd. 1988, Peter ve Cassa 1994, Yalçın 1998).

3.2.1.2. Hızlandırılmış Çözücü Özütleme (ASE) Analizi

Bu analizle, kayaç içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonlar (bitüm) ayrılmaktadır. Öğütülen örnekler özel krozelere içerisinde konularak ekstraksiyon soksileti içerisinde yerleştirilir. Yaklaşık 40 saat Diklorometan (CH_2Cl) ile ASE 300'de özütlenmektedir. Ekstraksiyon düzeneğine ısı verilerek CH_2Cl 'nin buharlaşması ve bu buharlaşan CH_2Cl 'nin içerisinde serbest hidrokarbonların çözünmesi sağlanmakta ve çözücü azot gazı yardımıyla serbest hidrokarbonlar elde edilmektedir.

3.2.1.3. Gaz kromatografi (GC) analizi

GC tekniği petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin (özellikle n-alkanların) genel olarak dağılımlarını görmek amacıyla yapılır. Bu analiz Agilent 6850 GC cihazında Norveç Petrol standardı kullanılarak tüm özüt GC yöntemiyle, CS_2 (karbonsülfür) ile seyreltilerek analiz edilmiştir. GC cihazı enjeksiyon bölümü, kolon ve dedektör olmak üzere üç bölümde oluşur. Belirli bir konsantrasyonda hazırlanan örnekler, cihaza bir enjektörle enjeksiyon bölümünden verilir. Kolon kısmı GC'ların önemli bir bölümüdür. Çünkü verilen petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki bileşiklerin ayrışması kolon içinde olmaktadır. Taşıyıcı gaz olarak helyum, FID dedektörü için hidrojen ve kuru hava kullanılmıştır. Kolona uygulanan sıcaklık programı ile kolona verilen örnek içerisindeki moleküllerin kaynama noktalarının farklı olmasından dolayı ayrılma sağlanmaktadır. Kolon içerisinde ayrılan moleküller dedektör bölümünde ölçülerek, bilgiler sinyaller halinde bilgisayara ulaşır ve GC elde edilir. Bu analiz ile elde edilen kromatogramlardaki pik dağılımları ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi, çökeltme ortamı ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanır.

3.2.1.4. Kolon kromatografi analizi

Özütleme sonucu elde edilen bitüm ve petrol örneklerinden hidrokarbon gruplarının ayrıştırılarak toplanması ile hidrokarbon gruplarının elde edilmesini sağlamak ve GC-MS analizleri için örnek elde etmek amacıyla bu analiz kullanılmaktadır. Kolon kromatografi yöntemi üç aşamalı olarak gerçekleştirilir. Alümina-silika jel kolon ile doymuş hidrokarbonlar ve aromatikler ayrılır. Bakır kolon ile aromatikler içindeki elementer kükürt uzaklaştırılır ve Alümina kolon ile mono-aromatikler ve tri-aromatikler elde edilir.

3.2.1.5. Moleküler elek analizi

Moleküler elek, geniş gözenekli bir yapıya sahip alümina silikat kristalleridir. Suyu veya başka polar molekülleri adsorblama ve bırakma özelliğine sahiptir. Elektrostatik alanda Na, Ca ve K gibi güçlü iyonik kuvvetlerden oluşur. $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a yakın bir yüzey alanında nem ve diğer akışkanları adsorblayabilir. Akışkan polar bir bileşik olsa bile, çok küçük konsantrasyonlarda adsorblanabilir. Moleküler elek bu sebepten birçok gazı/sıvıyı ppm seviyelerine kadar saflaştırabilir. Bu analiz için Merc 1-

05710 marka 0,5 nm gözenek yapısına sahip moleküler elek kullanılır. Elde edilen doymuş hidrokarbonlar moleküler elek içine konularak dallanmış ve halkalı alkanlar elde edilir. Böylece GC-MS analizleri için örnekler hazır hale getirilmiş olur.

3.2.1.6. Gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) analizi

Bu yöntemin kullanılmasındaki amaç petrol-petrol, petrol-kaynak kaya korelasyon çalışmaları için biyomarkerları tanımlamaktır. Biyomarkerların moleküler kompozisyonları kolay kolay dış etmenlerden etkilenmezler ve yapılarını korurlar. Bu nedenle GC-MS sonucu elde edilen veriler kaynak kayanın depolanma ortamı, litolojisi, jeolojik yası, olgunluğu ve biyolojik bozunma derecesi ile ilgili değerlendirmelerin yapılmasında kullanılır. Analiz yöntemi, doymuş hidrokarbon bileşenleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. GC-MS analizi için Agilent 5975C dört uçlu (quadropole) kütle spektrometre cihazı kullanılmaktadır ve bu cihaz 7890A gaz kromatografi ve 7683B otomatik sıvı numune alıcı ile birleşik kullanılmaktadır. Cihazın kalibrasyonu Norveç Petrol Standardı kullanılarak yapılmaktadır. GC-MS cihazı gaz kromatografi ile kütle spektrometre cihazlarının bir arayüz ile bağlanması şeklinde dizayn edilmiştir. Gaz kromatografi; enjeksiyon, fırın ve GC kolon olarak üç bölümden oluşmaktadır, kütle spektrometre ise kendi içinde iyon kaynağı, filtre ve detektör olarak üç bölümden oluşmaktadır. Hazırlanan örnekler bir enjektör ile GC kolon bölümüne verilir ve burada kapiler kolon içerisinde bileşenlerine ayrılır. Ayrılan bileşenler kolon içinde helyum gazı ile taşınarak kütle spektrometrenin iyon oluşturma bölümüne gelir ve bir filaman üzerine uygulanan akım sonucu oluşan elektron demeti ile bombardıman olurlar. Elektronlar kolondan gelen moleküllere çarparak iyonlar oluşmasına neden olurlar. Oluşan iyonlar daha önceden bilgisayara verilen bir komutla seçilebilmektedir. İyon kaynağında iyonlaşma olduktan sonra iyonlar analizör bölümüne girerler. Analizör iyonların kütlelerine göre ayrıldığı bölümdür. Kütlelerine göre ayrılan iyonlar “electron multiplier” tarafından sayılarak, bilgiler bilgisayara sinyaller halinde ulaşır ve toplam iyon kromatogramlar elde edilir. Kromatogramdan istenilen iyon kromatogramlar tek tek de elde edilebilir. Bu kromatogramlardaki piklerin her biri bir molekülü temsil etmektedir. Yapılacak olan çalışmaya göre kömür örneklerinden elde edilen bitümler, terpanlar (m/z 191 kütleli iyonlar), steranlar (m/z 217 kütleli iyonlar), mono-aromatikler (m/z 253 kütleli iyonlar) ve tri-aromatikler (m/z 231 kütleli iyonlar) için analiz edilmektedir. Bu çalışmada steran ve terpanlar değerlendirilmiştir.

3.2.2. Petrografik yöntemler

3.2.2.1. Kerojen tipi tayini

Kayaçlar içindeki katı organik maddenin fiziksel ve optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılır. Organik petrografik analizler kapsamında organik madde tipi, yüzde bolluğu ve kalitesinin saptanmasına yönelik çalışılır. Alttan aydınlatmalı mikroskop tekniği ile kerojen slaytlarından kerojen tipi tayini gerçekleştirilir. Sedimanter kayaçlar içerisinde depolanan organik maddeler özşekillerine göre amorf, otsu, odunsu, kömürsü olmak üzere 4 gruba ayrılır. Amorf organik madde; denizel kökenli olan amorf organik madde, belirgin bir şekli olmayan sarı-turuncu, gri renklidir. Petrol üretme potansiyeli yüksektir. Ancak bakteri etkisiyle oluşan karasal organik maddenin petrol üretme potansiyeli çok düşüktür. Otsu organik madde; karasal kökenli

olan otsu organik madde spor-polen, kütikülden oluşur. Kimyasal yapılarında H/C oranı düşük, O/C oranı yüksektir. Petrol üretme potansiyelleri daha azdır. Odunsu organik madde; bitkilerin selüloz, lignin gibi odunsu kısımlarından oluşur. Genellikle kömür ve gaz türetme potansiyeline sahiptir. Kömürsü organik madde; biyokimyasal etki ile bozunmuş veya aşırı ısı etkisinde kalmış organik maddelerdir. Petrol ve gaz üretme potansiyelleri çok azdır (Tissot ve Welte 1984).

3.2.2.2. Spor renk indeksi (SCI)

Spor renk indeksi (SCI) analizi palinomorflarda ısı/derinlik artışına bağlı olarak ortaya çıkan renk değişim evrelerinin tanımlanmasına dayalıdır. Alttan aydınlatmalı mikroskopta, doğal renkleri açık sarı olan spor ve polenler artan sıcaklık ile turuncudan kahverengi ve siyaha kadar değişen renklerde görülerek tanımlanırlar (Çizelge 3.1). Bu sayede olgunluk parametresi olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 3.1. Spor Renk İndisi değerleri ve olgunlaşma dereceleri

SCI		Olgunlaşma Derecesi
2-3	Sarı	Olgunlaşmamış
4	Koyu sarı	Olgunlaşma başlangıcı
5	Sarı-turuncu	Olgunlaşma başlangıcı
6	Turuncu	Olgunlaşmış
6,5	Turuncu-kırmızı	Orta olgun
7	Açık kahve	İleri olgun
7,5-8	Kahve-koyu kahve	Aşırı olgun
9-10	Koyukahve-siyah	Aşırı olgun

3.2.2.3. Vitrinit yansımaya (%Ro) ölçümü

Vitrinit yansımaya değeri organik maddece zengin sedimanter kayaçların olgunlaşma düzeyini belirlemede sıklıkla kullanılan parametrelerden bir tanesidir. Elde edilen vitrinit yansımaya değerlerine karşılık gelen ısısal olgunluk evrelerine (Diyajenez, katajenez yada petrol aralığı, geç diyajenez yada ana gaz zonu, metajenez) göre de değerlendirmeler yapılmaktadır (Tissot ve Welte 1984). Ölçümü yapılacak örneklerin kurutulup öğütülerek 1mm 'lik elekten geçirilerek silindirik kalıplara polyesterle birlikte dökülerek parlatma biriketleri elde edilir. Vitrinit yansımaya analizi parlatma biriketleri üzerinde ASTM (American Society for Testing and Materials, 1994) metodlarına uygun olarak yapılmaktadır. Örnekler ölçüme hazır hale geldikten sonra üstten aydınlatmalı mikroskopta öncelikle yansımaya 0,551 olan safir standartı kullanılarak kalibrasyon yapılır. Kalibrasyon ve ölçüm işlemlerinde kırılma indisi 1,516 olan yağ immersiyonu kullanılır. Vitrinit yansımaya değeri parlatılmış bir yüzey üzerine düşürülen normal ışığın ısı/derinlik artışına bağlı olarak artan oranlarda yansımaya yüzde olarak ifade edilmesiyle belirlenmektedir. Linyit kömürlerinde yansımaya ölçümleri, genellikle hüminit maseral grubu içinde genellikle Eu-ülminit ve Eu-ülminitin az olması durumunda da tekstoülminit maseralleri üzerinde uygulanmaktadır. Her örnek için 50 farklı noktada rastgele vitrinit yansımaları ölçülerek ortalamaları alınır ve kömürleşme dereceleri saptanmış olur.

3.2.2.4. XRD tüm kaya ve kil analizi

Mineralojik bileşimlerin tespiti amacıyla, örneğin XRD tüm kaya kil fraksiyon çekimleri yapılır. İlk olarak örnek öğütülerek ASTM numarası 230 (0,062 mm mesh) olan elekten elenerek tüm kaya plaketi hazırlanır. XRD tüm kaya Cu X-ışın tüplü Rigaku D/Max-2200 XRD analiz cihazı ile 2-60° 2θ çekim aralığında gerçekleştirilirken, detay kil analizi 2-40° arasında yapılmıştır. XRD kil fraksiyonu çekimleri normal, glikollü ve fırınlanmış olarak gerçekleştirilmektedir. Elde edilen difraktogramlar üzerinde mineral tanımlamaları, ASTM kartları, www.webmineral.com'da verilen bilgiler ve her mineralin karakteristik pikleri ile değerlendirilir.

3.2.2.5. Majör-iz element analizi

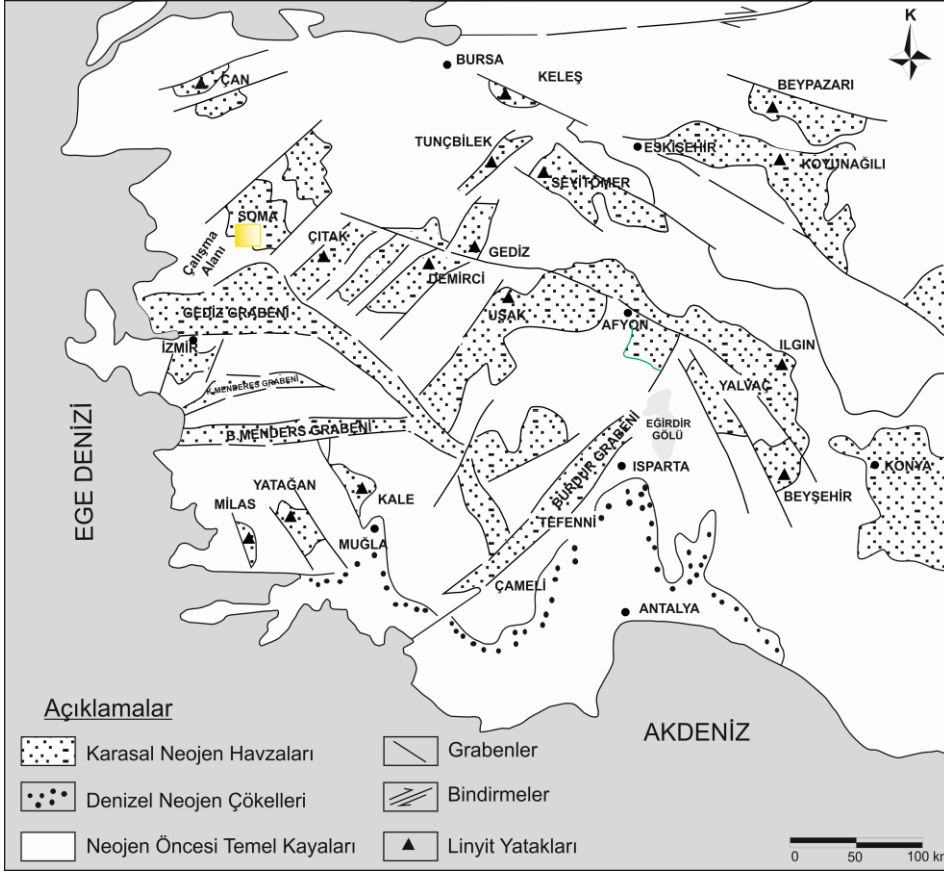
Örneklerin majör (ana) ve iz element analizleri ACME Analitik Laboratuvarında (Kanada) yapılmıştır. Majör oksitlerin (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅, MnO, Cr₂O₃) ve birkaç minör elementin (Ni ve Sc) toplam miktarları, 0,2 gr örnekte ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) yöntemi ile örneğin LiBO₂ füzyon ve seyreltilmiş nitrik asit ile işleme tabi tutulması ile belirlenmiştir. Ateş kaybı (AK) 1000 °C'de örneğin yakılmasından sonraki ağırlık farkıdır. Standart olarak SO-18/CSB kullanılmıştır. Örnek tipi: Kömür P150 olarak verilmiştir. Aynı örneklerin benzer işlemlerden geçerek ICP-MS (kütle spektroskopisi) yöntemi ile belirlenen iz ve eser elementleri; Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu'dur. Ayrıca Mo, Cu, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se, F elementleri için 0,5 gr örnek 3ml 2-2-2 HCl-HNO₃- H₂O ile 95 °C de bir saat liç edilmiş ve seyreltilmiş 10 ml ICP-MS (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi) yöntemi ile analiz edilmiştir. B elementi Na₂O₂ füzyon ile ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi) yöntemi ile belirlenmiştir. Standart olarak DS6/C3/LIB-10 kullanılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Bölgesel Jeoloji

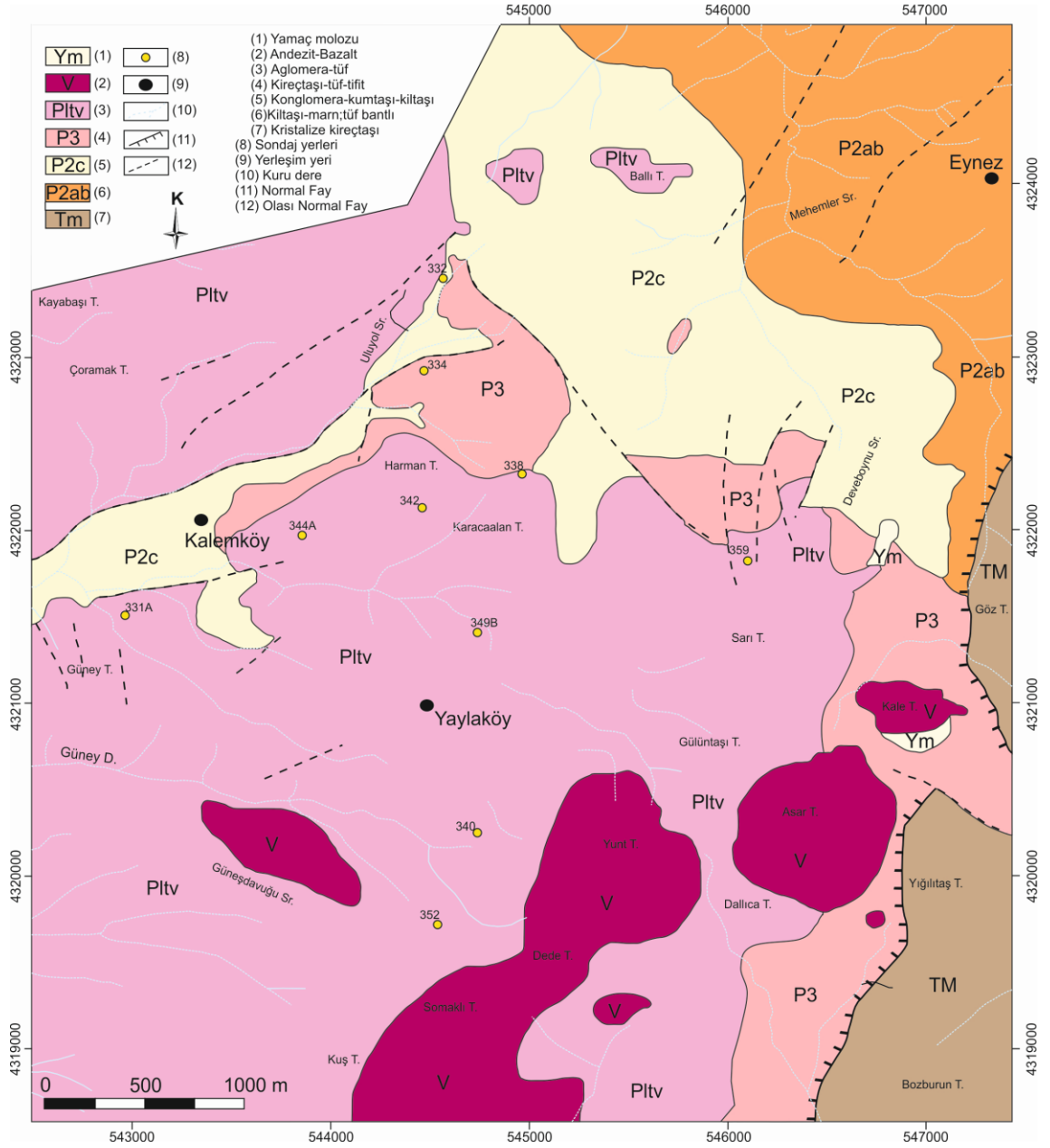
Batı Anadolu'da Torid-Anatolid bloğunu kuzeyden sınırlayan İzmir-Ankara süturu ile Bornova Filiş zonu arasında yer alan çalışma alanı günümüzde başlıca K-G ve GB-KD yönlü genişleme tektoniğinin etkisi altında bulunmaktadır. Batı Anadolu'daki genişleme rejiminin kökeni ve sebebi ile ilgili olarak birçok araştırmacı tarafından dört farklı model öne sürülmüştür. *Yay-ardı yayılma modeli*, Ege hendek sistemi/Helenik yay/Ege yayının güney-güneybatıya doğru göçü nedeniyle oluşan yay-ardı gerilmesidir (Mckenzie 1978, Le Pichon ve Angelier 1979, Jackson ve Mckenzie 1988, Kissel ve Laj 1988, Meulenkamp vd. 1988, Avigad vd. 1997). Bu modelde dalan levhanın geriye doğru hareketinin başlangıç süresi ile ilgili farklı görüşler mevcuttur. *Tektonik kaçış modeli*, Anadolu levhasının Bitlis suture zonu boyunca Arap ve Avrupa levhasının çarpışmasını takip eden Geç Serravaliyen'den itibaren kendisini sınırlayan sağ yanal Kuzey Anadolu Fayı ve sol yanal Doğu Anadolu boyunca batıya kaçmasıyla açıklanmaktadır (Dewey ve Şengör 1979, Şengör 1979, 1987, Şengör vd. 1985, Görür vd. 1995). *Orojenik çökme modeli*, Geç Paleosen Neotetis çarpışmasını izleyen kalınlaşmış kabuğun gravitayona bağlı olarak çökmesi ve Geç Oligosen-Erken Miyosendeki yayılması ve incilmesiyle açıklanmaktadır (Dewey 1988, Seyitoğlu ve Scott 1991, 1992, 1996, McClusky vd. 2000). *Epizodik (iki evreli graben oluşum) modelde* ise ilk evrede Miyosen-Erken Pliyosen'de orojenik çökme nedeniyle oluşan gerilme fazı gerçekleşmiş olup ikinci evrede Pliyo-kuvaterner'de Anadolu levhasının batıya doğru kaçışı nedeniyle oluşan K-G yönlü gerilme fazının gerçekleşmesiyle ortaya konmuştur (Koçyiğit vd. 1999, Bozkurt 2000, 2001, 2003, 2004, Westaway 2003, Yılmaz vd. 2000, Cihan vd. 2003, Purvis ve Robertson 2004, 2005, Bozkurt ve Rojay 2005).

Batı Anadolu günümüzde başlıca K-G ve KD-GB yönlü genişleme rejiminin kontrolünde gelişen D-B, KD ve KB gidişli faylar günümüzde en aktif fay sistemini meydana getirmektedir (Koçyiğit 1984, Koçyiğit vd. 2000). Batı Anadolu'daki KD ve KB yönlü havzalar Neojen öncesi zayıflık yüzeylerini sağlayan büyüme fayları tarafından sınırlandırılır ve Geç Miyosen'den itibaren egemenleşen K-G yönlü genişlemeli tektonik rejim etkisinde D-B yönlü havzalar gelişir (Kaya 1979a, 1981). Batı Anadolu'da Orta Miyosen süresince, batıdan doğuya ardalanmalı olarak gelişen KD ve KB yönlü çökme havzaları belirlenmiştir (Brinkmann 1976) (Şekil 4.1). Bu havzalarda denizel olmayan klastik ve karbonatlı tortullar çökelmiştir (Lutting ve Steffens 1976). Pliyosen ve Erken Pleistosen süresince K-G yönlü genişleme kuvvetleri Batı Anadolu'yu etkilemiş ve D-B yönlü Ege graben sistemini biçimlendirmiştir. Batı Anadolu bölgesinin GB yönündeki hareketinden dolayı KD-GB yönlü genişleme rejimi Orta Pleistosen'den günümüze kadar Batı Anadolu'yu etkilemiştir.



Şekil 4.1. Batı Anadolu çöküntü havzaları ve çalışma alanının konumu (Yağmurlu vd. 2004)

Havzanın en yaşlı birimlerini yani temelini Paleozoyik yaşlı killi, şist-grovak birimi oluşturmaktadır. Üzerine uyumsuz olarak Mesozoyik yaşlı kristalize kireçtaşları gelmiştir. İzmir çevresinde yaygın yüzlekleri bulunan İzmir-Ankara Zonu'nuna ait silisiklastik ve karbonat kayalarına dahil edilmiştir. Temel kayalar üzerine karbonatlı birimlerce baskın Erken-Orta Miyosen yaşlı Soma Formasyonu uyumsuz olarak yerleşmiştir. Üzerine açısız uyumsuz olarak volkanoklastik birimlerce baskın Geç Miyosen yaşlı Deniz Formasyonu gelmiştir. Volkanik birimler üzerine uyumsuz olarak yerleşerek örtü volkanitleri oluşturmuştur. Kömür sahasında yapılmış olan sondaj verilerine göre birimin kalınlığı sahanın G-GB'sına doğru artmaktadır. Belirli dönemlerde yaygın olarak görülen volkanik faaliyetlere bağlı olarak oluşan volkanik kayalar Geç Miyosen yaşlı aglomera-tüf ve andezit-bazalt birimleri olarak ikiye ayrılmıştır. Örtü volkanitleri olarak belirlenen birim Yunt dağı volkanitleridir. Alt kömür damarı içerisinde gözlemlendiğimiz tüf ve tüfitlerin uzak mesafelerde oluşan kısa süreli volkanik faaliyetlerin ürünü olduğu düşünülmektedir (Tan vd. 2010). Soma ve Deniz Formasyonları zaman zaman devam eden volkanik faaliyetlerden etkilenmiştir. Yamaç molozu ve alüvyondan meydana gelen Kuvaterner birimleride örtü volkaniklerinin üzerine uyumsuz olarak yerleşmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Çalışma alanı ve yakın çevresinin jeoloji haritası (Tan vd. 2010'dan değiştirilerek alınmıştır).

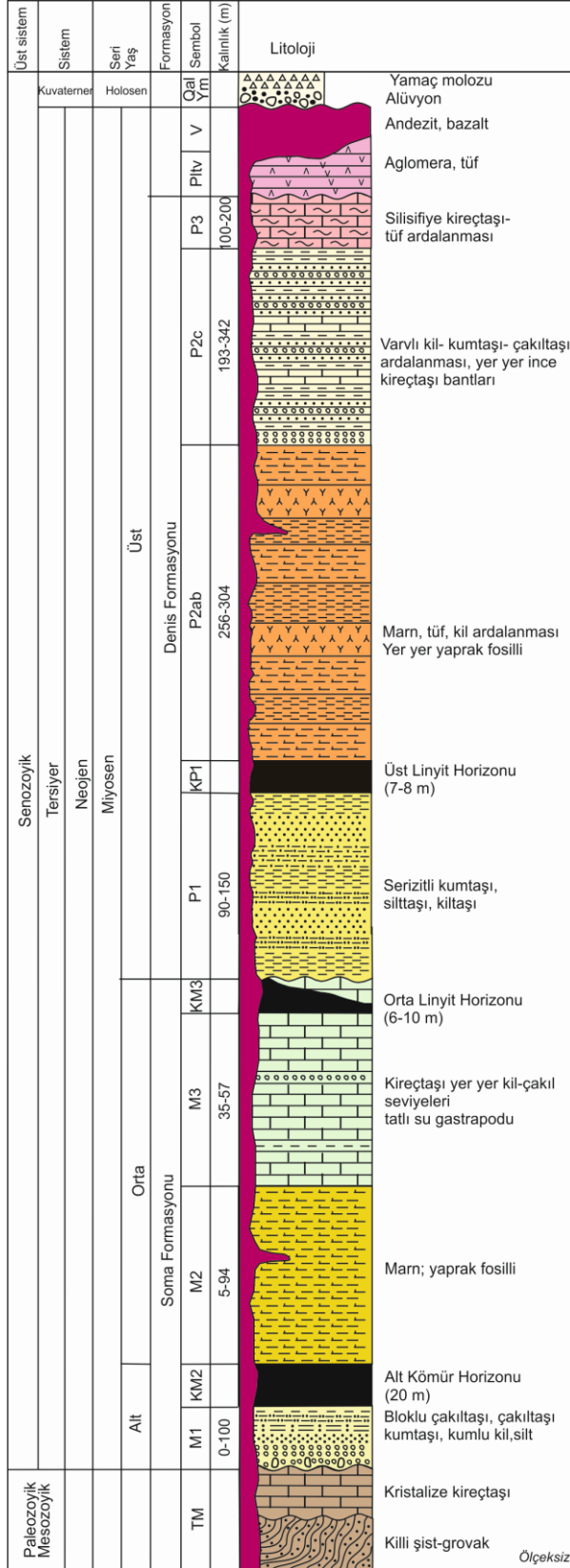
4.2. Stratigrafi

Çalışma alanında Neojen öncesi temel kayalar, Paleozoyik yaşlı şist-grovak ve Mesozoyik yaşlı kristalize kireçtaşları oluşturmaktadır. Soma havzasını dolduran Neojen istifi alttan üste doğru, Miyosen yaşlı çakıltaşı-kumtaşı-silttaşı-kiltaşı (M1), marn (M2), kireçtaşı (M3), kumtaşı-silttaşı-alacalı kil (P1), marn-kiltaşı-tüf (P2ab), konglomera-kumtaşı-kiltaşı (P2c) ve silisifiye kireçtaşı (P3) birimlerinden meydana gelmiştir. Geç Miyosen yaşlı volkanitler (Pltv) havzadaki gösel tortulları kesen en genç birimleri oluşturur (Şekil 4.3).

Miyosen yaşı çökeller içerisinde M1-M2 geçişinde (KM2), M3'ün üst seviyesinde (KM3) ve P1'in üst seviyesinde (KP1) olmak üzere üç kömür horozonu bulunmaktadır. Çalışma alanında bu kömür oluşumlarından KM2 horozonu düşey-yanal devamlılığı olan ve yüksek kalori değerine sahip bir kömürdür (Tan vd. 2010).

4.2.1. Paleozoyik birimler

Çalışma alanındaki temeli oluşturan birimler, grovak ve metamorfik şistlerden oluşur. Grimsi mavi ve kahverengimsi renklidirler. İnce taneli olup, tabakalanma göstermezler. Kısmen metamorfizmaya uğramışlardır. Yer yer üst seviyelerinde killi şistler gözlenmektedir (Tan vd. 2010). Grovaklar içinde değişik yönlü ikincil kalsit damarları yaygındır. Söz konusu birimler, çalışma sahasında mostra vermemesine rağmen TKİ ve MTA'nın yapmış olduğu temele kadar inilmiş olan sondajlarda gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Çalışma alanına ait geliştirilmiş stratigrafik kesit (Tan vd. 2010'dan değiştirilerek alınmıştır)

4.2.2. Mesozoyik birimler

Kristalize kireçtaşlarından oluşmuştur. Genellikle masif olarak gözlenmesine rağmen bazen orta-kalın tabakalanma sunarlar. Gri, açık gri-beyaz renklidirler. Çatlaklı olup, bu çatlaklar kalsit dolguludur. Grovaklar üzerine uyumsuz gelirler. Sahanın doğusunda kuzeydoğu-güneybatı doğrultusunda uzanan Yanıkkıran Tepe, Göz Tepe, Yığıltaş Tepe ve Bozburun Tepe’de mostra verirler (Tan vd. 2010) Neojen öncesi temel kayaları ile Neojen yaşlı çökel kayaları arasındaki sınırlar, çoğunlukla faylı sınırlardır (Nebert 1978). Çalışma alanında temel kayaları horst (yükselti) yapıları şeklinde görülmektedir. Birimin üstünde Miyosen istifisi bulunmaktadır. Miyosen istifinin tabanını oluşturan Soma Formasyonu bu birim üzerine uyumsuz olarak gelmektedir.

4.2.3. Senozoyik birimler

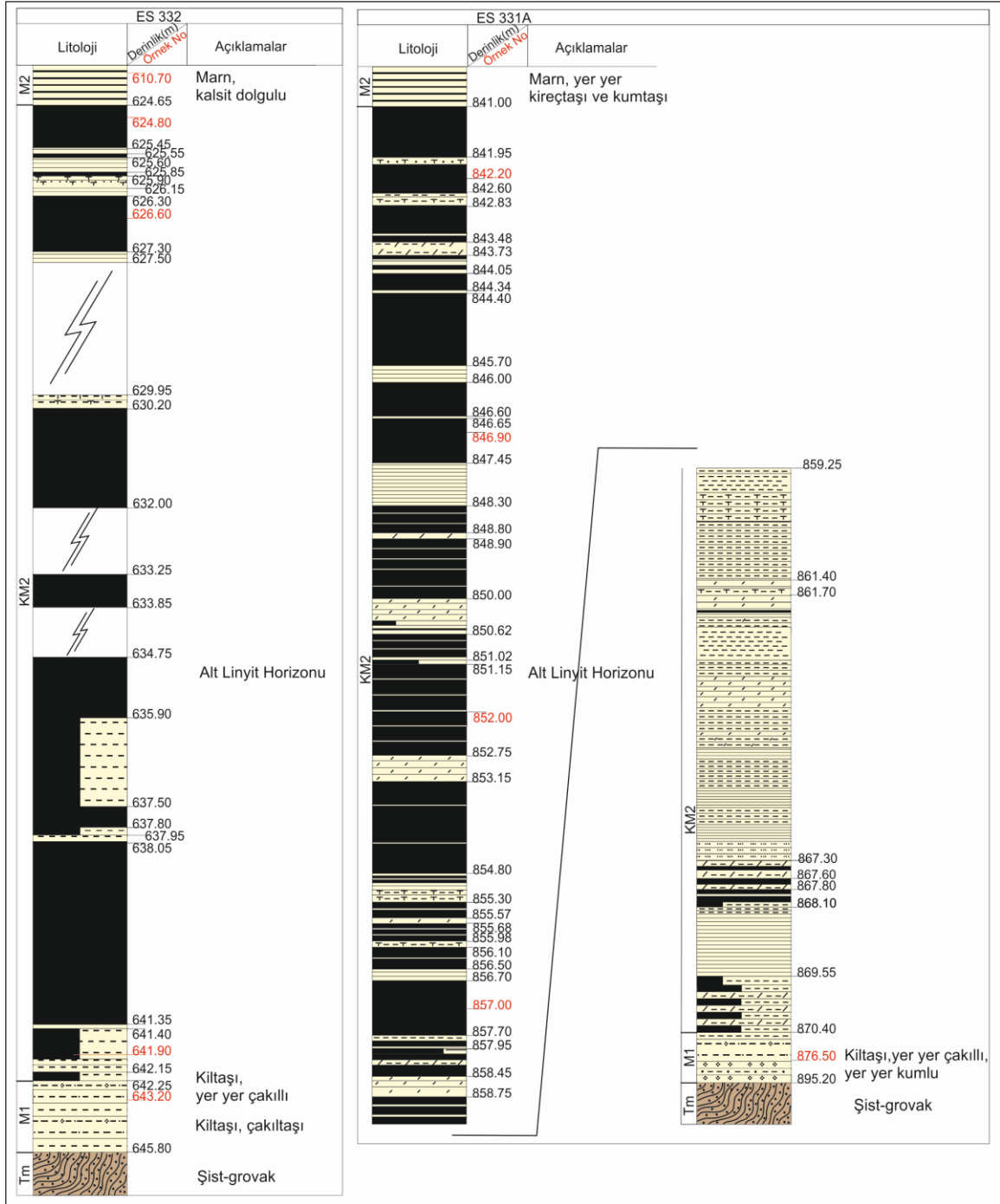
4.2.3.1. Soma Formasyonu

Soma yöresinde linyit içerikli Neojen yaşlı sedimanter çökeller Nebert (1959) tarafından ayırtlanmıştır. Bölgedeki tüm kömür amaçlı çalışmalarda bu seri adlamalarına bağlı kalınarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Nebert (1978), “Alt Seri” olarak adlandırdığı Soma Formasyonu’nu (M) litolojik özelliklerine göre beş birime ayırmış ve Miyosen olarak yaşlandırmıştır. Soma Formasyonu, Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı temel kayalar üzerine aşıl uyumsuzlukla gelmektedir. Çalışma alanında Soma Formasyonu’na ait birimler mostra vermemektedir. Soma Formasyonu tabanda çakıltaşı-kumtaşı-silttaşı-kiltaşı (M1) birimi ile başlar, tavana doğru sırasıyla Alt Kömür Damarı (KM2), Marn (M2), Kireçtaşı (M3) birimleriyle devam eder ve Orta Kömür Damarı (KM3) birimiyle son bulur. Soma Formasyonu’ nun kalınlığı yaklaşık olarak 325 metredir (Nebert 1978). Formasyonun yaşı çeşitli araştırmacılar tarafından farklı farklı belirlenmiş olup bu çalışmada Alt-Orta Miyosen olarak kullanılmıştır. Çökelim ortamını İnci (2002) yelpaze deltası, karbonat gölü ve göl kenarı karbonat düzlüğü ile birleşik (anastomosing) akarsu ortamları olarak tanımlanmıştır. Çalışma alanında yapılmış olan sondajlardan elde edilen veriler ışığında beş birim şu şekilde tanımlanmıştır.

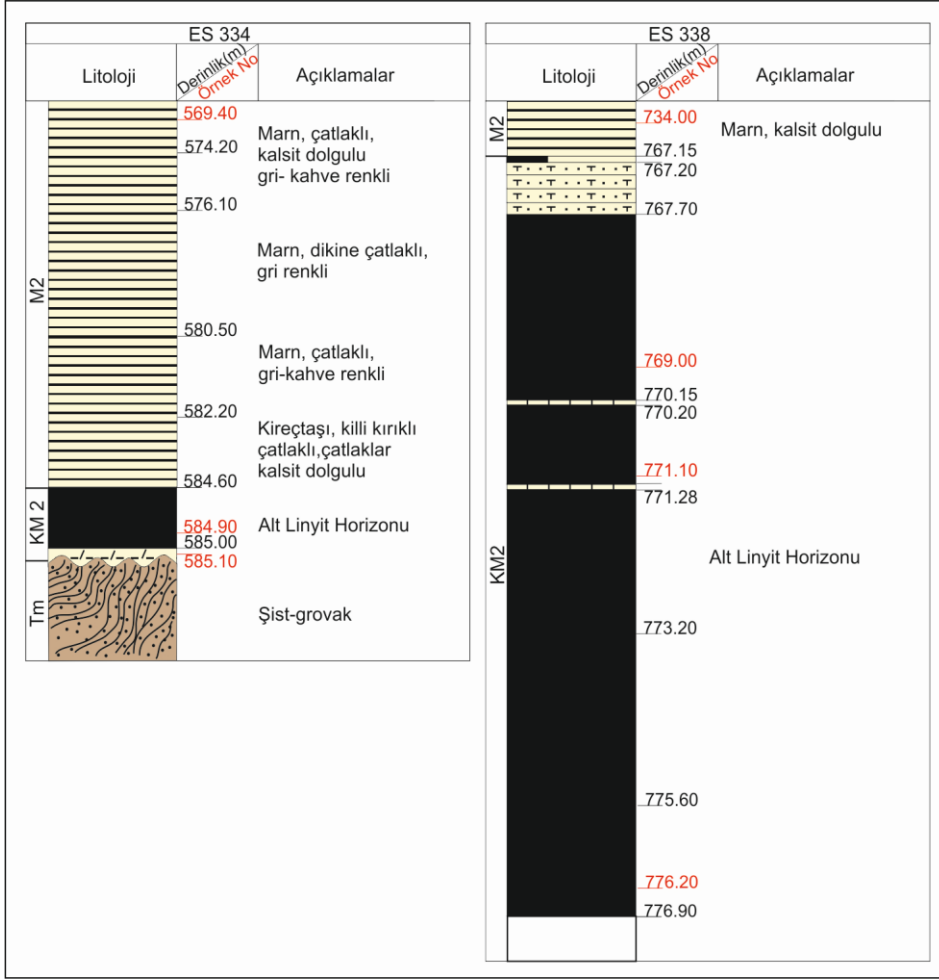
Çakıltaşı-Kumtaşı-Silttaşı-Kiltaşı (M1): Nebert (1978) tarafından bazal seri olarak adlandırılmış olan birim, Soma Formasyonu’nun temelini oluşturmaktadır. Bloklu çakıltaşı, çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı ve kiltasından meydana gelmektedir. Tabandan tavana derecelenme gösterir. Kristalize kireçtaşı, grovak ve radyolaritlerden oluşan çakıltaşları köşeli ve az yuvarlaklaşmıştır. Karasal ortamda çökelmiş alüvyal yelpaze çökelleri olup kanal dolguları şeklinde gözlenmektedir. Kumtaşları ve silttaşları ise gölsel kıyı çökellerini temsil etmektedir. Birimin kalınlığı 0-100 m arasında değişmekte olup temel üzerine uyumsuz olarak gelmektedir.

Alt Linyit Horizonu (KM2): Çakıltaşı-kumtaşı-silttaşı-kiltaşı (M1) ile Alt Linyit Horizonu (KM2) arasında net bir sınırdan söz edilememektedir. Nebert (1978) tarafından alt linyit serisi olarak adlandırılmıştır. Horizonun alt bölümlerinde kömür kalitesi düşük olup kahverengi-siyah renkli, genellikle killi ve çok killi linyit damarı yer almaktadır. Horizonun orta ve üst kısımlarında linyit damarları kalın olup sağlam, sert,

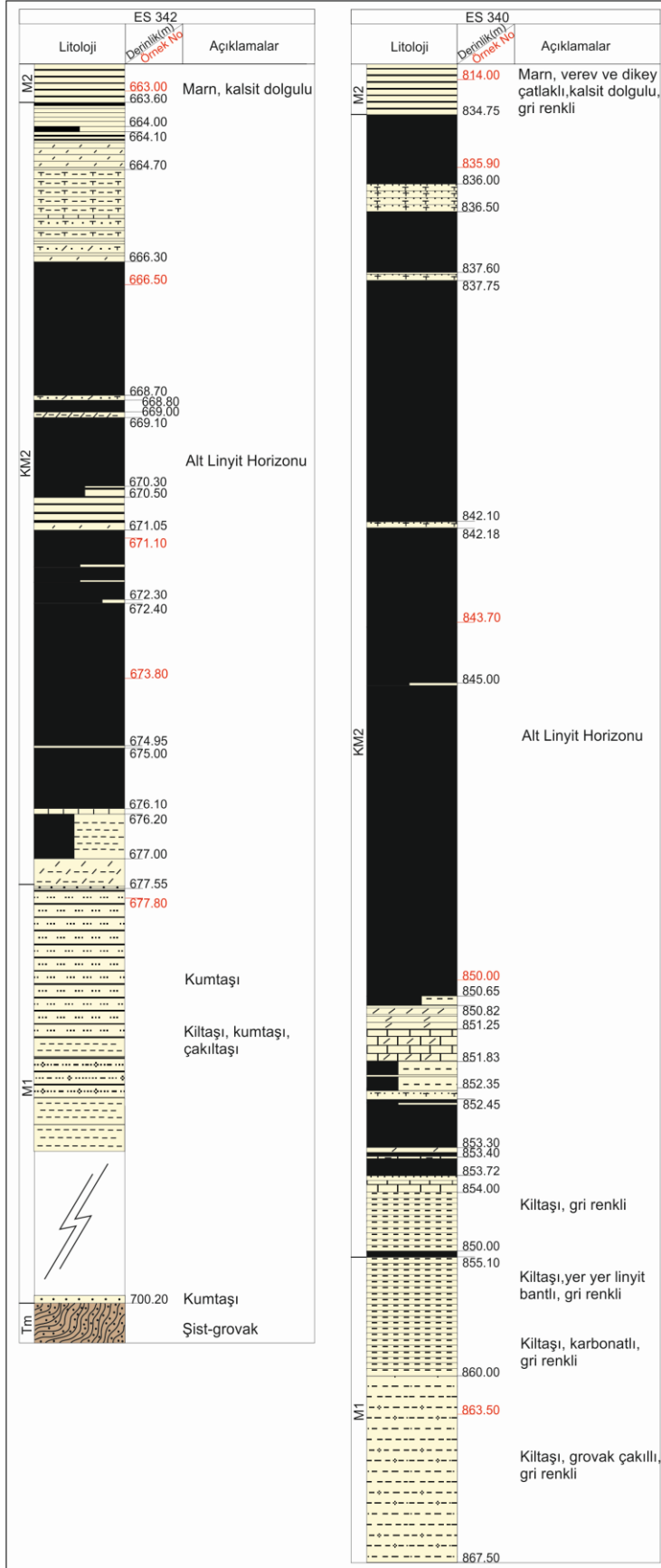
parlak ve siyah renklidir (Tan vd. 2010). Marnlar (M2) ile Alt Linyit horizonu (KM2) arasında çok net bir sınır vardır (Şekil 4.4-4.8).



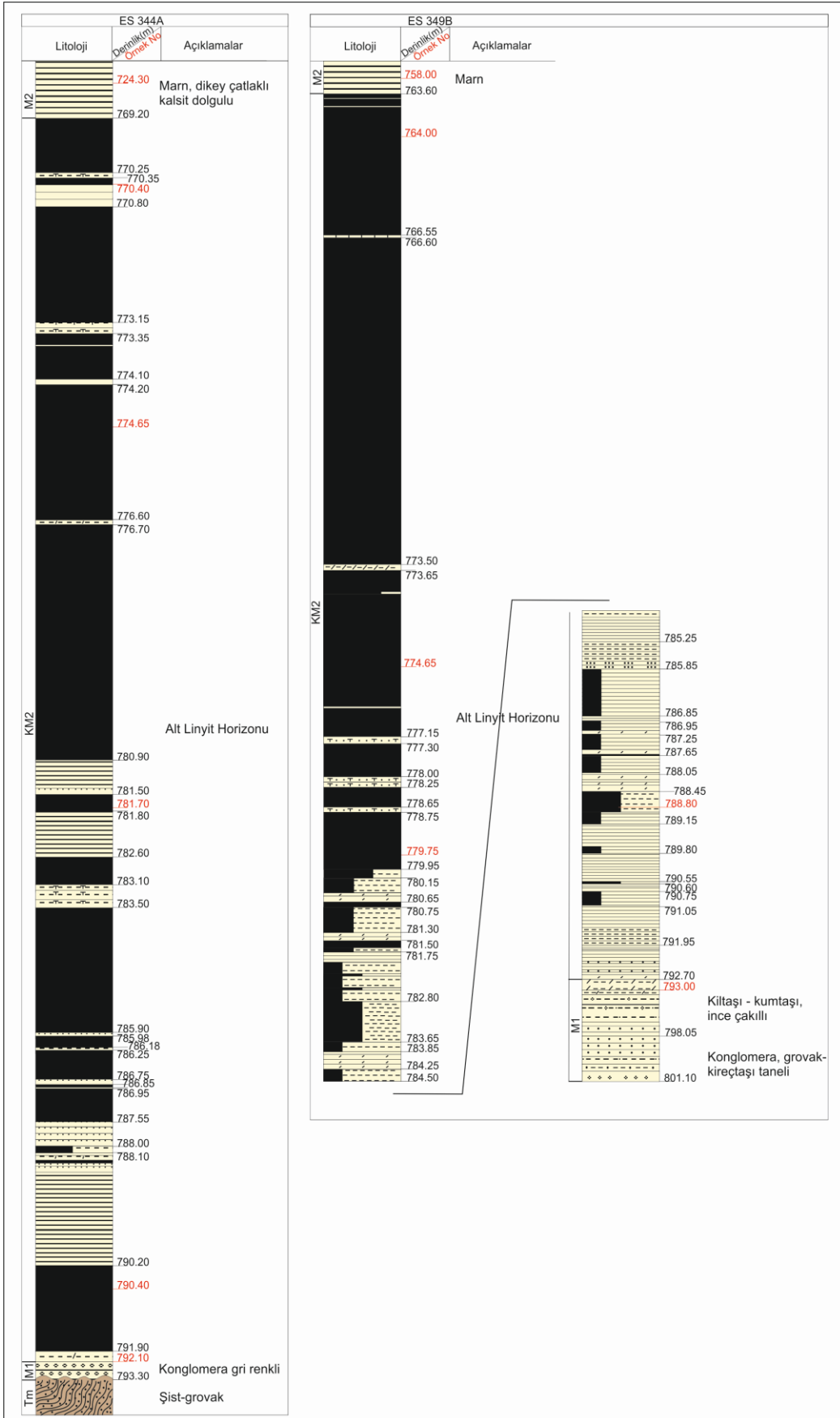
Şekil 4.4. ES332 ve ES331A no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri



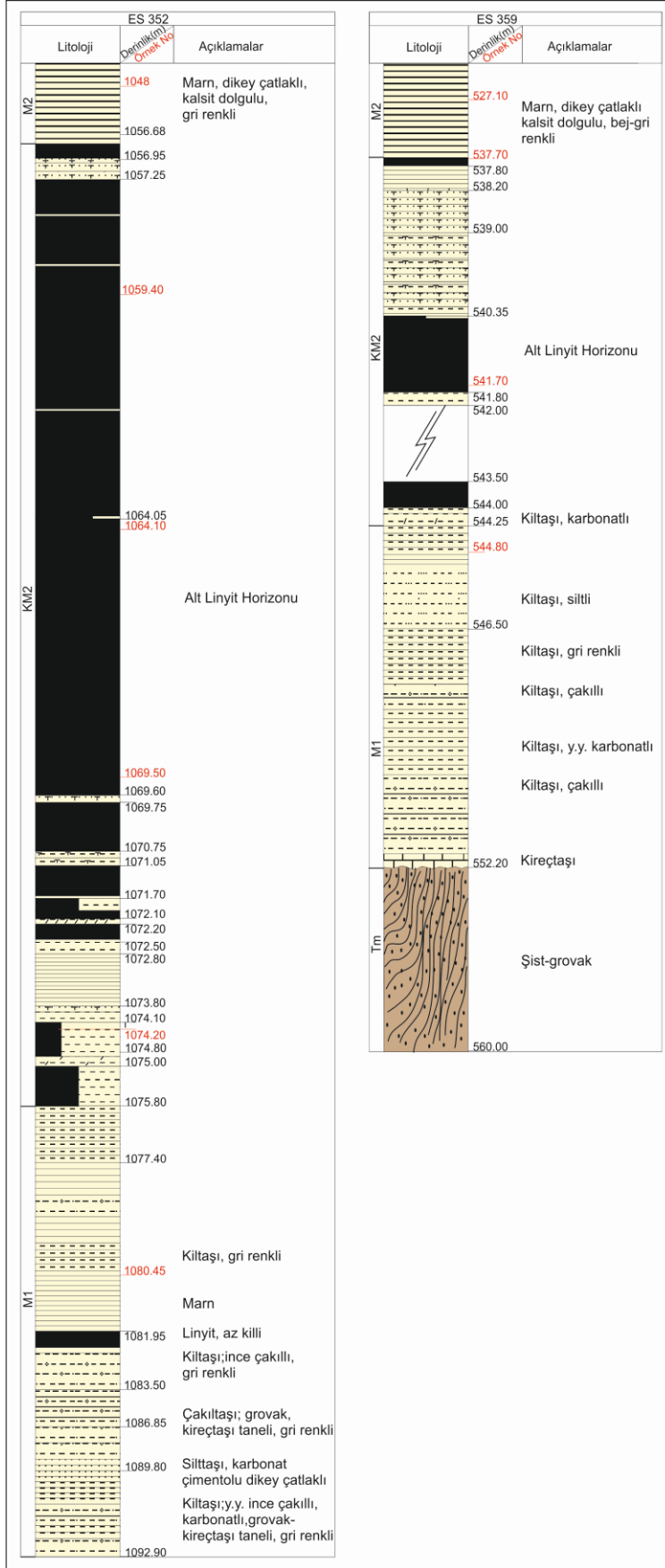
Şekil 4.5. ES334 ve ES338 no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri



Şekil 4.6. ES342 ve ES340 no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri



Şekil 4.7. ES344A ve ES349B no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri



Şekil 4.8. ES352 ve ES359 no'lu sondajların KM2 damarına ait dikme kesitleri

Alt kömür damarının kalınlığı yaklaşık 20 metredir (Nebert 1978). TKİ ve MTA tarafından gerçekleştirilmiş olan ES314 nolu sondajda Alt Linyit Horizonu (KM2) 31,70 m lik kalınlıkla en kalın horizonu oluşturmuştur. Birimin üst bölümlerinde 25-50 cm kalınlığında beyaz renkli, volkanojen bir tüf seviyesi bulunmaktadır (Nebert 1978). İnci (2002), alt kömür damarının çökeltme ortamını alüvyal fan, kısa ömürlü (geçici) göl ve orman bataklık sistemi olarak yorumlamıştır.

Marn (M2): Nebert (1978) tarafından Marn serisi (M2) olarak adlandırılmıştır. Orta-kalın tabakalı ve homojen bir yapıya sahiptir. Taze yüzeyleri gri-yeşil renkli olup, bozuştığında kül rengini alırlar. Konkoidal kırılma yüzeyleri tipiktir. Yaprak ve bitki fosillerine rastlanmaktadır. Marn serisinde üste doğru gidildikçe karbonat oranında artma olup, kireçtaşlarına geçiş kesin olarak saptanamamaktadır. Ancak geçiş zonunda lamellibrans fosillerinin görülmesi ve kireçtaşlarının hakim olmaya başlaması sınırın seçilmesine yardımcı olmaktadır. Bu geçiş birkaç metre içinde meydana gelmektedir (Nebert 1978). Yörede yapılmış olan sondajlarda marnlar içerisinde dikine çatlak sistemlerinin geliştiği gözlenmiştir. 76° ile 90° arasında değişen çatlak eğimlerinin ortalaması 81° dir. Dikine çatlak sistemi grabende açılımın devam ettiğinin bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir (Tan vd. 2010). Gelişen çatlak sistemlerinde kalsit dolguları ve pirit oluşumları gözlenmektedir. Birimin kalınlığı ortalama 100 m olarak belirlenmiştir (Nebert 1978). Sondajlarda kalınlığı 41,60-127,15 m arasında değişmektedir.

Kireçtaşı (M3): Birim Nebert (1978) tarafından kireçtaşı serisi olarak adlandırılmıştır. Sondajlarda geçilen birim genellikle az belirgin tabakalanmalı, bol çatlaklı, kırıklı ve karstik boşlukludur. Bej- süt kahve renkli olup bol miktarda planorbis fosili içerir (Nebert 1978). Yer yer kil ve çakıl seviyeleri de gözlenmektedir. Sahanın özellikle doğu kesiminde M3 (kireçtaşı) içerisinde, haki yeşil renkli kil zonu bulunmaktadır. Önceki yıllarda yapılan ES336 nolu sondajda bu seviyeden alınan kil örneklerinde yapılan analiz sonucu Al_2O_3 %26,55 olarak bulunmuştur (Tan vd. 2010). Kireçtaşı biriminin (M3) kalınlığı 50 ile 60 m arasında değişmektedir (Nebert 1978). Birimin kalınlığı yörede yapılan sondajlarda 26,20-64,50 m arasında değişmektedir. Birimin üstünde Orta kömür horizonu (KM3) bulunmaktadır. Aslında orta kömür horizonu, kireçtaşı (M3) biriminin üst bölümü içerisinde çökelmiştir (Nebert 1978). Bu durum bölgede yapılan bazı sondajlarda izlenebilmektedir. Bu sondajlarda Orta kömür damarı üzerinde de aşınmamış olduğu için kireçtaşı birimi (M3) bulunmaktadır.

Orta Linyit Horizonu (KM3): Birim Nebert (1978) tarafından orta linyit serisi (k2) olarak adlandırılmıştır. Kireçtaşlarının üst seviyelerinde veya en üstünde yer alır. Çok ender olarak kireçtaşlarının orta ve alt seviyelerinde de linyit damarlarına rastlanır. Yanal devamlılığı sınırlıdır. Bu damarlar birbirlerinden kalker, marn ya da killerle ayrılmaktadır. Bu damarlardan sadece alt damar ekonomik önem taşımaktadır. Havza genelinde KM3 kömürünün kalitesi KM2 ve KP1 kömürlerinden daha düşüktür. Yanal devamlılığı da bu iki kömür damarından daha sınırlıdır. Linyit damarları arasında birkaç santimetreden birkaç metreye kadar steril kil veya kireçtaşları ile linyit izli ve boyamalı kil seviyeleri yer alır. Bolca fosil (gastropod) kavrıklarına rastlanır. Orta kömür horizonu üzerine aşınma sonucu uyumsuz olarak Deniz Formasyonu gelmektedir. Yapılan bazı sondajlarda Orta kömür horizonunun aşınarak kaybolduğu, hiç kesilmediği ve /veya horizonun tamamı aşınmayarak kireçtaşı biriminin üst seviyelerinde izlendiği

gözlemlenmiştir (Tan vd. 2010). Birim yassılaştırılmış çok miktarda planorbis fosili içermektedir (Nebert 1978). İnci (2002), Orta kömür horizonun çökeltme ortamını sığ karbonat çamurlarının çökeldiği göl ve ufak göller içeren birleşik (anastomosing) nehir sistemi ve çoğunlukla az kurumuş orman bataklıkları olarak tanımlamıştır.

4.2.3.2. Deniz Formasyonu

Nebert “Üst Seri” olarak da adlandırdığı Deniz Formasyonu’nu (P) litolojik özelliklerini baz alarak beş formasyon serisine ayırmış ve makrofosil, ostrakod ve polen tayinlerinin sonuçlarına göre Alt Pliyosen olarak yaşlandırmıştır. Deniz Formasyonunu, Dumanlıdağ Grubu volkanitleri uyumsuz olarak üzerlemektedir. Volkanitlerden yapılan radyometrik yaş tayinlerinde Ejima (1987) 14.1 ± 0.7 MY ve 14.6 ± 1.6 MY; Ercan vd. (1997) 17 ± 0.3 MY sonuçlarına ulaşmışlardır. Bu çalışmada Nebert’in formasyon adlamalarına sadık kalınmış ancak formasyonun yaşı Üst Miyosen olarak kabul edilmiştir. Soma Formasyonu ile Deniz Formasyonu arasında aşınma sonucu oluşmuş bir uyumsuzluk vardır. Deniz Formasyonu, tabanda Kumtaşı-Silttaşı-Alacalı Kil (P1) birimi ile başlar, tavana doğru sırasıyla Üst Kömür Horizonu (KP1), Marn-Kiltaşı-Tüf (P2ab), Konglomera-Kumtaşı-Kiltaşı (P2c) ve Silisifiye Kireçtaşı-Tüf (P3) birimleriyle son bulur. Ayrıca formasyon, alüvyal yelpaze, malzemeleri volkano klastik olan, silisli kırıntıların çökeldiği göl ve bataklık ortamlarını içeren akarsu sisteminde çökelmiştir (İnci 2002).

Kumtaşı-Silttaşı-Alacalı Kil (P1): Birim Nebert (1978) tarafından kum-kil serisi (P1) olarak adlandırılmış olup, tabanda kumların egemen olduğunu veya ince çakıl seviyelerinin yer aldığını, üstlere doğru ise mavi-gri renkte mikaca zengin bir kumlu kil seviyesini bulunduğunu belirtmiştir. Tan vd. (2010), ise gevşek çimentolu kumtaşı ve silttaşları ile başlayan birimin, üste doğru alacalı killer ve gri-yeşil renkli serizitli kumtaşı-kiltaşı şeklinde devam etmekte olduğunu söylemişlerdir. Birim sondajlarda kiltaşı, alacalı kiltaşı, silttaşı, kumtaşı, tüfitik kumtaşı seviyeli, tüfitik malzemeli, bol serizitli kiltaşı, serizitli siltli kiltaşı, kil, serizitli kil, karbonatlı kilttaşları, marn seviyeli olarak gözlenmektedir. Birimin kalınlığı ortalama 150 m’dir (Nebert 1978). ES341 nolu sondajda 29,70 m, ES344A nolu sondajda ise 112 m kesilmiştir. Birimin üstünde, Üst Kömür Damarı (KP1) bulunmaktadır. Soma Formasyonu ile Deniz Formasyonu arasında aşınmadan kaynaklanan bir uyumsuzluk olduğu için, P1 birimi bazen M3 birimi üzerine, bazen de KM3 kömürü üzerine uyumsuz olarak gelmektedir (Nebert 1978). Stratigrafik konumuna göre birimin yaşı Geç Miyosen’dir (İnci 2002). Bu çalışmada da Üst Miyosen olarak kabul edilmiştir. İnci (2002), birimi alüvyal göl çökellerinin hakim olduğu flüvyal kanal ve taşkın ovası çökelleri olarak adlandırmıştır.

Üst Linyit Horizonu (KP1): Nebert (1978)’e göre Üst Linyit Serisi (k3) olarak adlandırılmıştır. P1 birimlerinin en üstünde Marn-Kiltaşı-Tüf (P2ab) geçişinde yer alır. Üst kömür horizonu kömürlü kısmın artması sonucu P1 biriminden gelişmiştir. Kömür kalitesi Eynez sektöründe Orta Linyit Horizonundan (KM3) daha iyidir. Linyit damarları linyit laminalı-linyit izli veya steril kil ara tabakaları ile ardalanmalar gösterir (Tan vd. 2010). Saha genelinde yanıl devamlılık göstermezler. Sondajlarda kömür damarı fosilli ve killi kömür şeklinde gözlenmektedir. Bu kömür damarının kesilmediği sondajlarda bulunmaktadır. İnci (2002) yaptığı çalışmada Üst kömür horizonun çökeltme ortamını, hızlı olarak gömülmüş ve volkanoklastik yelpaze çökelleri tarafından

aşındırılmış örgülü nehir sistemi ve karbonatça hakim geniş alanlar kaplayan sığ göl çökelleri ile sonuçlanmış flüviyal kanal, taşkın ovası ve allokton turba bataklığı olarak adlandırmıştır.

Marn-Kiltaşı-Tüf (P2ab): P1 üzerine uyumlu ve belirgin sınırlı olarak gelir. Marnlar ile başlayıp üste doğru kiltaşı-marn ardalanması şeklinde devam eder. Orta-kalın tabakalı olan marnlar yer yer yaprak fosili içerebilirler. Gri-bej renkli, orta sertliktedirler (Tan vd. 2010). Birimin alt kesimlerinde açık renkli marnlar mevcut olup, bunlar orta kesimlerde açık renkli marn ile tüf-tüfitler ile ardalanmalı oluşurlar. Üst kesimlerinde ise andezitik karaktere sahip piroklastik özellik gösteren cam tüf-tüfitler egemendir (Nebert 1978). Killer gri-koyu gri renklidir. Tüfler ince bantlar halinde marn ve kiltaşı tabakaları arasında gözlenmektedir. Renkleri beyazdan koyu griye kadar değişim göstermektedir. Yapılan sondajlarda da birim içerisinde tüf bantları, tüfitik kumtaşı seviyeleri, tüf bantlı marn seviyeleri, kiltaşı tüf ardalanmalı seviyeler ve tüfitik kiltaşı seviyeleri gözlenmektedir. Birimin kalınlığı yaklaşık 300 m'dir (Nebert 1978). Sondajlarda kesilen kalınlığı ise 129,40-431,40 m arasında değişmektedir. Nebert (1959, 1978), P2 birimini önce a: marn, b: ekseriyetle tüf ve c: çakıllı seviye olarak üç'e ayırmış; daha sonra ise Tüf-marn Serisi (P2) olarak adlandırmıştır. Tan vd. (2010) ise P2 biriminin marn ve tüflü seviyelerini P2ab, çakıllı seviyelerini P2c olarak ayrı tanımlamışlardır. Birim keskin sınırlı olarak Üst Kömür Damarı (KP1) üzerinde yer almaktadır (Nebert 1978). Yapılan bazı sondajlarda KP1 kömür damarı olmadığı için, P2ab birimi P1 birimi üzerine uyumlu ve belirgin sınırlı olarak da gelebilmektedir (Tan vd. 2010). İnci (2002), yaptığı çalışmada birimin çökeltme ortamını, kömür alanının daha kuzeyinde gerçekleşen patlamalı volkanizma ile eş yaşlı olarak gelişmiş volkanoklastik yelpaze çökelleri olarak adlandırmıştır.

Konglomera-Kumtaşı-Kiltaşı (P2c): Nebert (1978) tarafından adlandırılan P2 biriminin çakıllı üst seviyerini temsil etmektedir. P2ab üzerine uyumlu gelmektedir. Varv görümlü kil, kumtaşı ve çakıltası ardışığı şeklindedir. Konglomeralar kötü boylanmalı, iri-orta taneli, gevşek tutturulmuş, yer yer düzensiz tabakalanmalı ve bej-kahverengi-gri renklidir. Killer gri-yeşil, gri-bej renklidir. Yer yer bej, kirli beyaz renkli ince kireçtaşı bantları da gözlenmektedir. Konglomeralar oldukça gevşek tutturulmuş, kötü boylanmalıdır ve içerdiği çakıllar yuvarlaklaşmıştır (Tan vd. 2010). Sondajlarda birim kiltaşı, çakıltası, kumtaşı, tüf bantlı, tüfitik kumtaşı bantlı, kil, kireçtaşı seviyeli, kumlu-siltli kil, marn-tüf seviyeli, kumtaşı-kıraçtaşı ardalanması şeklinde kesilmiştir. İncelediğimiz sondajlarda kesilen birimin kalınlığı 157-381 m arasında değişmektedir. Konglomera-Kumtaşı-Kiltaşı birimi altında bulunan Marn-Kiltaşı-Tüf birimi üzerine uyumlu gelmektedir. Silisifiye Kireçtaşı-Tüf birimi de Konglomera-Kumtaşı-Kiltaşı biriminin üzerine uyumlu olarak gelmektedir (Tan vd. 2010). İnci (2002) yaptığı çalışmada birimin çökeltme ortamını, kömür alanının daha kuzeyinde gerçekleşen patlamalı volkanizma ile eş yaşlı olarak gelişen volkanoklastik yelpaze ve alüvyal düzlük olarak yorumlamıştır.

Silisifiye Kireçtaşı-Tüf (P3): Nebert (1978) tarafından ince çakıllı (silisli) kalker Serisi (P3) olarak adlandırılmıştır. P2c birimleri üzerine uyumlu olarak gelir. Beyazımsı bej renkli silisifiye kireçtaşı, beyaz-kirli beyaz renkli tüf ardışığı şeklinde devam eder. Kireçtaşları sert, ince-orta ve belirgin tabakalanmalıdır (Tan vd. 2010). Tüfler gevşek yapıdadır. P2ab birimi ile bu birim içerisinde bulunan çakıllar volkanik faaliyetlerle

ilişkilendirilmiştir (Nebert 1978). Birim sondajlarda bej renkli kireçtaşı, tuf bantlı kireçtaşı, kireçtaşı-tuf ardalanmalı, tüfitik kil seviyeli ve tuf seviyeli olarak gözlenmektedir. Ayrıca birimin kesilmediği sondajlarda bulunmaktadır. Kalınlığı yaklaşık 200-300 m olarak verilmiştir (Nebert 1978). Kalınlığı morfolojik yapıya bağlı olarak değişkenlik göstermekte olup, ES342 sondajında 26 m kalınlıkta kesilmiştir (Tan vd. 2010). Üzerine uyumsuz olarak volkanik birimler (P3) gelmiştir. Birim içerisindeki fosillere göre yaşının Pliyosen olabileceği belirtilmiştir (Nebert 1978). Bu çalışmada ise Üst Miyosen olarak kabul edilmiştir. P3 birimi görsel ortamda çökelmiş karbonat göl çökelleri olarak adlandırılmıştır (İnci 2002).

4.2.3.3. Örtü Volkanitler

Silisifiye kireçtaşı-tuf birimlerinin üzerine uyumsuz olarak Üst Miyosen yaşlı örtü volkanitler gelmektedir. Arazide çok geniş bir yayılım gösteren örtü volkanitler aglomera-tuf-andezit-bazaltlardan oluşmaktadır. Andezit ve bazaltlar silisifiye kireçtaşı tüflerin arasında çoğunlukla dayklar şeklinde gözlenmektedir. Bölgede yapılan sondajlar incelendiğinde örtü volkanitleri' nin kalınlığı çalışma alanının güney-güneybatısına doğru artmaktadır (Tan vd. 2010). Yamaç Molozu (Ym) ve Alüvyon (Qal)' dan oluşan Kuvaterner istifi de Örtü Volkanitleri' nin üzerine uyumsuz bir şekilde gelmektedir.

Aglomera-Tüf (Pltv): Nebert (1978) tarafından Aglomera-Tüf birimi, Deniz Formasyonu içerisinde ayrı bir litostratigrafik birim olarak belirtilmiş ve Tüf-aglomera Serisi (P4) olarak adlandırılmıştır. Bölgede geniş yayılımlar göstermektedir. Bu çalışmada birim için Aglomera Tüf (Pltv) ismi kullanılmıştır (Tan vd. 2010). Nebert (1978) birimin tüfler ve aglomeralardan oluştuğunu, aglomera çakıllarının büyük boyutlara ulaştığını ve bunların çalışma alanının güneyinde ortaya çıkan andezit kütleleri kökenli olduğunu söylemektedir. Daha çok riyodasitik, dasitik, trakiandezitik ve andezitiktirler. Gri, sarı-beyaz renklerde olup yer yer kaolinize olmuşlardır. Üste doğru çakıl oranı artarak aglomeralara geçer (Tan vd. 2010). Bu birim sondajlarda gri-yeşil renkli aglomera-tüf, kahverengi aglomera, tuf çimentolu aglomera, yeşil-kırmızı-beyaz renkli tuf seviyeli aglomera, bordo renkli aglomera ve beyaz renkli tuf şeklinde gözlenmektedir. Birimin alt seviyelerinde gözlenen katmanlanmalar ilk tuf ürünlerinin göl veya akarsular içerisinde depolandığına işaret eder. Tan vd. (2010), birimin alt seviyelerinde gözledikleri katmanlanmaları, ilk tuf seviyelerinin göller içerisinde depolandıkları şeklinde yorumlamışlardır.

Andezit-Bazalt (V): Birim andezitik aglomera, andezit, bazalt ve tüflerden oluşmaktadır. Genelde sıkı çimentolu aglomera olarak gözlenir. Oldukça iri ve köşeli olan materyaller andezit ve bazalttan oluşmaktadır. Sondajlarda birim gri, kırmızı kahve renkli andezit, gri-pembemsi gri renkli andezit ve bordo renkli andezit şeklinde gözlenmektedir.

4.2.4. Kuvaterner

Yamaç Molozu (Ym): Nebert (1978) yaptığı çalışmada Holosen oluşuklarının genç alüvyonlar ve yamaç molozu halinde ortaya çıktıklarını söylemektedir. Tan vd. (2010), oldukça dik morfoloji oluşturan örtü volkanitlerinin eteklerinde döküntü ve yer

yer ince örtü halinde, çok az bir alanı kaplayan yamaç molozunun varlığını gözlemlemiştir.

Alüvyon (Qal): Akarsu yataklarının su basma sınırları içinde kalan blok, çakıl, kum, kil ve siltten oluşmuş çökeller alüvyon olarak ayırtlanmıştır. Çalışma sahasında mostra vermemektedir.

4.3. Yapısal Jeoloji

Çalışma alanı Alp orojenezinin etkisinde kalarak bugünkü yapısal konumunu almıştır. Miyosen öncesi büyüme fayları, temel kayaçların yaklaşık D-B yönlü gerilme kuvvetlerine bağlı olarak KD-GB yönlü grabenler şeklinde çökmesini sağlamıştır. Böylece grabenler linyit oluşumlarını da içeren Neojen çökelleri için gerekli çökelim ortamını oluşturmuştur (Tan vd. 2010). Geç Miyosen döneminde genişleme rejiminin etkisiyle bu hatlarda volkanik faaliyet gözlenmiştir. Linyitli Miyosen birimleri üzerine Pliyo-Kuvaterner grabenleri gelişmiştir. Bu yoğun tektonizmalara bağlı olarak çalışma alanında oluşan grabenler D-B gidişli Bakırçay ve Soma Grabenleri ve K-G gidişli Kırkağaç Grabeni'dir. Miyosen ve daha genç yaşlı olan birimler çökeltme sırasında/sonrasında devam eden sıkışma rejiminden etkilenerek kıvrılmış, kırılmış/faylanmış. Deniz Formasyonu'nda çökeltme ile yaşıt çok sayıda kıvrımların varlığı havza kenarlarının duraysız olduğunun kanıtı olarak gösterilmiştir. Genel olarak fayların çoğu yüksek eğimli ve yanal atım bileşenli verev atımlı normal faylardır (İnci vd. 2003). Çalışmanın ana birimini oluşturan alt linyit horizonunda eğimler 7°-18° arasında değişmektedir. Tektonik hatta yakın olan kısımlarda ise eğim 21°-28° eğim gözlenmektedir (Tan vd. 2010). Havzanın G/GB'sına doğru birimlerin eğimleri artmaktadır. Tabaka eğimleri genelde tavandan tabana doğru azalmakta olup güney-güneybatıya 2° ile 30° dalımlıdır (Tan vd. 2010).

4.4. Organik Jeokimyasal-Petrografik Özellikleri

4.4.1. Rock-Eval Analizi

Herhangi bir çökeltme ortamında kaynak kayanın oluşabilmesi için, sedimanlarla birlikte çökelen organik maddenin ekonomik anlamda potansiyel oluşturabilecek miktar, tip ve olgunlukta olması gerekmektedir. Bu nedenle çalışma alanında ilgili üç parametreyi saptayabilmek için Rock-Eval piroliz analizi gerçekleştirilmiştir. Eynz-Yaylaköy-Kalemköy (Soma) Neojen birimlerinden KM2 damarını temsilen seçilen 30 adet örnek üzerinde analizler yapılarak TOC, S₁, S₂, S₃, Tmax, HI, OI, PI, PY ve S₂/S₃ değerleri belirlenmiştir. Örneklerin Rock-Eval piroliz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez (Soma) Neojen birimleri kömür örneklerinin Toplam Organik Karbon (TOC) ve Rock-Eval piroliz analiz sonuçları

Kuyu No	metre	TOC	S1	S2	S3	Tmax	HI	OI	PI	S2/S3	PY	RC (%)	OF
ES332	624.80	32,51	0,64	21,79	9,26	421	67	28	0,03	2	22,43	29,68	CD
	626.40	63,16	1,2	83,29	16,81	427	132	27	0,01	4	84,49	54,62	C
	641.90	38,87	0,98	47,49	9,78	416	122	25	0,02	4	48,47	33,93	CD
ES334	584.90	32,97	1,08	50,3	8,71	422	153	26	0,02	5	51,38	27,8	C
ES338	769.00	50,05	1,6	75,07	10,25	425	150	20	0,02	7	76,67	42,6	C
	771.10	65,21	1,18	108,17	10,48	416	166	16	0,01	10	109,35	54,79	C
	776.20	39,36	1	56,64	8,03	429	144	20	0,02	7	57,64	33,74	C
ES331A	842.20	66,98	0,24	44,88	15,18	429	67	23	0,01	2	45,12	61,77	CD
	852.00	66,62	0,89	57,35	12,28	416	84	18	0,02	4	58,24	62,44	CD
	846.90	67,42	1,19	109,53	10,79	412	162	16	0,01	10	110,72	57,07	C
	857.00	64,23	2,5	86,66	10,36	403	135	16	0,03	8	89,16	55,71	C
ES342	666.50	65,69	0,81	77,85	15,88	415	119	24	0,01	4	78,66	57,62	CD
	671.10	70,23	7,78	160,51	7,67	389	229	11	0,05	20	168,29	55,17	C
	673.80	67,16	1,04	63,85	17,7	422	95	26	0,02	3	64,89	60,12	CD
ES340	835.90	69,69	0,92	48,18	19,61	425	69	28	0,02	2	49,1	63,71	CD
	843.70	52,62	1,31	45,48	14,59	430	86	28	0,03	3	46,79	47,32	CD
	850.00	58,52	0,98	51,81	12,17	417	89	21	0,02	4	52,79	52,74	CD
ES344A	770.40	28,45	1,68	33,35	6,49	419	117	23	0,05	5	35,03	24,85	CD
	774.65	71,02	0,99	69,54	13,79	422	98	19	0,01	5	70,53	63,66	CD
	781.70	64,71	1,76	108,94	9,5	414	168	15	0,02	11	110,7	54,45	C
	790.40	44,36	1,04	109,12	6,43	413	246	14	0,01	16	110,16	34,55	C
ES349B	764.00	58,61	1,2	90,42	6,56	419	154	11	0,01	13	91,62	49,94	C
	774.65	62,92	0,69	60,46	11,14	421	96	18	0,01	5	61,15	56,56	CD
	779.75	43,61	0,73	43,05	9,7	429	99	22	0,02	4	43,78	38,99	CD
	788.80	29,74	0,93	54,6	6,36	428	184	21	0,02	8	55,53	24,52	C
ES352	1059.40	64,12	1,02	77,86	10,04	423	121	16	0,01	7	78,88	56,36	CD
	1064.10	73,38	1,12	87,2	11,45	417	119	16	0,01	7	88,32	64,66	CD
	1069.50	72,66	2,52	113,53	8,14	396	156	11	0,02	13	116,05	61,86	C
	1074.20	66,67	0,99	67,85	8,77	415	102	13	0,01	7	68,84	59,71	CD
ES359	541.70	46,92	0,9	67,17	12,06	405	143	26	0,01	5	68,07	40,24	C

TOC; Toplam Organik Karbon (ağırlıkça %), S₁; mgHC/g kaya, S₂; mgHC/g kaya, S₃; mg CO₂/g kaya, T_{max}; °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, OF; Organik Fasiyes (Jones 1987).

4.4.1.1. Organik madde miktarı

Toplam organik madde miktarı, kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonlara ve kerojene ilişkin organik karbonun toplamına eşittir (Tissot ve Welte 1984, Barker 1986, Jarvie 1991). Kaynak kayaların ekonomik miktarda hidrokarbon

türetebilmeleri için belirli miktarda organik madde içermeleri gerekmektedir. Kaynak kaya içerisindeki organik madde miktarı; birincil biyolojik üretkenlik, fizikokimyasal koşullar, tane boyu, sedimentasyon hızı ve kaya cinsine bağlı olarak değişimler göstermektedir.

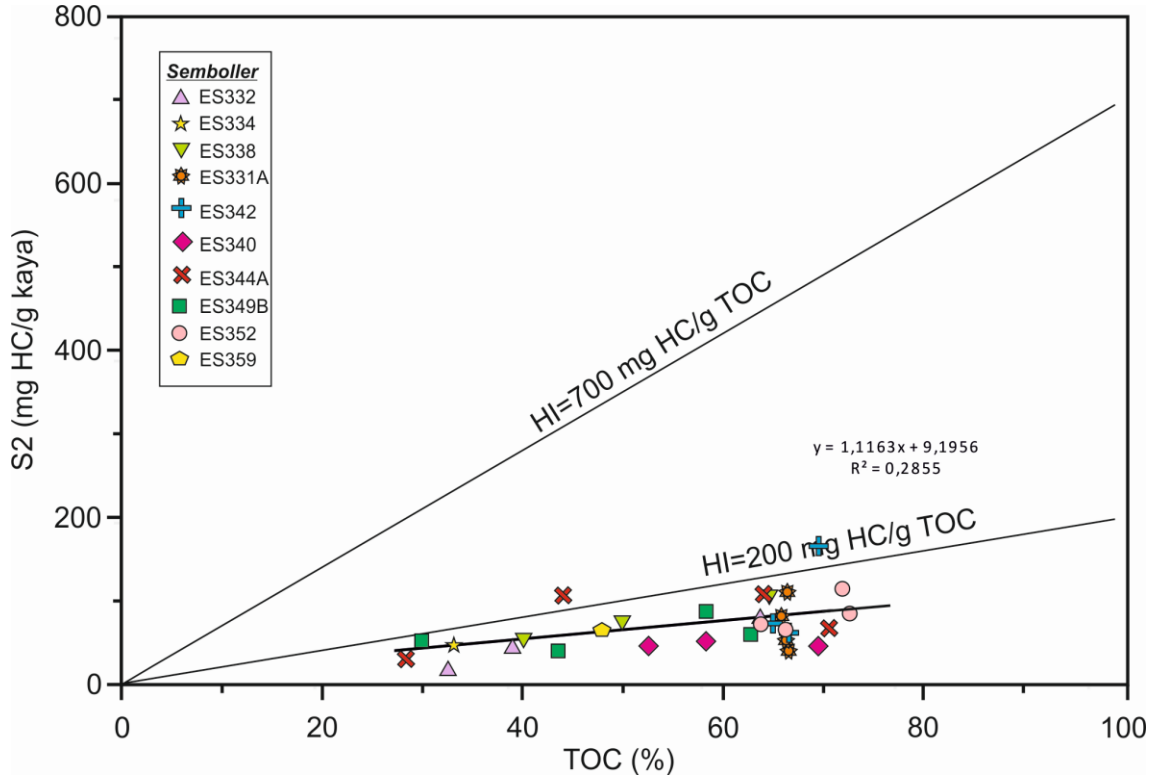
Yaylaköy-Kalemköy-Eynez (Soma) Neojen kömür/kömürlü örneklerinin Toplam Organik Karbon (TOC) miktarları %28,45-73,38 arasında değişmektedir. Ortalama TOC değeri ise %56,62 olarak tespit edilmiştir.

4.4.1.2. Organik madde türü

Rock-Eval piroliz analizi sonucunda organik maddenin tipi, kerojen tipleri tayin edilerek belirlenmektedir. Kerojen tipleri kimyasal bileşimlerine göre 3 sınıfta gruplandırılmıştır (Tissot ve Welte 1984). İncelenen örneklerin organik madde tiplerini belirlemek için Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından geliştirilen S2-TOC, Mukhopadhyay vd. (1995) tarafından geliştirilen HI-T_{max} ve Espitalié vd. (1977) tarafından geliştirilen HI-OI diyagramları kullanılmıştır.

S2-TOC ve Hidrojen İndeksi (HI) arasındaki ilişkiye dayanılarak üç tip kerojen ayırt edilmiştir. Diyagramda eğimi 2 olan doğrunun altında kalan Tip III, eğimi 2-7 olan doğrular arasında kalan alan tip II ve eğimi 7 olan doğrunun üzerinde kalan alan ise Tip I kerojen olarak tanımlanmaktadır (Şekil 4.8). Bu diyagram üzerine düşürülen örneklere ait regresyon çizgisinin eğimi kaya içerisindeki piroliz edilebilir hidrokarbon yüzdesini vermektedir (Langford ve Blanc-Valleron 1990). Piroliz sırasındaki sıcaklığa bağlı olarak S2 okumalarında hatalar oluşabileceği için diyagram üzerinde kil mineralleri içeren örneklerin organik madde türleri belirlenmeden önce adsorbsiyonla tutulan miktarı belirlenerek düzeltme yapmak gerekebilmektedir. Çoğunlukla gölsel olan Tip I kerojenler piroliz sonucunda %80, denizel kökenli olan Tip II kerojenler %50-60 ve çoğunlukla karasal kökenli odunsu olan Tip III kerojenler en çok %15-30 oranında hidrokarbon açığa çıkarabilmektedir. Yüksek TOC değerine sahip örnekler genellikle büyük S2 değeri gösterirler. Ancak örnekler arasında bir örnek çok yüksek TOC değerine sahip olsa da küçük S2 piki oluşturabilir.

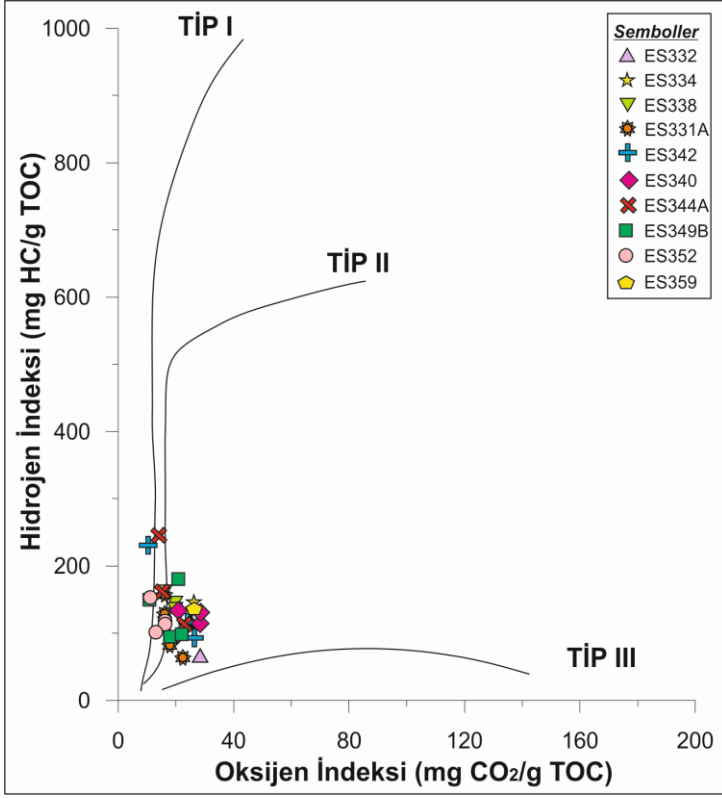
İncelenen örneklerin HI değeri 67-246 mg HC/g TOC arasında değişmekte olup örnekler ağırlıklı olarak hümik organik madde içermektedir. S2-TOC diyagramında 2 örnek dışında Tip III kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 4.9). İki örneğin (ES342-671.10 ve ES344A-790.40) ise HI değerleri 200'den fazla olduğu için Tip II alanında yer almıştır. Bu diyagramda regresyon çizgisinin eğimi 1,12 olarak tespit edilmiş ve buna göre kömür/kömürlü birimlerin % 11,2 oranında piroliz edilebilir hidrokarbon oranına sahip oldukları söylenebilir. Diyagramda hata oranının gözardı edebilecek kadar az olması nedeni ile örneklere ait regresyon eğrisi düzeltilmesi yapılmamıştır.



Şekil 4.9. İncelenen örneklerin S2-TOC diyagramı ve organik madde türleri

Kerojen tipi HI ve OI tarafından da karakterize edilmektedir. Bu parametreler organik madde miktarından bağımsız olup, kerojenin elementel bileşimi ile yakından ilişkilidir. Özellikle HI ile atomik H/C oranı ve OI ile atomik O/C oranı arasında uyumlu bir korelasyon söz konusudur. Dolayısıyla bu iki parametre kerojenin elementel bileşimine göre sınıflanan Van Krevelen diyagramına uygulanabilmekte ve kerojen tipleri HI ve OI değerlerine göre tespit edilebilmektedir (Tissot ve Welte 1984, Hunt 1995). Ancak bazı nedenlerden dolayı olgunlaşmamış çökeller için güvenilir sonuçlar oluşturamayabilir. HI ve OI değerleri Rock-Eval pirolizi analizinde tüm kayaç örneğinin analiz edilmesi ile elde edilirken, atomik H/C veya O/C değerlerini veren elementel analiz için kayaçtan çeşitli işlemlerle ayrılarak yoğunlaştırılan kerojen kullanılır. Elementel analiz sırasında organik madde, kerojenin hazırlanma işlemleri sırasında ayrılmış olabilir (Durand ve Nicaise 1980). Piroliz analizi elementel analize göre daha güvenilir gözükse de piroliz işleminde de kayacı oluşturan bazı mineraller analiz sonucunu etkileyebilir. Rock-Eval pirolizi olgunlaşmamış çökellerin önemli piroliz ürünleri olan su ve hidrojeni ölçmemektedir. Sonuçta farklı türdeki organik maddenin piroliz sonuçları da birbirinden farklı olacaktır.

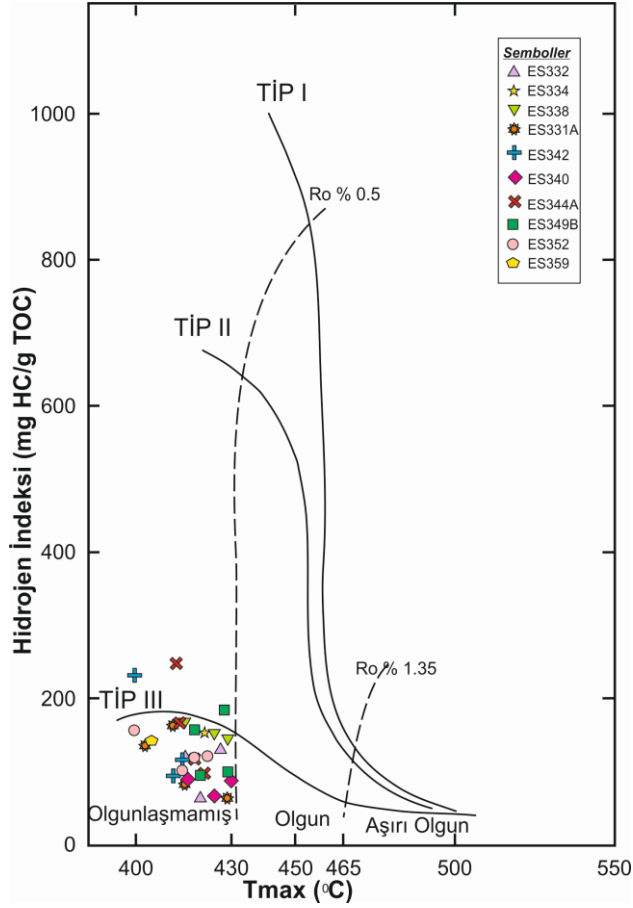
İncelenen kömür/kömürlü örneklerin Oksijen İndeksi (OI) değerleri 11-28 mg CO₂/g TOC arasında, Hidrojen İndeksi (HI) değerleri 67-246 mg HC/g TOC arasında değişmektedir (Çizelge 4.1). Diyagramda bazı örneklerin HI değerlerinin yüksek olmasından dolayı bu örnekler Tip II-III olarak belirlenmiştir (Şekil 4.10). Yüksek HI değerlerinin ise liptinle ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.10. İnceleme alanının HI-OI kerojen tipi sınıflama diyagramı

Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen verilerden olan HI ve Tmax değerleriyle oluşturulan diyagram da kerojen tipini belirlemede kullanılan diğer bir değerlendirmedir. Tmax değeri kerojenin olgunluğu kadar, kerojenin tipine göre değişmektedir (Hunt 1995). Peters (1986) olgunlaşmamış örneklerin Tmax değerinin organik madde tipine göre değiştiğini, fakat aşırı olgun örneklerde bu farklılığın belirsizleştiğini ifade etmiştir.

Analizi yapılan örneklerin Tmax değerleri 389-430 °C arasında değişmektedir (Çizelge 4.1). HI-Tmax diyagramında örneklerin çoğunun Tip III kerojen alanında yer aldığı, birkaç örneğin ise Tip II kerojen alanında olduğu görülmektedir (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. İncelenen örneklerin HI-Tmax diyagramındaki dağılımı

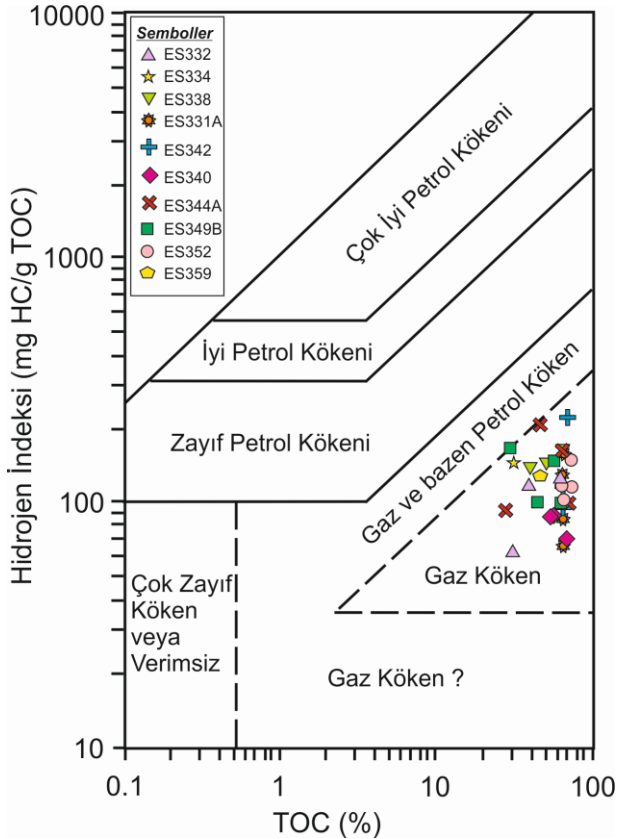
4.4.1.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi

Organik maddenin olgunluğunu tespit etmede kullanılan en yaygın parametreler kerojenin optik özellikleri, fizikokimyasal analizleri ekstrakt edilebilen bitümün kimyasal analizleridir. Bu bölümde kerojenin kimyasal analizinden elde edilen verilerle (Tmax, Üretim İndeksi (PI), HI-Tmax diyagramı) organik maddenin olgunluğu değerlendirilecektir. Tmax ve PI değerlerinin organik maddenin ısıl gelişimi ile yakından ilgili olduğu saptanmıştır. PI değerinin olgunlukla birlikte sürekli arttığı ve olgunluğu belirlemede kullanılabilecek yararlı bir parametre olduğu ifade edilmektedir (Tissot ve Welte 1984, Waples 1985). Tmax ve PI arasında oldukça iyi bir korelasyon vardır (Tissot ve Welte 1984). Tmax değerine göre kaynak kaya olgunlukları sınıflandırılmış ve bu sınıflamaya göre 435-445 °C arası petrol türümüne giriş olgunluğunu, 445-450 °C arası petrol türümünün maksimum olduğu olgunluğunu, 470 °C'den yüksek ise petrol penceresinin bitimine denk gelen olgun bir kaynak kayayı temsil ettiğini göstermektedir (Peters ve Moldowan 1993). Bu sınıflama dikkate alındığında 435-445 °C'den daha düşük Tmax değerinin olgunlaşmamış, 435-445 °C ile 470 °C arasındaki Tmax değerinin olgun ve 470 °C'den büyük bir Tmax değerinin olgun bir kaynak kayayı işaret ettiği söylenebilir. PI değerine göre olgunluk sınıflamasında 0,1'den küçük değerler olgunlaşmamış organik maddeyi, 0,1-0,3 arasındakiler petrol türetebilecek bir olgunluğu ve 0,3'ten büyük değerler ise gaz türetebilir aşırı olgun organik maddeyi yansıtmaktadır (Merill 1991).

İncelenen örnekler için Tmax değerleri 389-430 °C arasında değişmekte olup ortalama 420 °C olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1) ve olgunlaşmamış düzeyde olduğu sonucuna varılmıştır. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez (Soma) Neojen kömür/kömürlü örneklerinin PI değerleri 0,01-0,05 arasında olup ortalama 0,02 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Bu değerler PI sınıflamasına göre olgunlaşmamış organik maddeyi göstermektedir. HI-Tmax diyagramı ise organik madde tipinin belirlenmesi yanında organik maddenin olgunluğunu hakkında da bilgi vermektedir. HI-Tmax diyagramına göre değerlerimiz olgunlaşmamış kerojen alanını göstermektedir (Şekil 4.11).

4.4.1.4. Kaynak kaya potansiyeli

Organik madde miktarı dolayısıyla kaynak kaya potansiyeli hakkında bilgi edinebilmek için TOC yanında piroliz değerlerinden olan S₁ ve S₂ parametrelerinden de yararlanılmıştır. S₁ değeri serbest hidrokarbon miktarını ve S₂ değeri kerojenin ısısal parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbon miktarını verir. Elde edilen PY (S₁+S₂), bir ton kayada bulunan kg cinsinden hidrokarbon miktarını verir. Rock-Eval değerlerine göre Jackson vd (1985) tarafından geliştirilen ve köken zenginliğini gösteren diyagram ise HI/TOC'dir. Rock-Eval verilerinden elde edilen PY değeri 22,43-168,29 arasında olup ortalama 73,76 olarak bulunmuştur. Bu değerlere göre çalışma alanına ait birimlerin iyi derecede kaynak kaya olabileceği söylenebilir. Ayrıca HI/TOC diyagramına göre değerlendirilen örneklerin gaz kökenini gösteren alanda olduğu görülmüştür (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. 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 kömür örneklerinin ağırlıklı olarak Tip III kerojenden yani hümitik organik maddeden oluşmuş, yüksek toplam organik maddeye sahip, olgunlaşmamış ancak kaynak kaya potansiyeli açısından mükemmel ve gaz kökenine sahip olabileceği belirlenmiştir (Çizelge 4.2) (Peters ve Cassa 1994).

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

Potansiyel (miktar)	TOC (%)	Rock-Eval (mg/g kaya)		Bitüm (ppm)	Hidrokarbon (ppm)
		S1	S2		
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

Kerojen (kalite)	HI (mg HC/g TOC)	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	-

Olgunluk	Ro (%)	Olgunlaşma		Üretim		
		Tmax (°C)	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	-	-	-

4.4.1.5. Organik fasiyes incelemeleri

Organik fasiyes ayırtlamasını Jones ve Demaison (1982), atomik H/C oranları, Rock Eval piroliz verileri ve vitrinit yansıması değerlerinden faydalanarak A, B, B-C, C ve D olmak üzere 5 tipte belirlemiştir. Bu ayırtlamayı, Jones (1987), H/C oranı, Hidrojen indeksi (HI) ile oksijen indeksini (OI) içeren Rock-Eval piroliz verileri ve egemen organik madde türlerine göre 7 ayrı organik fasiyes geliştirmiştir. Bu sınıflamalar A organik fasiyesi, AB organik fasiyesi, B organik fasiyesi, BC organik fasiyesi, C organik fasiyesi, CD organik fasiyesi ve D organik fasiyesidir. Bu çalışmada,

inceleme alanındaki örneklerin organik fasiyes özellikleri değerlendirilirken Jones (1987) sınıflaması temel alınmıştır.

Çalışma alanı içerisinde yer alan kömür damarlarından en alttaki kömür damarı, hem K-G hem de D-B yönlü havzanın genelini temsil edecek şekilde belirlenen karot örneklerinde yapılan organik jeokimyasal, organik petrografik analizlere göre incelenmiştir. Toplam organik karbon (TOC) ortalama % 57 (28,45-73,38), organik madde tipi ise III. tip kerojen ve olgunlaşma düzeyi olgunlaşmamış olarak belirlenmiştir. Jones (1987)'ye göre C-CD organik fasiyes özelliğindedir (Çizelge 4.1). C fasiyesi değişik tiplerdeki karasal malzemeden oluşmaktadır. Tüm vitrinit tiplerinin yanında spor, kütikül, rezinit, füzinit, semifüzinit ve inertinit gibi organik bileşenler görülebilir. Çok az miktarda taşınmış organik maddeler de mevcuttur. Hakim organik madde genellikle karasal olup bazen oksidasyona maruz kalmıştır. Bu fasiyesin çökelişi için en uygun ortamlar bataklıklardır. C organik fasiyesinde parçalanmış, yuvarlaklaşmış vitrinit parçaları ile değişken Tmax değeri, düşük HI (<300 mg HC/g TOC) ve düşük S2/S3 oranları ile gaz türümünü işaret eder (Mann ve Stein 1997). CD fasiyesi ise karasal bitki kalıntıları ve taşınmış-oksitlenmiş organik maddeler ve bilinmeyen kökenlere ait ince taneli organik maddeler fasiyeste hakimdir. Çok az oranda kuru gaz oluşumuna olanak verir.

4.4.2. Biyomarker Jeokimyası

Çalışma sahasında KM2 damarını temsil edecek şekilde seçilen örnekler üzerinde biyomarker analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)'den yararlanılarak elde edilen n-alkan (GC), isoprenoid (GC); trisiklik terpan (m/z 191), tetrasiklik terpan (m/z 191), pentasiklik terpan (m/z 191); steran (m/z 217) ve diasteran (m/z 217) dağılımlarına göre değerlendirilmiştir. Elde edilen verilerle inceleme alanının paleoortam özellikleri, hidrokarbon oluşum potansiyeli, organik madde tipi, organik maddenin olgunlaşma düzeyi ve biyodegradasyondan etkilenip etkilenmediği belirlenmiştir.

Özütleme yöntemi ile elde edilen serbest hidrokarbonlar (bitüm), kayadan dışarıya atılamayan yerli organik bileşikler temsil etmektedir (Noble vd.1991). Daha sonra bitüm, kolon kromatografisi vb. gibi analizler yardımıyla doymuş hidrokarbonlar, aromatikler ve heterobileşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmaktadır. Bu bileşenlerden GC ve GC-MS tekniği ile analiz edilmeye en uygun olanlar doymuş hidrokarbonlar ve aromatiklerdir. Bu çalışmada tüm özütten GC analizi ve doymuş hidrokarbonlardan GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir.

Örneklerde özüt miktarı 1204-29774 ppm arasında olup (Çizelge 4.3), egemen olarak heterobileşenlerden (rezin/asfalten bileşimde) oluşmaktadır. Alifatik hidrokarbon miktarı düşüktür. Buda III. tip kerojen içeren kayalarda yaygın olarak görülmektedir (Snowdon 1991). Bu değer TOC-S2 ile de desteklenmiştir. Bitüm/TOC oranı genel olarak 0,002-0,051 arasındadır.

Çizelge 4.3. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez (Soma) kömür (KM2) örneklerinin bitüm özüt ve n-alkan değerleri

Örnek No	ES332	ES334	ES349B	ES340	ES352	ES331A	ES344A	ES342	ES338	ES359
TOC (%)	63,16	32,97	58,61	58,52	72,66	67,42	71,02	70,23	65,21	46,92
Σ Özüt (ppm)	1204	2165	5064	29774	3914	3873	5147	28739	7446	3079
Bitüm/TOC	0,002	0,007	0,009	0,051	0,005	0,006	0,007	0,041	0,011	0,007
Pr/Ph	3,70	1,00	4,40	2,33	6,29	3,21	6,15	1,00	3,00	0,82
Pr/n-C₁₇	2,47	0,95	2,10	3,18	3,45	4,39	4,04	3,00	1,20	0,53
Ph/n-C₁₈	0,77	1,00	0,51	0,86	0,40	0,36	0,62	1,50	0,67	0,42
CPI (Bray ve Evans 1961)	3,44	2,94	2,78	3,25	2,34	2,76	2,67	1,83	2,75	3,53
OEP (Scalan ve Smith 1970)	1,75	2,04	1,67	2,51	1,56	2,19	1,92	1,65	1,29	2,63
Kısa zincirli n-alkan (<n-C₂₀) (%)	26,3	29,3	28,1	32,2	30,2	41,5	23,9	63,1	57,5	28,3
Orta zincirli n-alkan (n-C₂₁₋₂₅) (%)	33,8	36,3	42,6	38,0	37,7	25,1	31,2	17,8	25,4	37,6
Uzun zincirli n-alkan (n-C₂₅₋₃₅) (%)	39,9	34,4	29,3	29,9	32,1	33,4	44,9	19,1	17,1	34,1
Σ1/Σ2 (Fabianska vd. 2013)	0,60	0,93	0,68	0,96	0,78	0,95	0,41	2,60	2,49	0,59
TAR (Bourbonniere ve Meyers, 1996)	3,70	2,48	3,20	1,51	2,43	1,46	3,18	1,23	1,08	2,69

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

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

$$\Sigma 1 / \Sigma 2 = [\Sigma (n-C_{13} - n-C_{22})] / [\Sigma (n-C_{23} - n-C_{35})]$$

$$TAR = (C_{27} + C_{29} + C_{31}) / (C_{15} + C_{17} + C_{19})$$

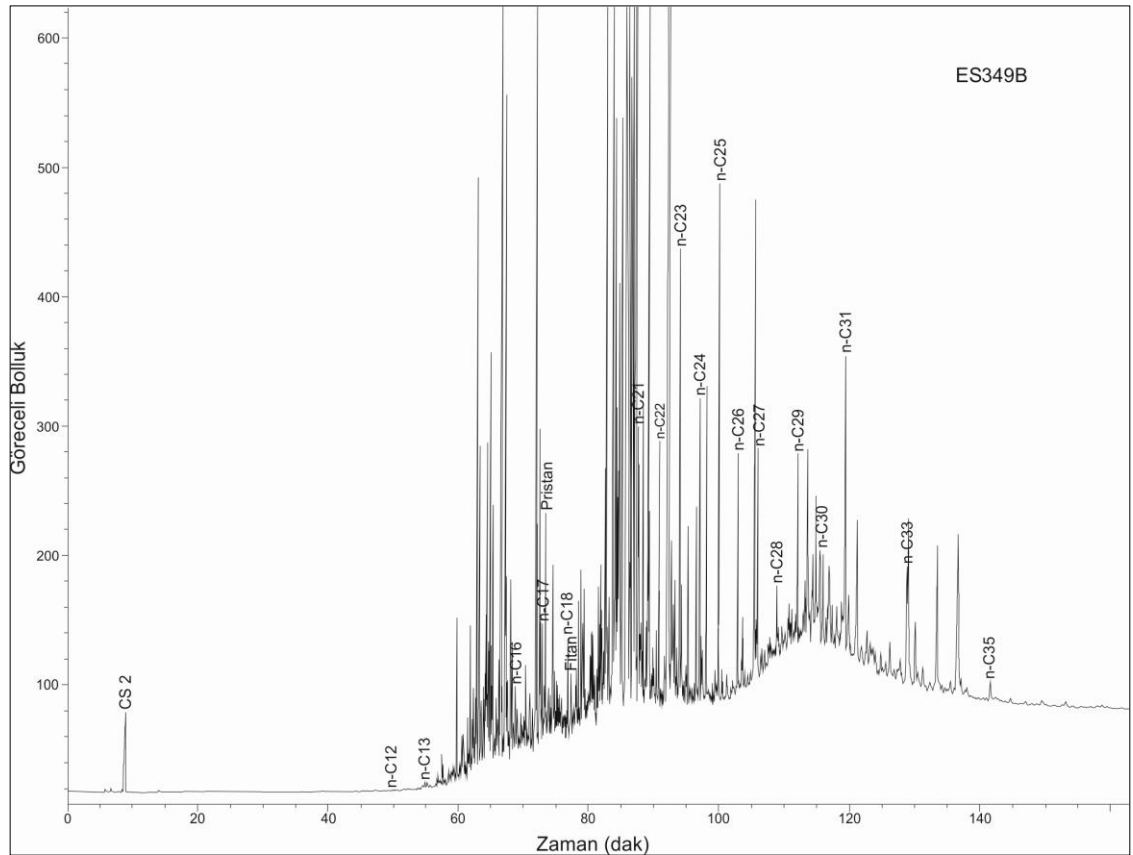
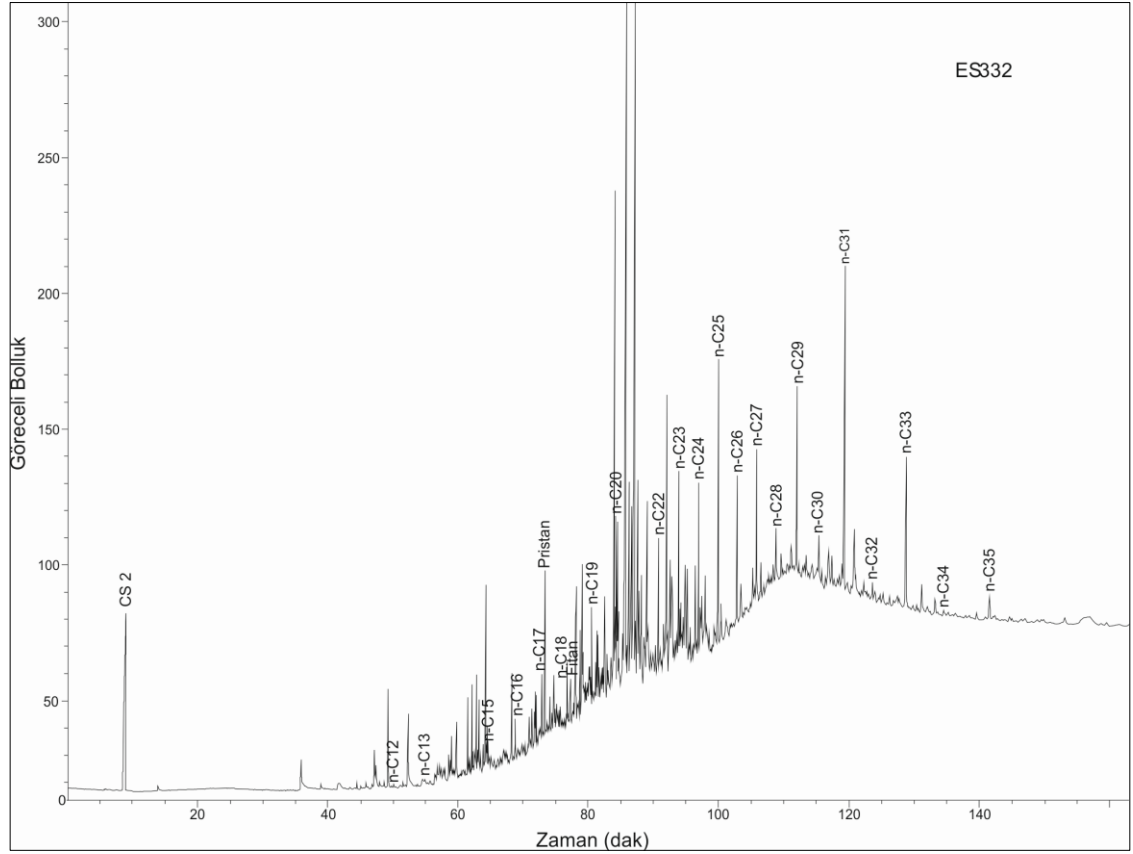
4.4.2.2. n-alkanlar ve isoprenoidler

Bir gaz kromatogramındaki n-alkanların dağılımı çökeltme ortamı, organik madde tipi (kaynak girdisi), biyodegradasyon ve ısıl olgunluk hakkında bilgi vermektedir. N-alkan dağılımı nC₁₀-nC₃₅ aralığında olup gaz kromatogramlarında bimodal yada nC₂₃-nC₃₅ dizisine doğru çarpık bir n-alkan dağılımı sergilemektedir. Bu da karasal yüksek bitki girdisine işaret etmektedir (Tissot ve Welte 1984). ES332 ve ES344A'da uzun zincirli n-alkanlar, ES334, ES349B, ES340, ES352 ve ES359'da orta zincirli n-alkanlar; ES331A, ES342 ve ES338'de kısa zincirli n-alkanlar egemendir. Σ₁(nC₁₀-nC₂₂)/Σ₂(nC₂₃-nC₃₅) (Fabianska vd. 2013) oranlarına göre ise ES342 ve ES338 no'lular hariç uzun zincirli n-alkanlar baskındır (Şekil 4.13, Çizelge 4.3). Kısa zincirli n-alkanlar (<20) ağırlıklı olarak alg ve mikroorganizmalarda bulunurken (Cranwell vd. 1987), orta zincirli n-alkanların biyolojik öncüleri damarlı bitkiler, mikroalgler ve cyonobakterilerdir (Giger ve Schaffner 1977, Matsumoto vd. 1990, Fitcken vd. 2000). Uzun zincirli n-alkanların egemenliği ise epikütiküler mumsu maddelerden oluşan

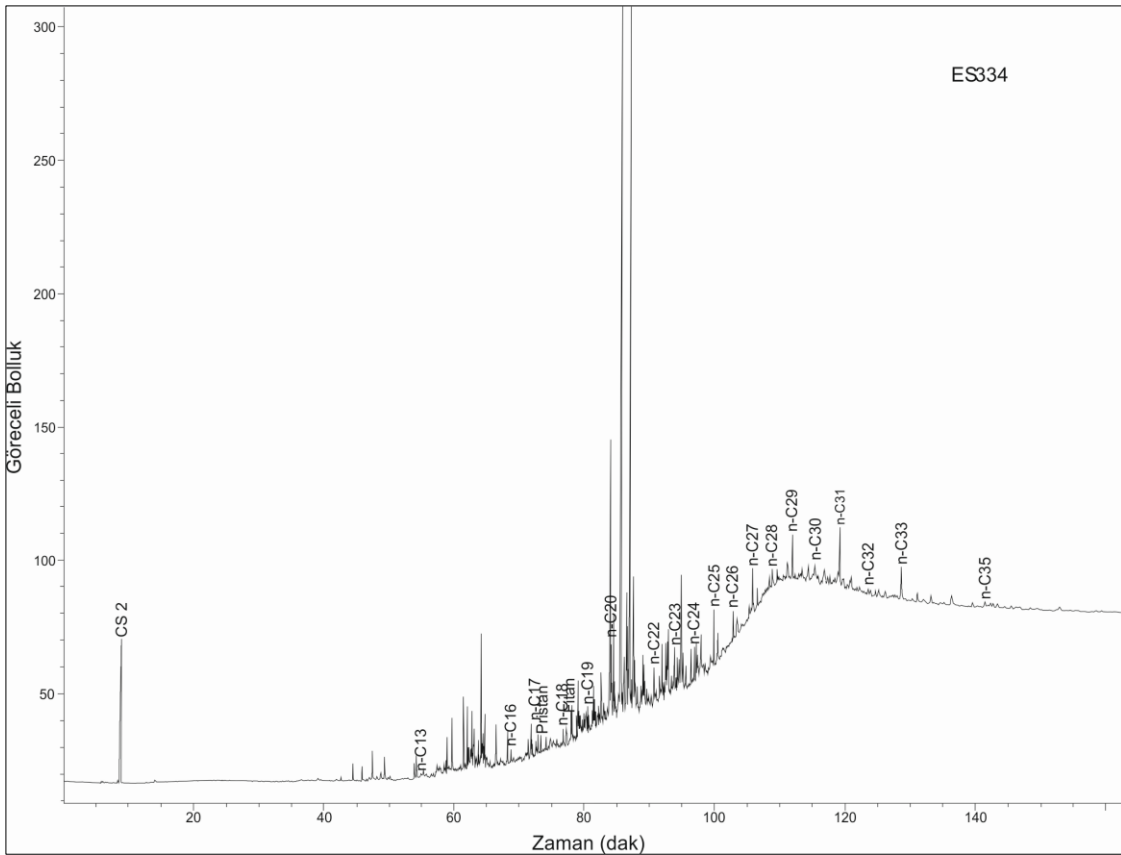
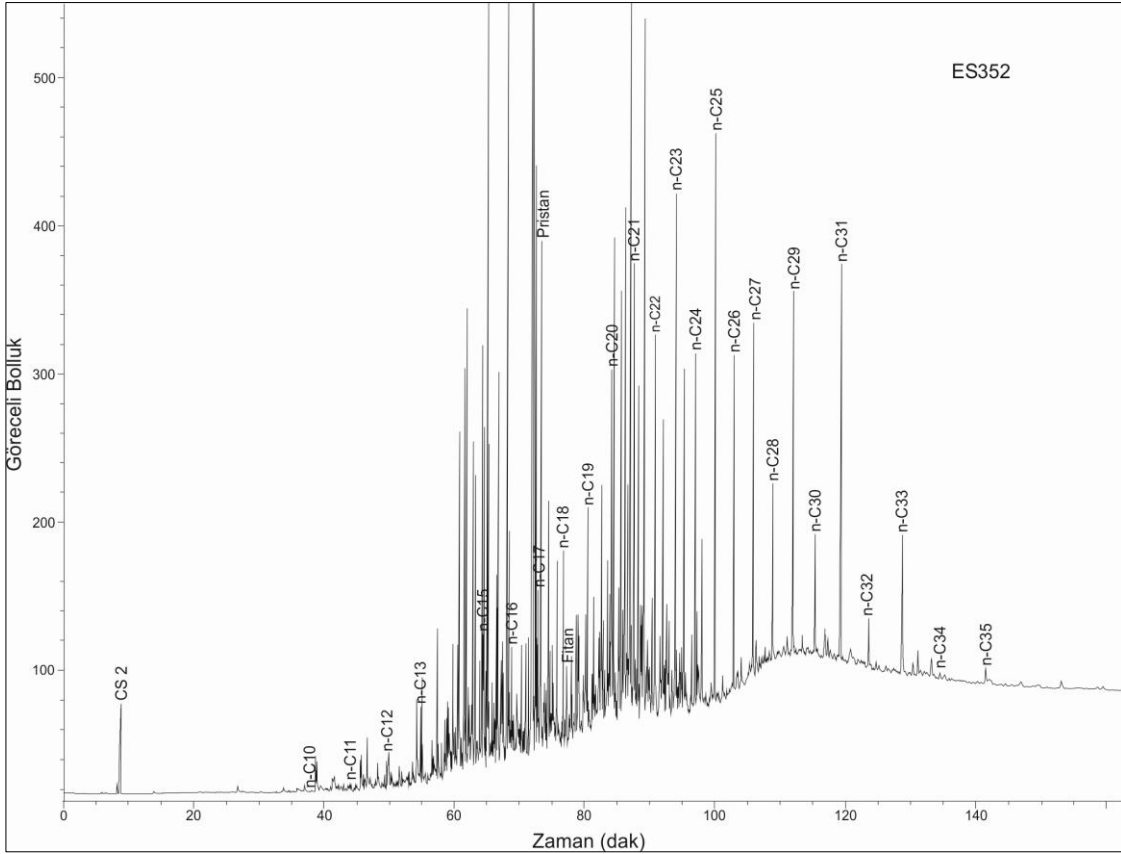
yüksek karasal bitkileri göstermektedir (Eglington ve Hamilton 1967). Buda bizi kömür/kömürlü birimlerin oluşum sürecinde geçici göllerin oluşumundan itibaren gelişen turbalıklara işaret eder.

Tek karbon sayılı n-alkanların çift karbon sayılı n-alkanlara oranı termal olgunlaşmanın belirlenmesinde kullanılabilir. Bunun için Karbon tercih indeksi (CPI) ve Teklerin çiftlere oranı (OEP) kullanılmıştır (Bray ve Evans 1961, Scalan ve Smith, 1970, Peters vd. 2005). Her iki oranda olgunlaşma için karakteristiktir ancak kaynak girdisi ve biyodegradasyondan etkilenir. CPI veya OEP oranlarında tek karbon sayılı n-alkanların önemli derecede artması (>1) veya çift karbon sayılı n-alkanların azalması (<1) düşük termal olgunlaşmayı gösterir. CPI veya OEP değerinin 1'e yaklaşması olgunlaştığını genellikle göstermez (Peters vd. 2005). 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). CPI değerleri (1,83-3,53) karasal yüksek bitki girdisini desteklerken olgunlaşmamış organik madde için karakteristiktir (Peters ve Moldowan 1993, Philip 1985, Powell ve Boreham 1994, Yalçın Erik ve Sancar 2010).

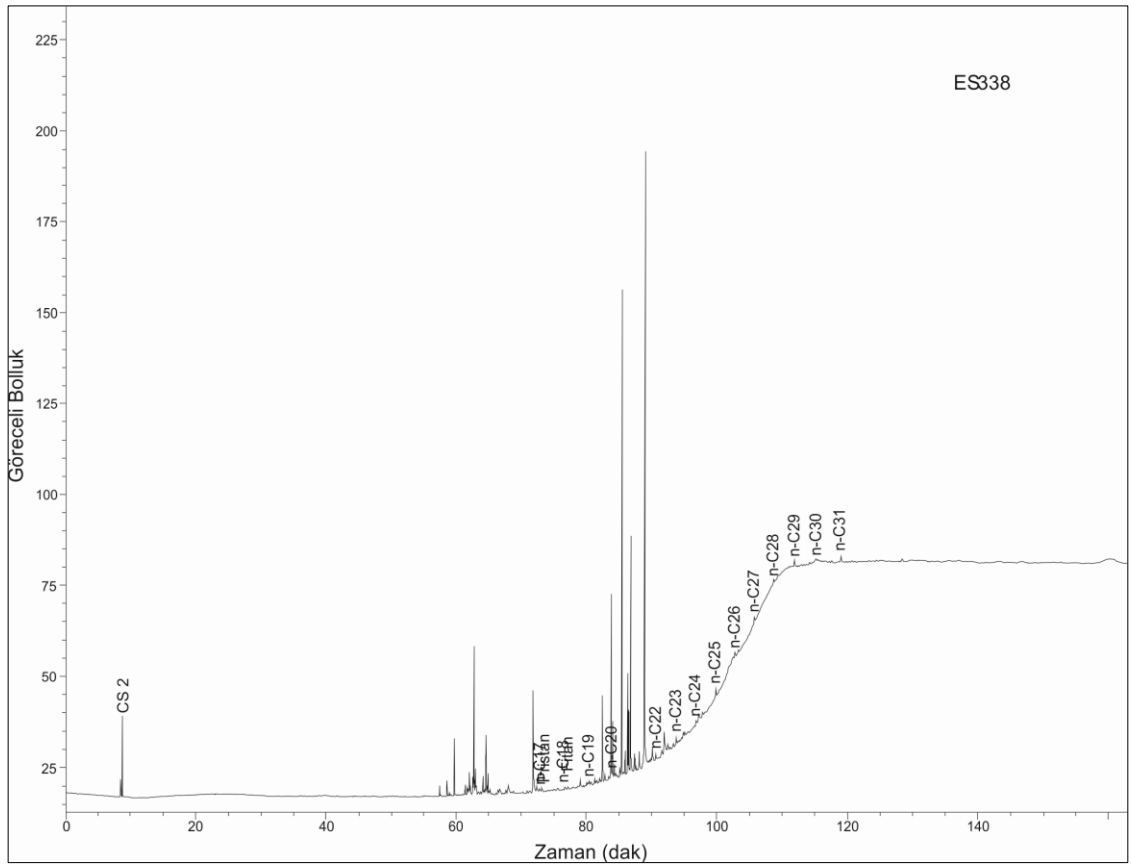
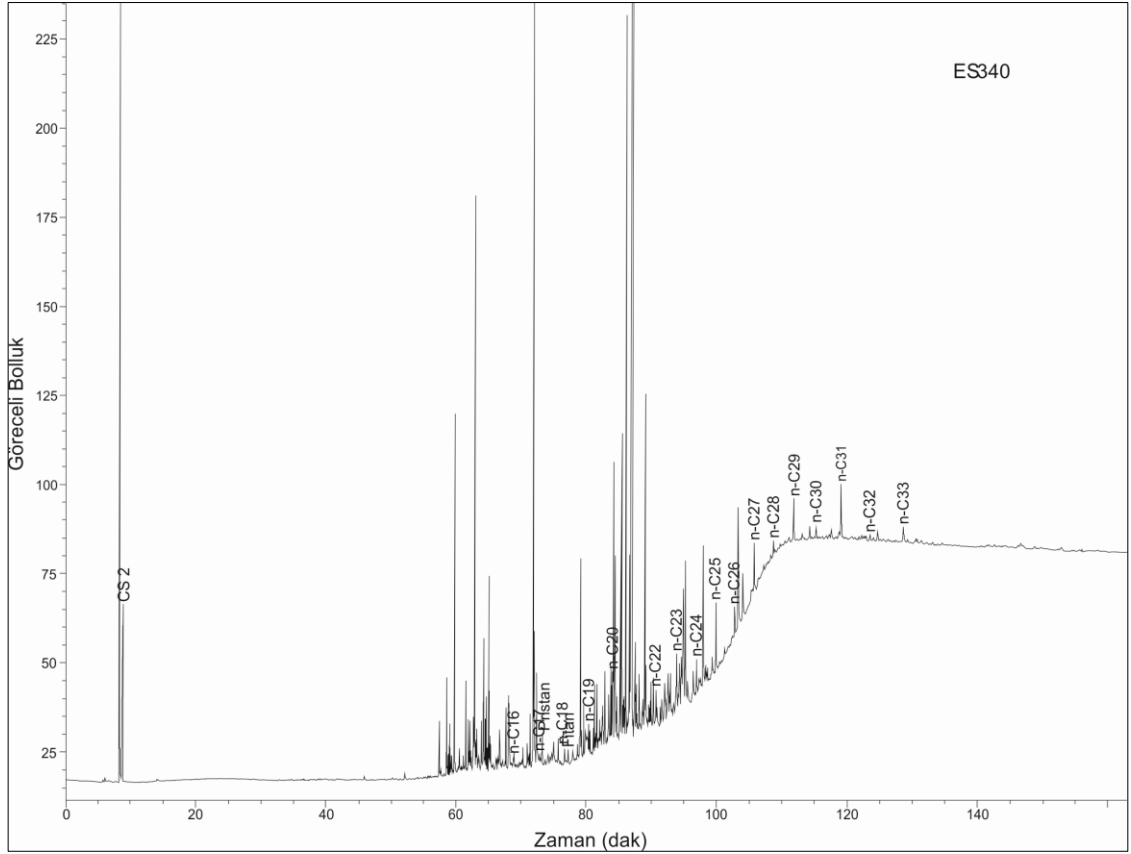
Elde edilen kromatogramlarda ayrıca örneklerin düşük olgunlukta olması nedeniyle yüksek kambur oluşumları görülmektedir. Bu kömür örneklerinde özellikle de olgunlaşması düşük kömürler için tipik bir özelliktir (Yalçın Erik ve Sancar 2010, Yalçın Erik 2011).



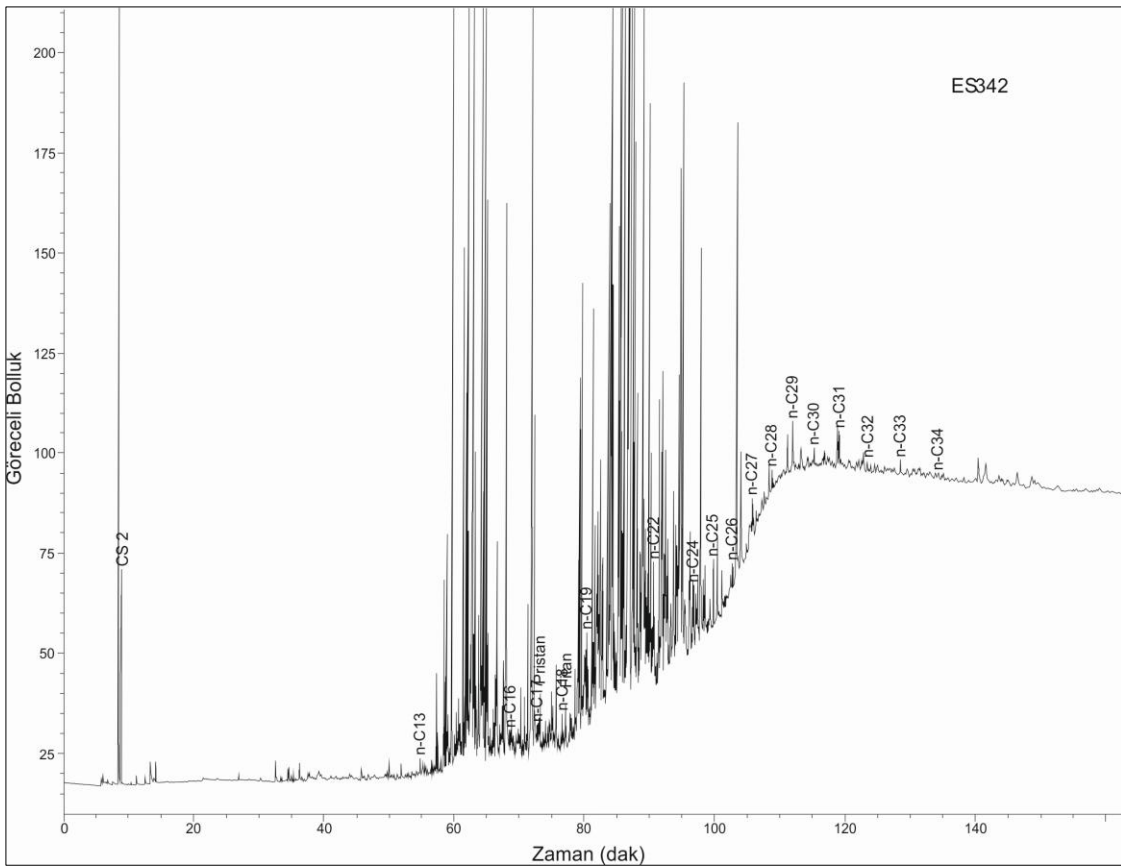
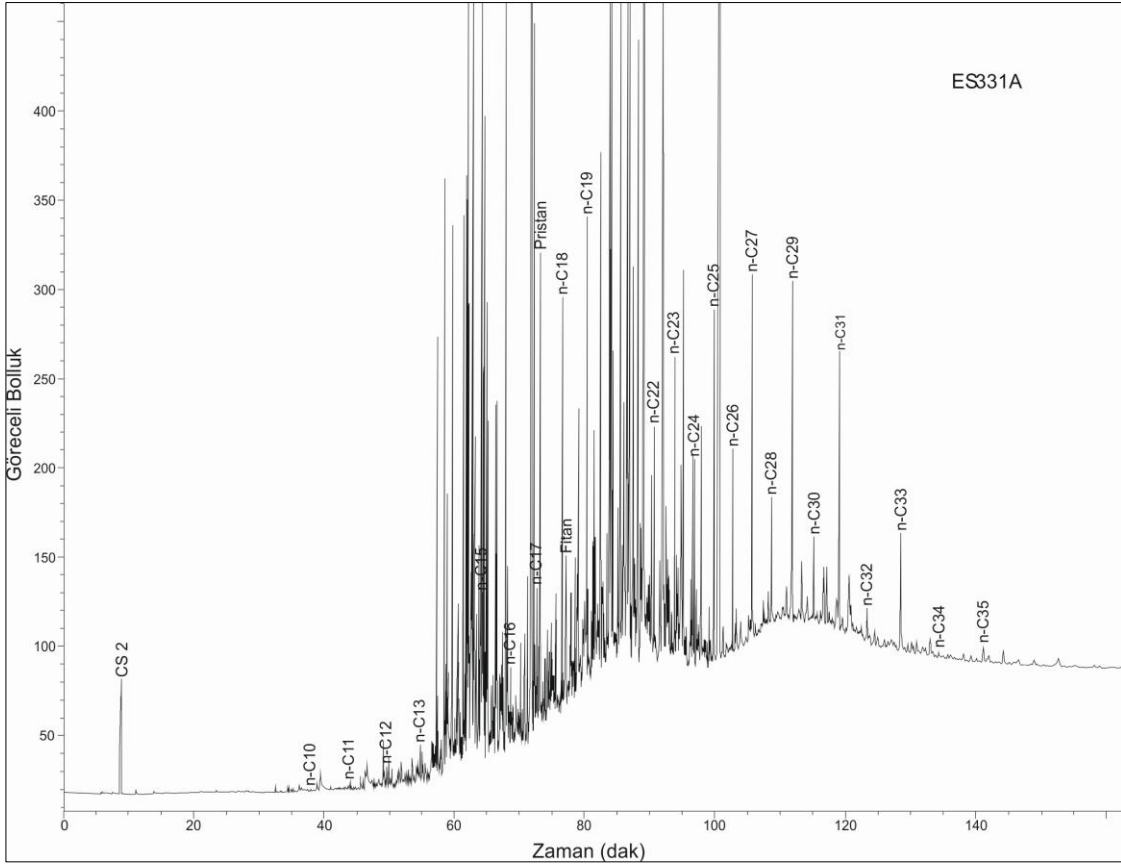
Şekil 4.13. YKE alt kömür damarına (KM2) ait gaz kromatogramları



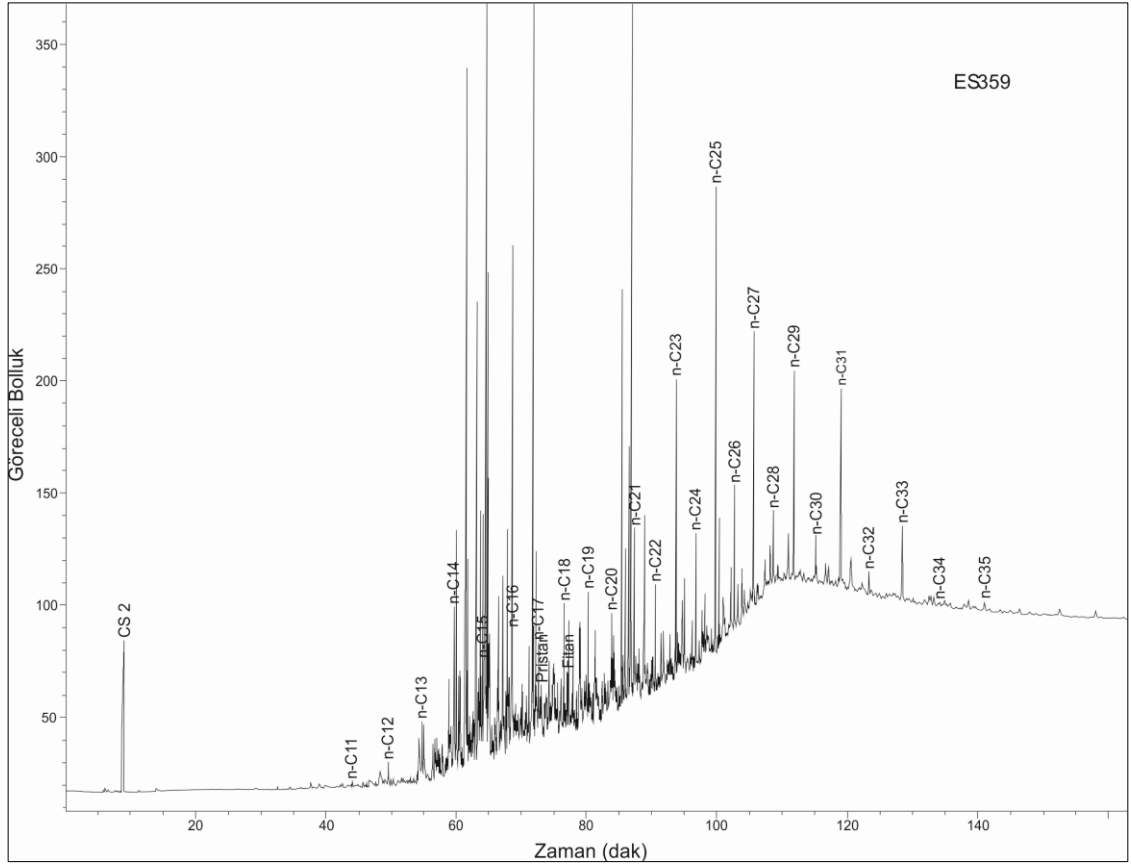
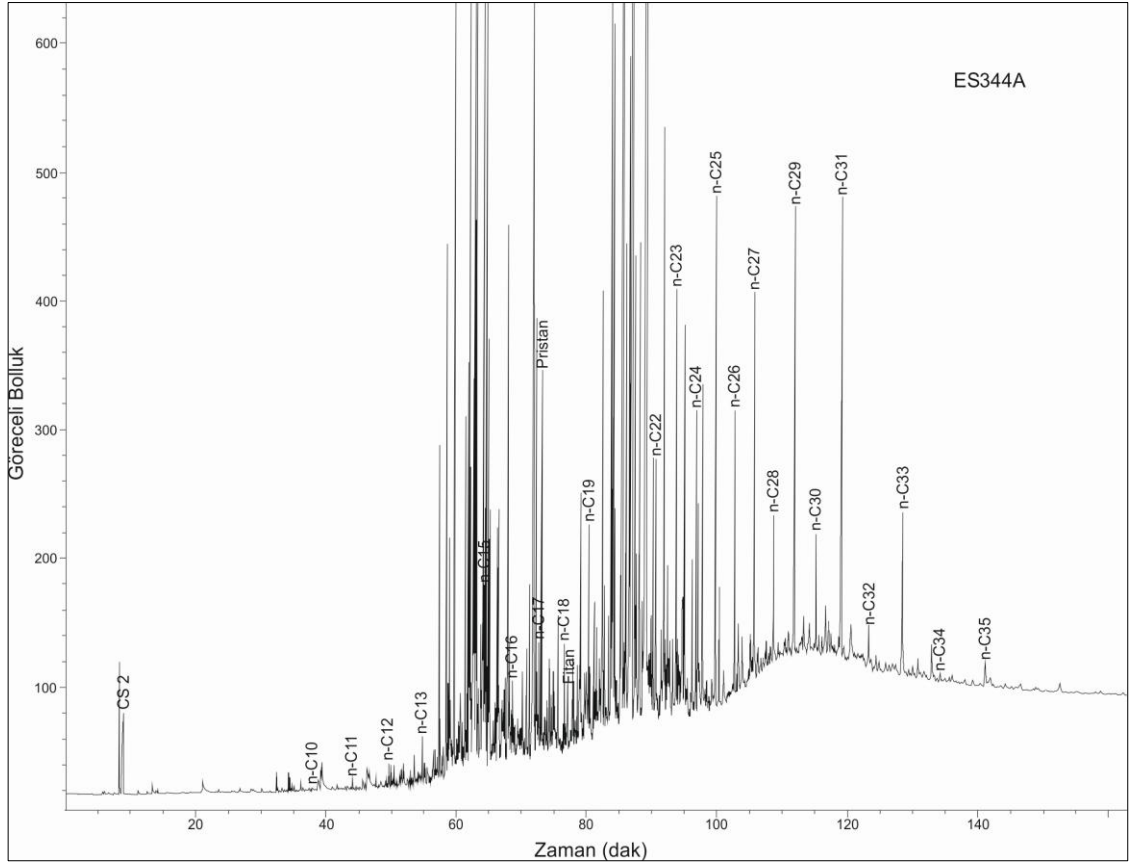
Şekil 4.13. YKE alt kömür damarına (KM2) ait gaz kromatogramları (Devam)



Şekil 4.13. YKE alt kömür damarına (KM2) ait gaz kromatogramları (Devam)

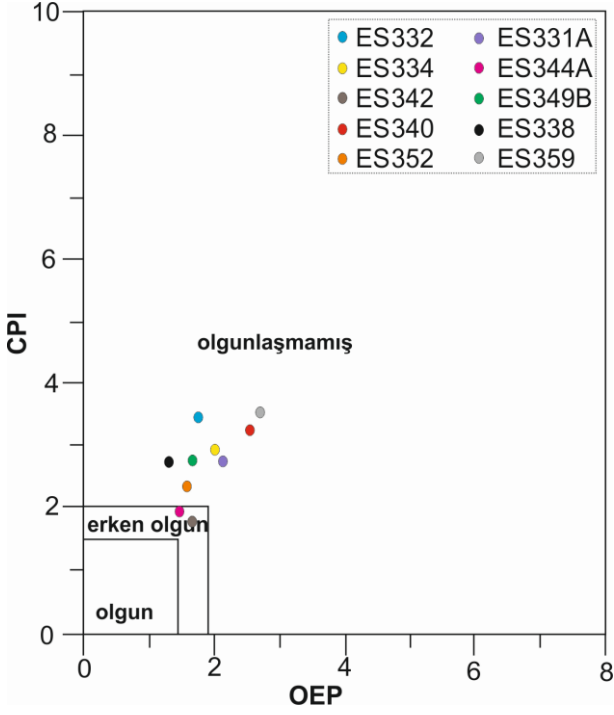


Şekil 4.13. YKE alt kömür damarına (KM2) ait gaz kromatogramları (Devam)



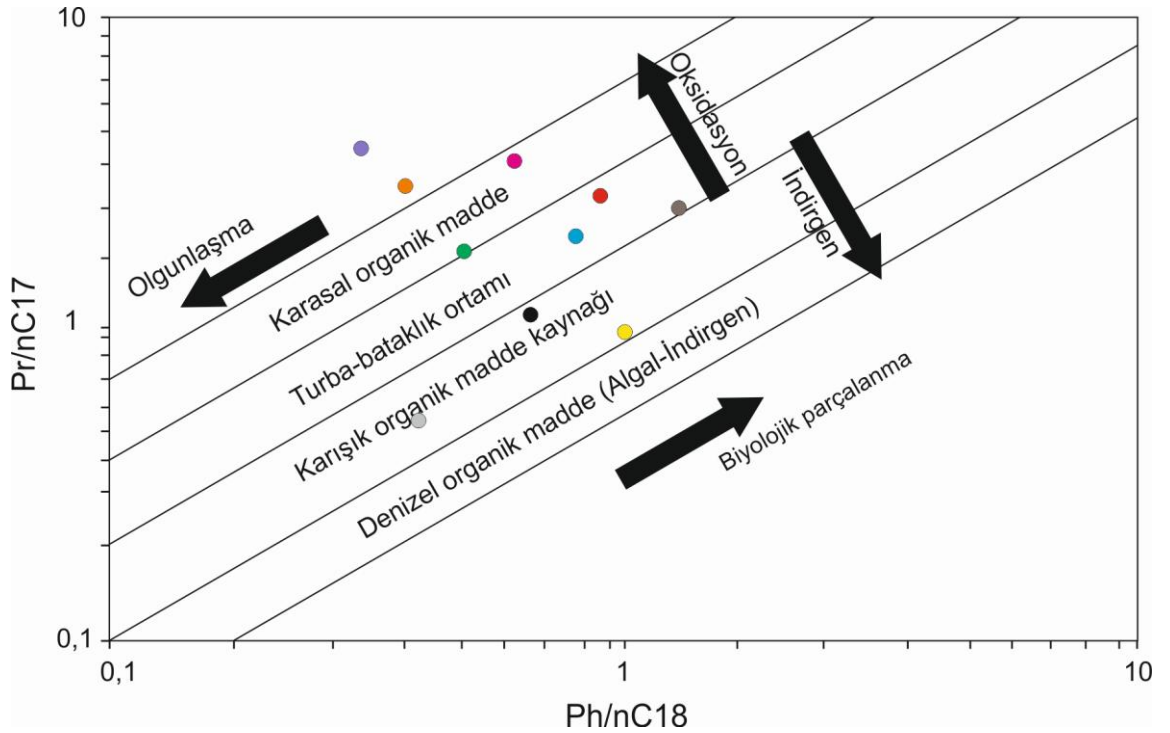
Şekil 4.13. YKE alt kömür damarına (KM2) ait gaz kromatogramları (Devam)

OEP değerleri de (1,29-2,63) CPI değerleri gibi aynı sonucu vermektedir (Çizelge 4.3). OEP-CPI diyagramında (Adedosu 2009) olgunlaşmamış-erken olgun aralığını işaret eder (Şekil 4.14). Bu sonuçlar vitrinit yansıma değerleri (0,21-0,65) ile uyumludur.



Şekil 4.14. OEP-CPI diyagramına göre olgunlaşma düzeyi

Pr/Ph oranı en sık kullanılan jeokimyasal verilerden biridir ve çoğunlukla çökeltme ortamının redoks koşullarını gösteren bir parametre olarak kullanılmakla birlikte organik madde türü ve ortamın tuzluluğunu da gösteren bir veridir (Chandra vd. 1994, Didyk vd. 1978, Large ve Gize 1996, Powell ve Mckirdy 1973, Tissot ve Welte 1984, Peters vd. 2005). Baskın olarak karasal bitkilerden oluşan organik madde yüksek Pr/Ph (>3) oranı gösterirken aynı zamanda oksik koşulları da yansıtmaktadır. Düşük Pr/Ph (<0,6) anoksik koşulları, 1-3 arasındaki Pr/Ph oranı ise oksik-suboksik koşulları göstermektedir (Peters ve Moldowan 1993). Mann vd. (1987)'ye göre Pr/Ph<1 ise karbonat kaya, Pr/Ph>1 ise kırıntılı kaynak kayayı gösterdiğini belirtmiştir. Kömürlü örneklerde Pr/Ph yüksek değerler (>3) verir (Hughes vd. 1995). Peters ve Moldowan (1993)'e göre ise Pr/Ph <2 ise denizel, Pr/Ph>3 ise karasal, Pr/Ph 1-3 arasında ise gölssel kaynak kayayı belirttiğini söylemiştir. Hipersalin koşullar altında çökelen bir kaynak kaya ise çok düşük Pr/Ph değerleri (<0,5) gösterir (Ten Haven vd. 1987, 1988). Pr/Ph değerlerine göre inceleme alanının oksik-suboksik koşullarda, zaman zaman göllerin oluştuğu bir turba bataklığında çökeldiğini görmekteyiz (Çizelge 4.2). Baskın olarak karasal bitki girdisini göstermekte olup gamaseran varlığına rağmen hipersalin ortam özelliği sunmamaktadır. Bu değerler Pr/nC₁₇ – Ph/nC₁₈ diyagramı ile desteklenmektedir (Şekil 4.15).

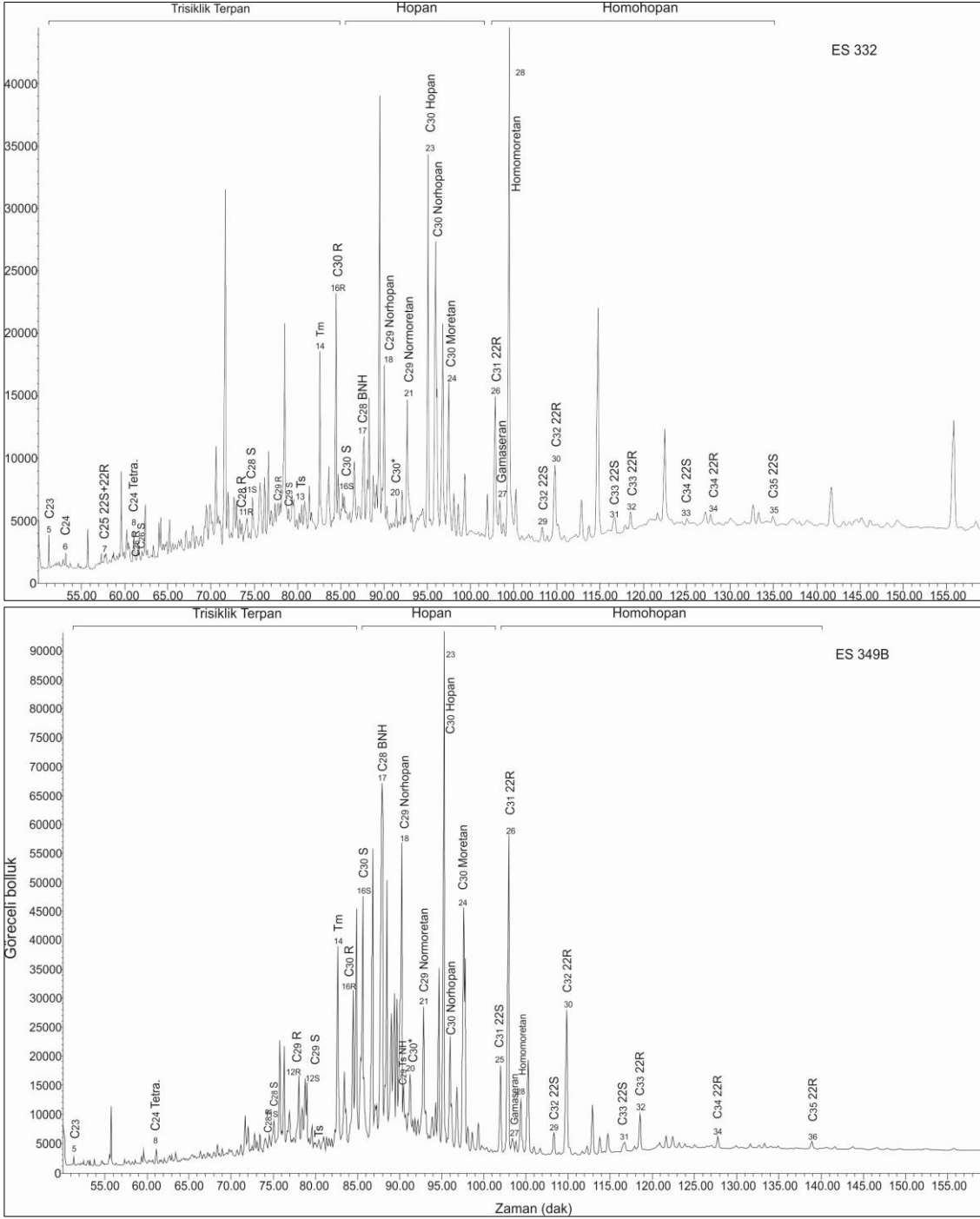


Şekil 4.15. Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈ diyagramında incelenen örneklerin çökeltme ortamı özellikleri ve organik madde tipleri

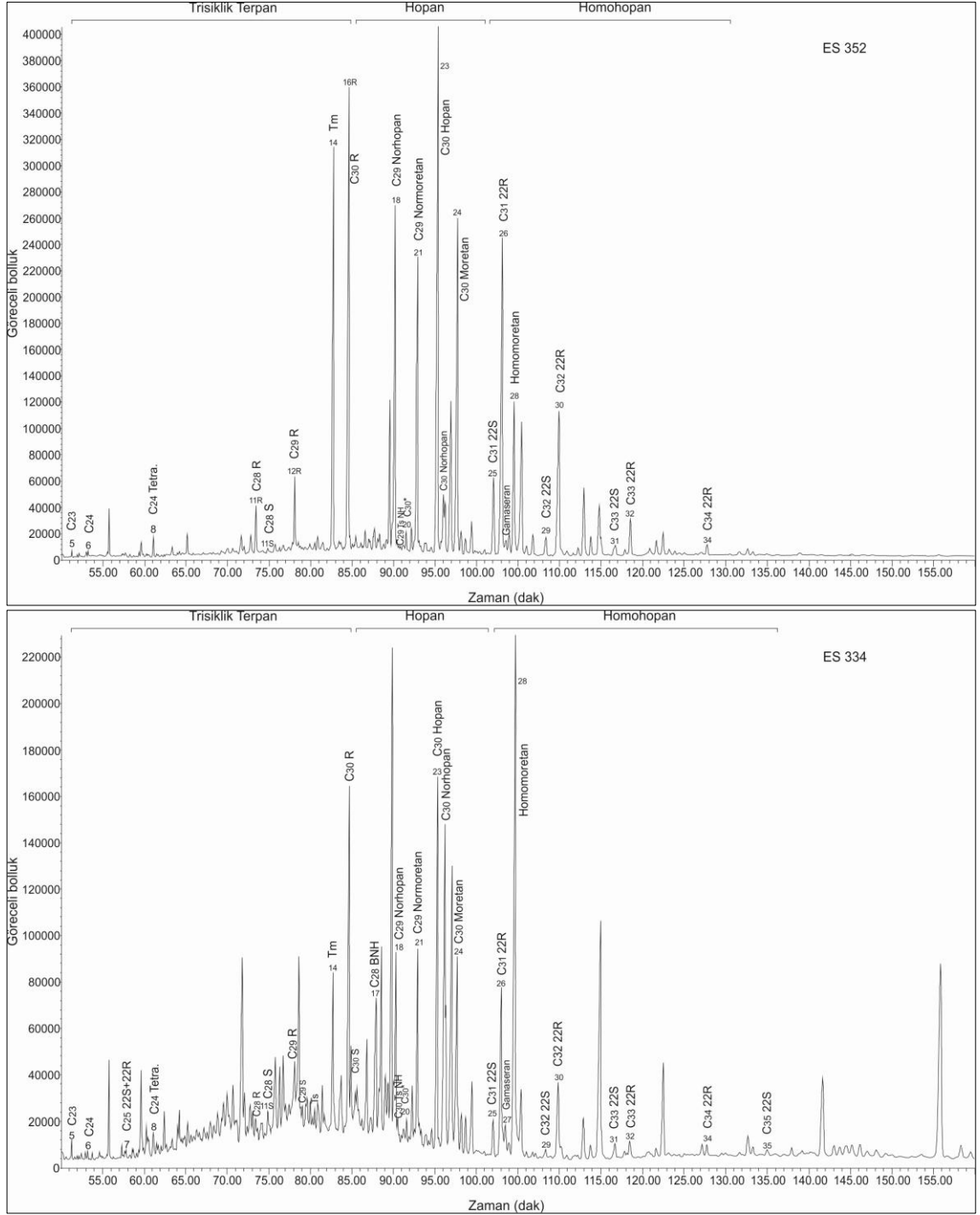
Gaz kromatografisinden elde edilen tüm verilere göre, kömür/kömürlü birimlerin karasal yüksek bitkisel malzeme ve algal/bakteriyel kaynak organizmanın paleobataklıkta birlikte çökeldiğini ve turbalaştığını göstermekte olup oksik-suboksik koşullar sunmaktadır.

4.4.2.3. Terpanlar ve steranlar

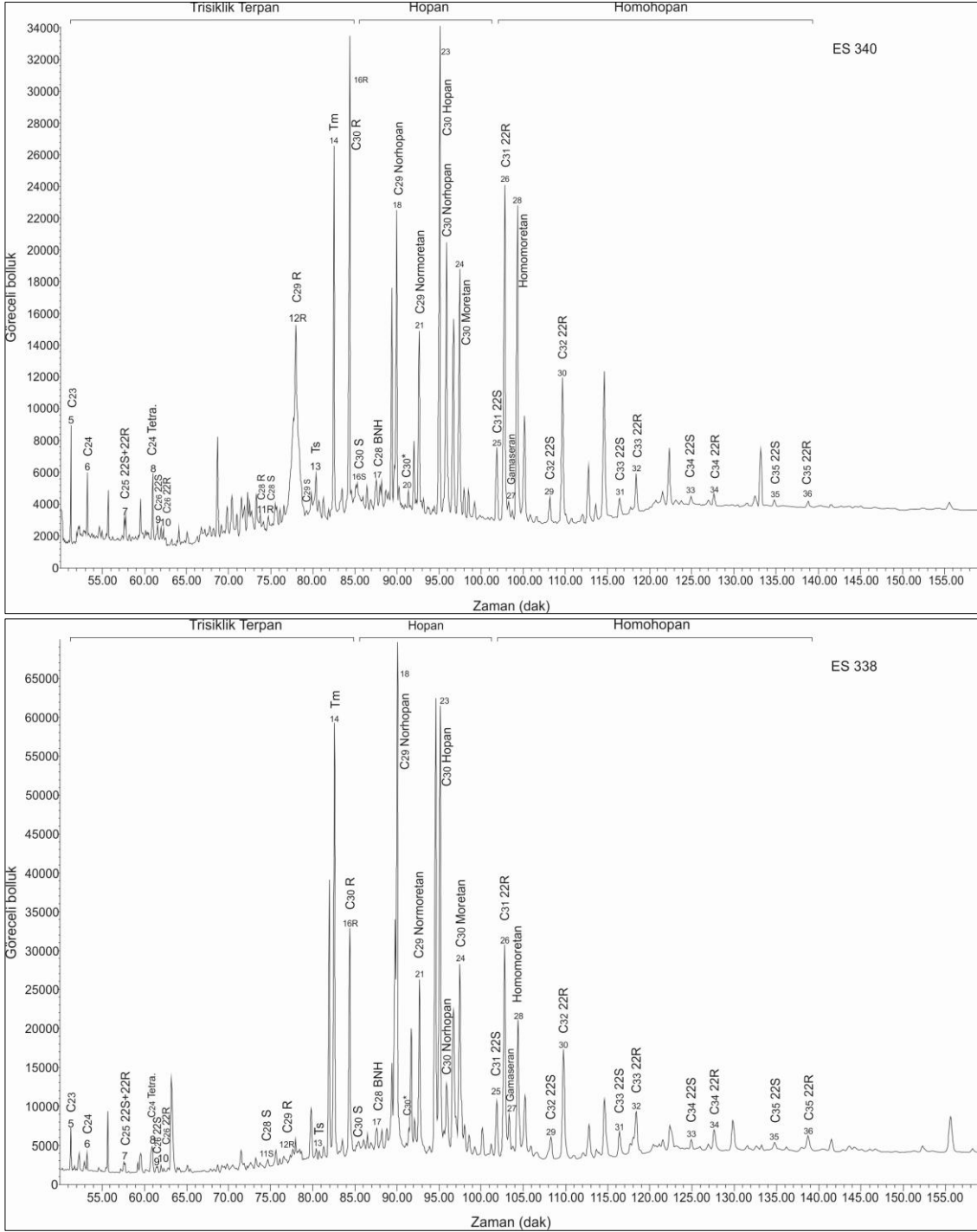
İncelenen örneklerde doymuş hidrokarbon GC-MS analitik yöntemi kullanılarak m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarından terpan ve steran dağılımları elde edilmiştir. Kaynak kaya çökeltme ortamı, litolojisi, olgunluğu ve jeokimyasal korelasyonlar hakkında bilgi vermektedir (Seifert ve Moldowan 1981). Biyodegradasyondan etkilenmemekte ya da çok az etkilenmektedir. Etkilendikleri durumda ise hangi yönde ve ne büyüklükte olacağı kolayca tahmin edilebilmektedir. Terpanlar genellikle bakteriyel kökenlidir. Doymuş hidrokarbon fraksiyonlarının m/z 191 kütle kromatogramlarında gözlenen pentasiklik terpanların, trisiklik terpanlar üzerinde baskınlığı tüm örneklerde görülmektedir. Terpan dağılımları içerisinde egemen bileşen hopan olup bunu genellikle C₂₉ norhopan takip etmiştir (Şekil 4.16). Steranlar ise yüksek bitki, alg, prokaryotik organizmalardan oluşur. Örneklerden elde edilen özütlelerin m/z 217 kütle kromatogramında steranların, diasteranlara göre daha bol olduğu görülmektedir (Şekil 4.17). C₂₇, C₂₈, C₂₉ steranların birbirlerine oranları Çizelge 4.4'de verilmektedir.



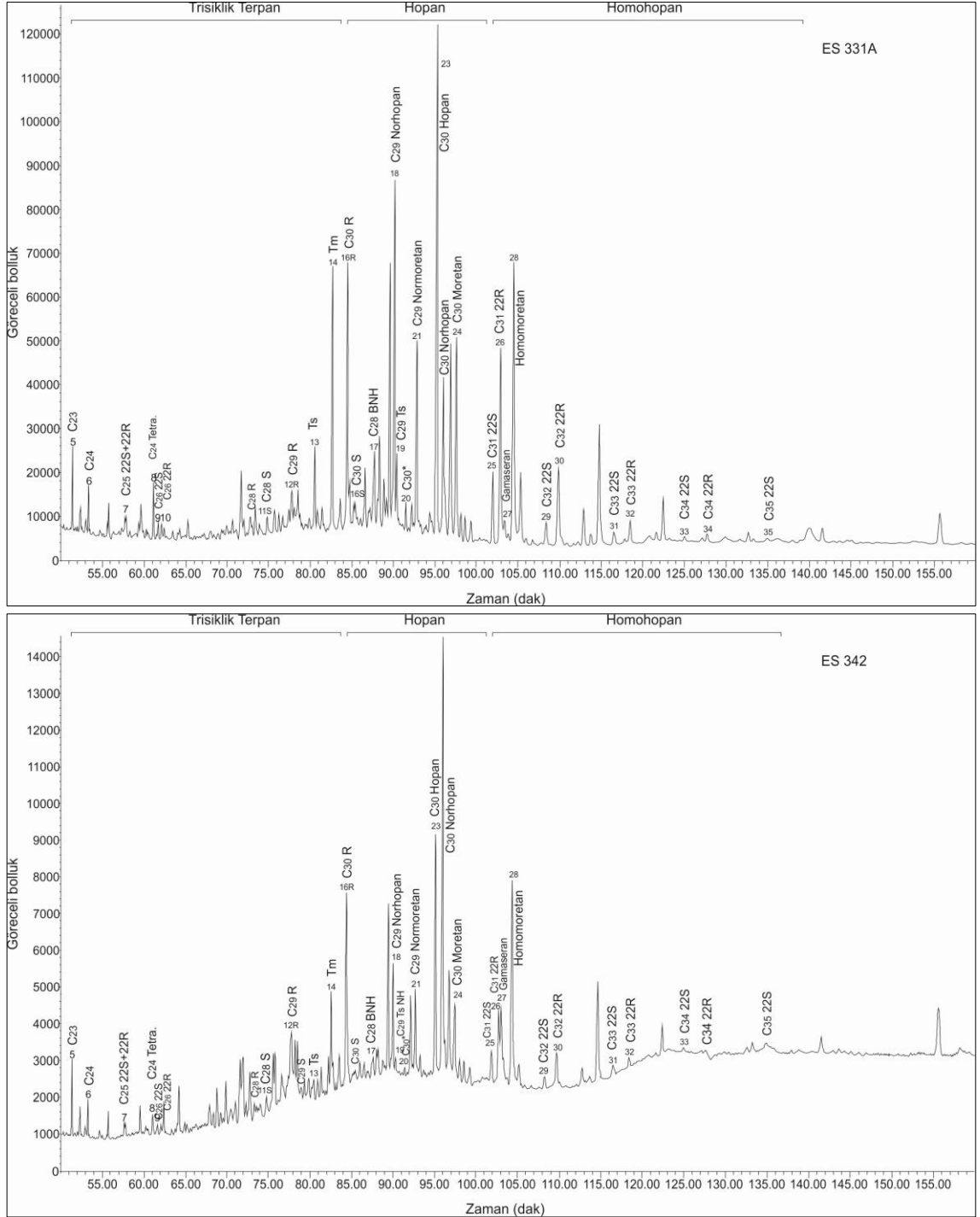
Şekil 4.16. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 191 kromatogramları



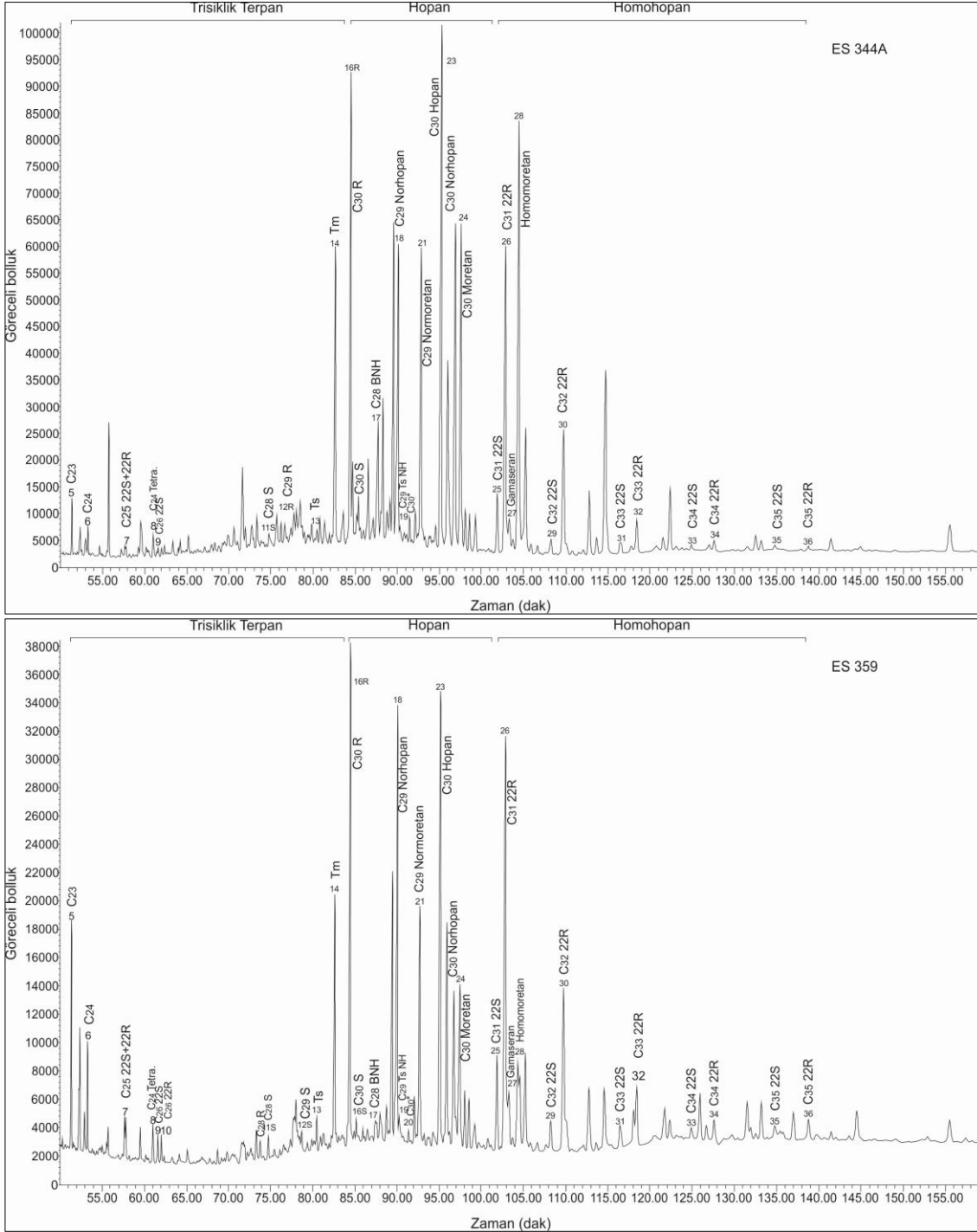
Şekil 4.16. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 191 kromatogramları (Devam)



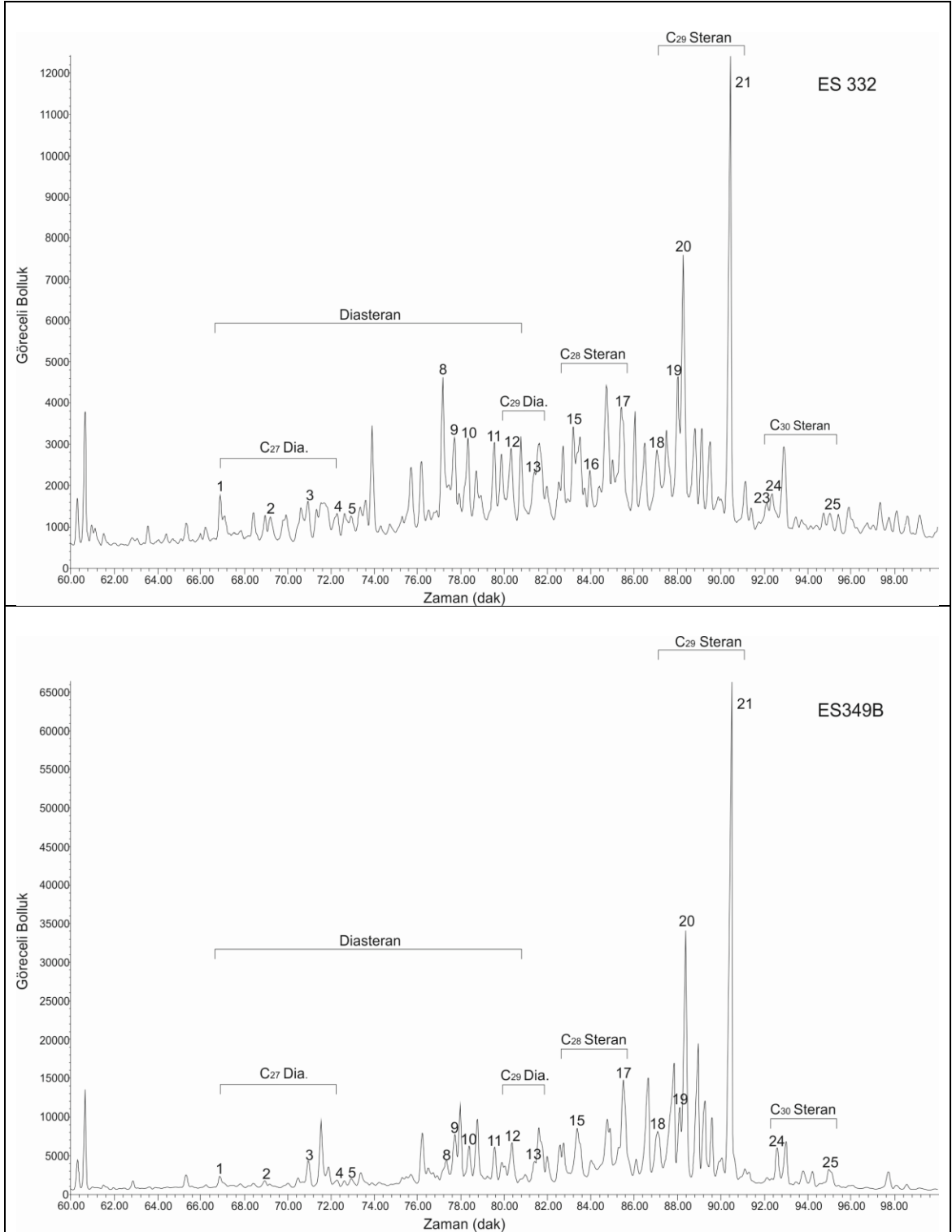
Şekil 4.16. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 191 kromatogramları (Devam)



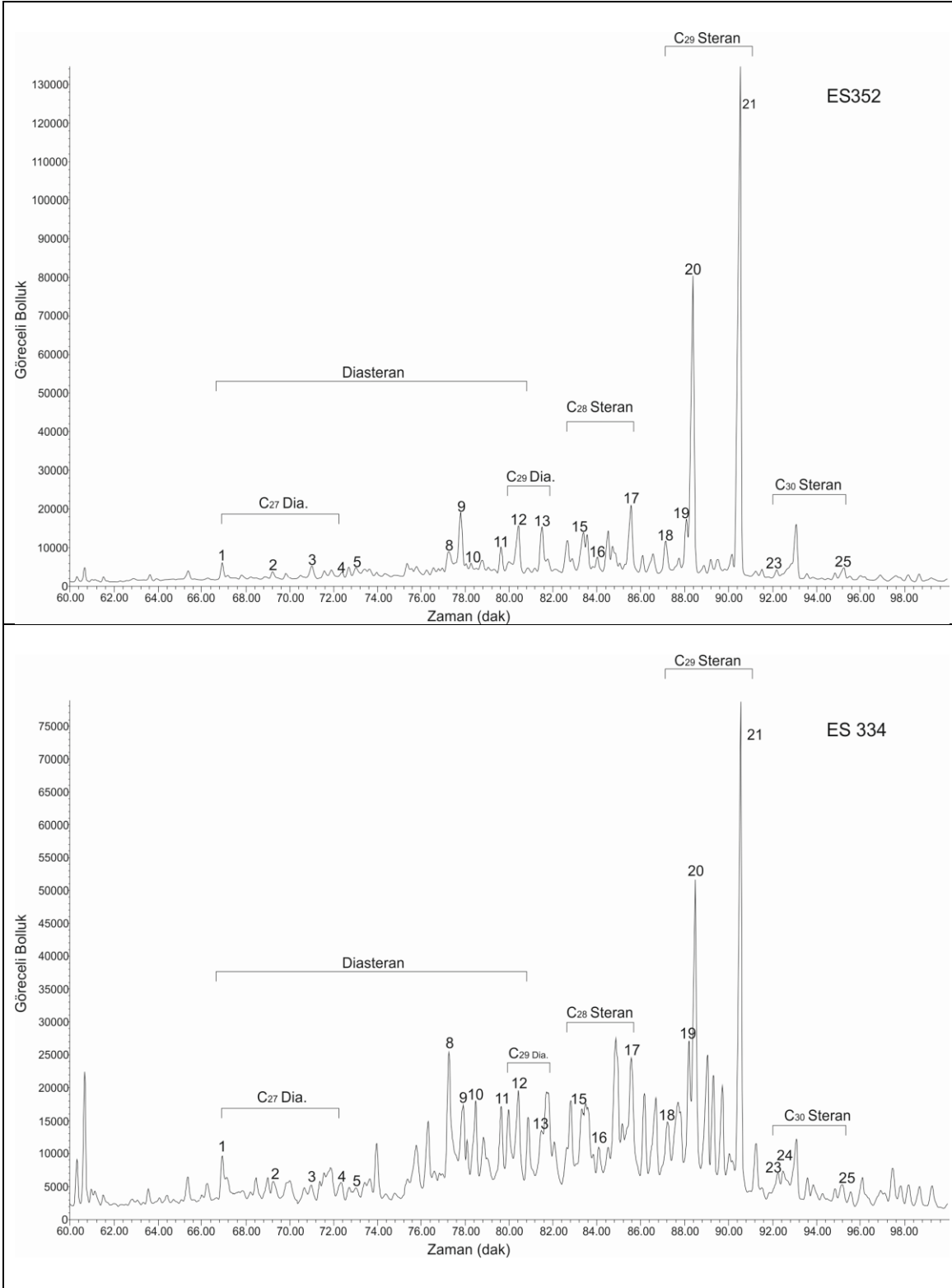
Şekil 4.16. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 191 kromatogramları (Devam)



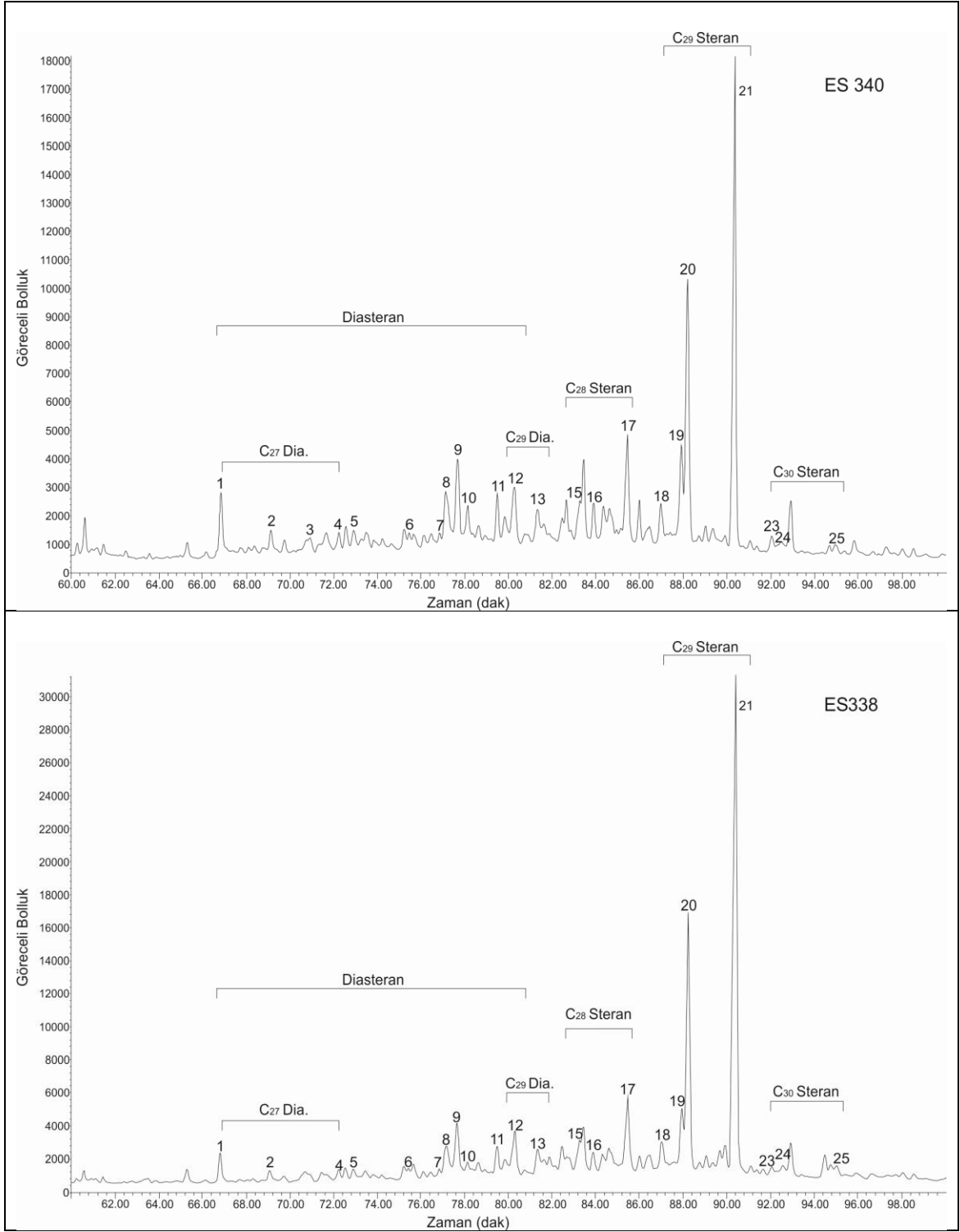
Şekil 4.16. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 191 kromatogramları (Devam)



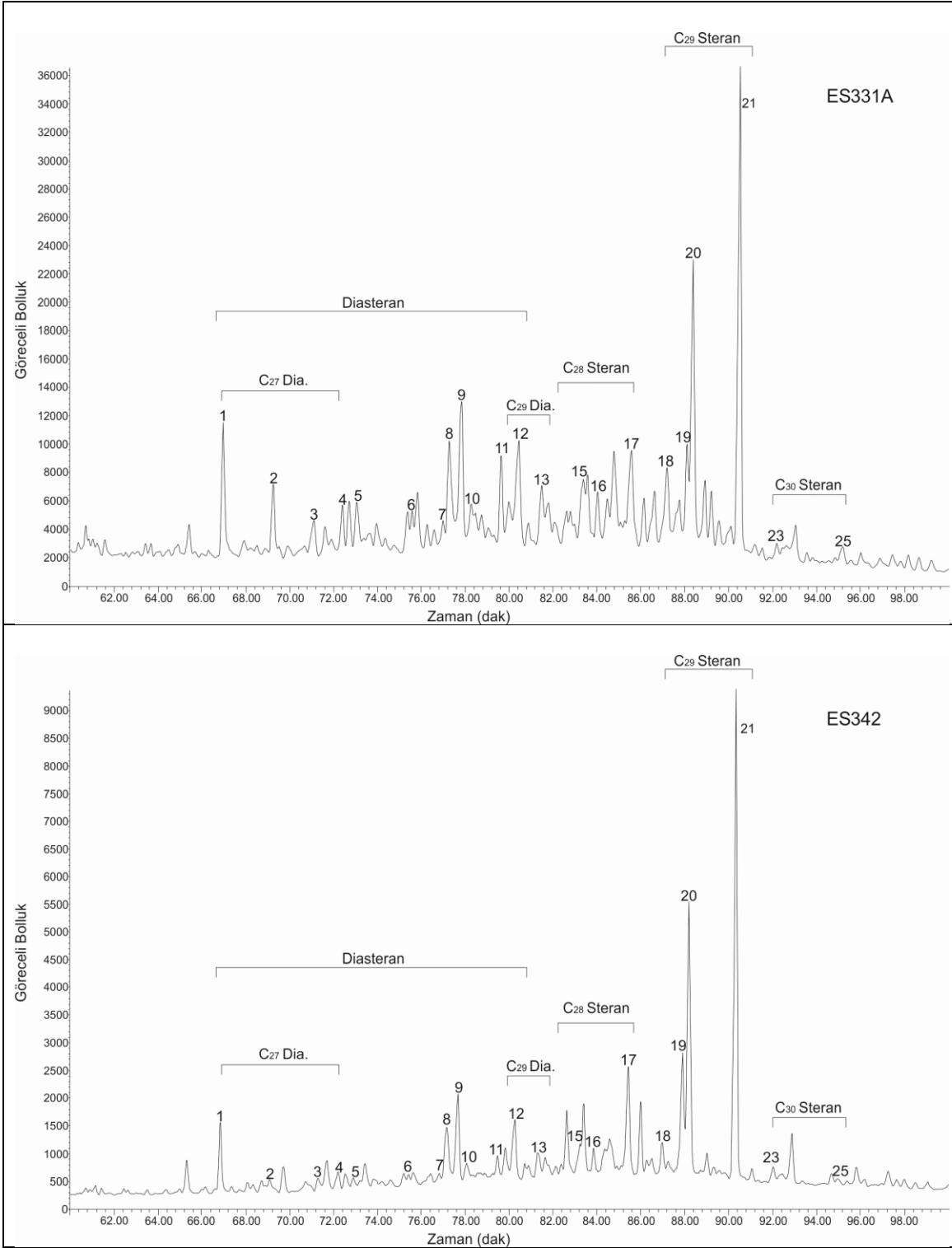
Şekil 4.17. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 217 kromatogramları



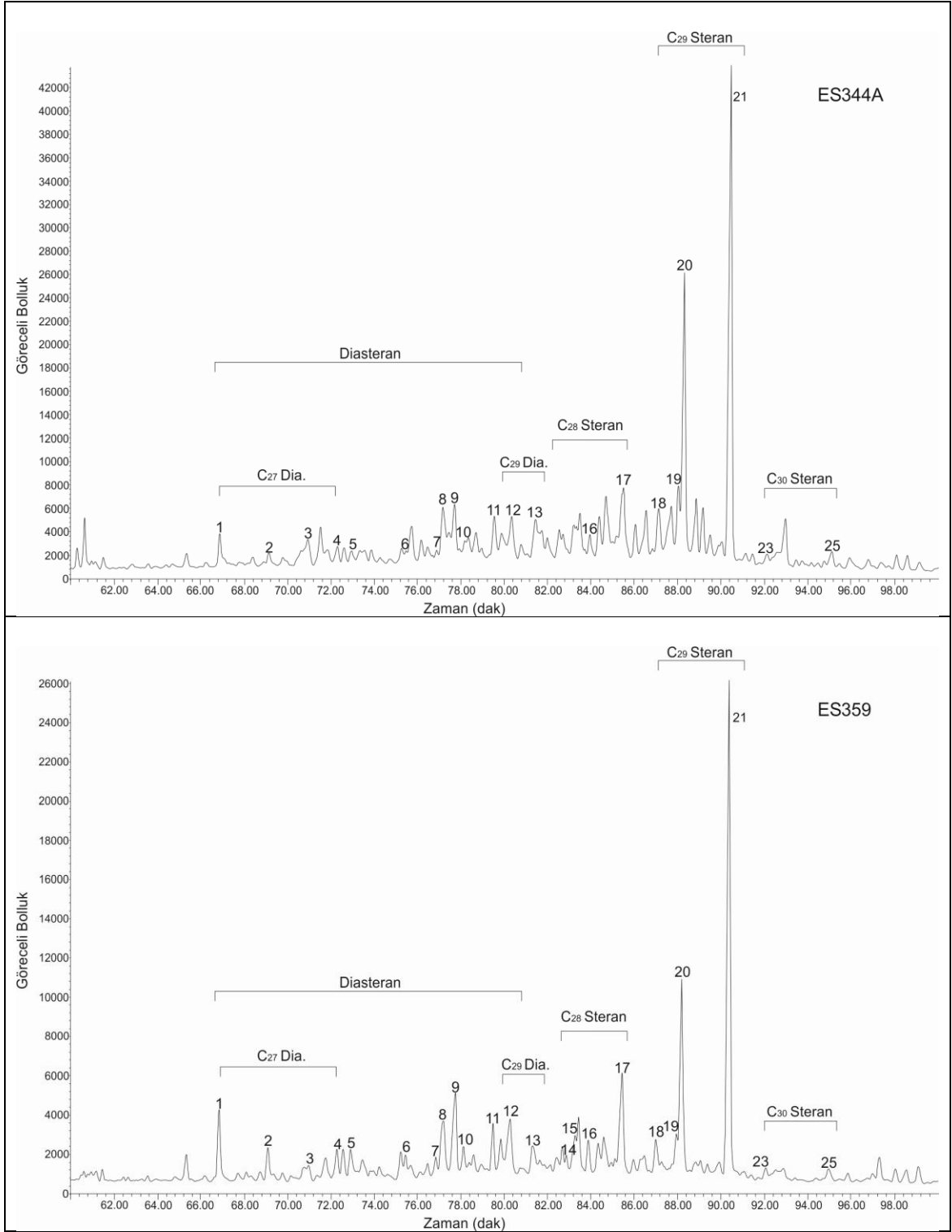
Şekil 4.17. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 217 kromatogramları (Devam)



Şekil 4.17. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 217 kromatogramları (Devam)



Şekil 4.17. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 217 kromatogramları (Devam)



Şekil 4.17. YKE alt kömür damarına (KM2) ait m/z 217 kromatogramları (Devam)

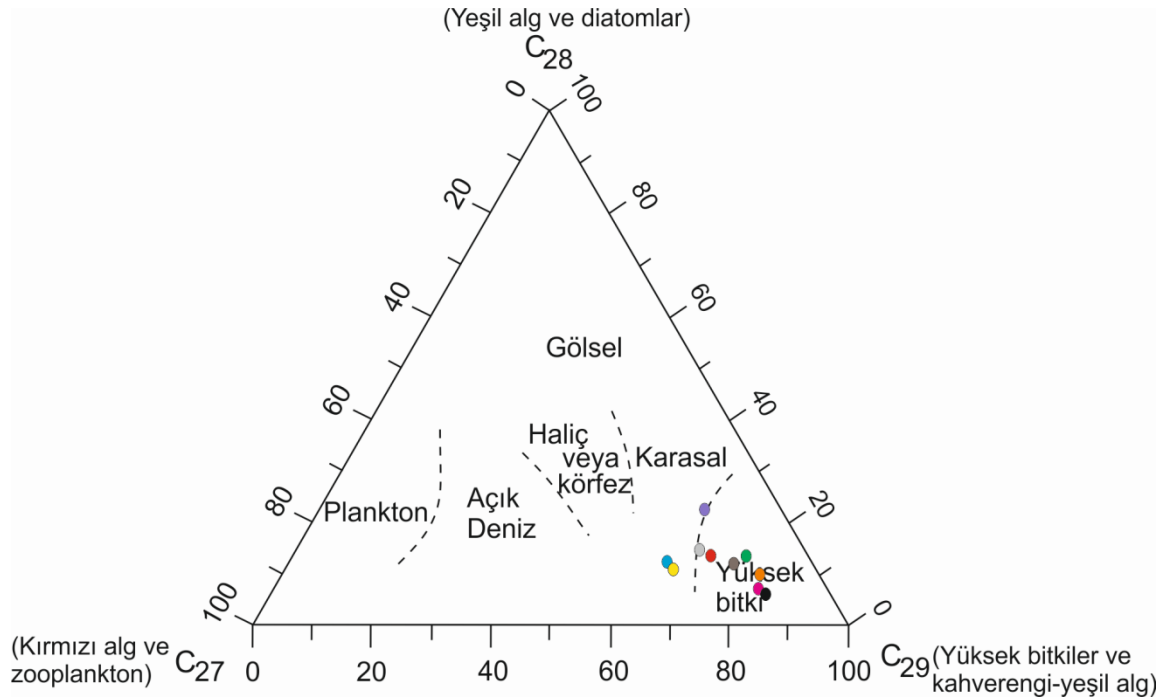
Organik fasiyes ve çökeltme ortamı parametreleri

Düzenli steranlar olarak adlandırılan C₂₇-C₃₀ düzenli steranların bolluk oranları organik maddenin tipine bağlı olarak değişim göstermekte olup paleoortamsal bilgiler verebilmektedir (Çizelge 4.4). Elde edilen steran dağılımlarında baskın steran C₂₉ ve genel sıralama C₂₉>C₂₇>C₂₈ olarak belirlenmiştir. ES349B ve ES352 nolu örnekte C₂₉>C₂₈>C₂₇ sıralaması görülmektedir ancak C₂₈ ve C₂₇ steran bollukları yakın değerler vermiştir. C₂₉ steranın baskın olması karasal organik madde girişini göstermektedir (Huang ve Meinschen 1979, Robinson 1987, Czochanska vd. 1988, Abrams vd. 1999).

Çizelge 4.4. Yaylaköy, Kalemköy ve Eynez (Soma) Neojen kömürlü birimleri için hesaplanan biyomarker parametreleri

Örnek No	ES332	ES334	ES349B	ES340	ES352	ES331A	ES344A	ES342	ES338	ES359
Biyomarker Parametreleri										
Steran/17 α -Hopan	1,7	1,6	0,8	0,9	0,7	1,1	0,8	2,4	0,7	0,7
C ₂₆ /C ₂₅ trisiklik terpan	3,7	2,4	1,6	1,3	0,9	1,6	1,5	1,4	1,6	1,3
Diasteran/Steran oranı	27,9	23,5	25,9	88,3	52,2	120,0	54,1	81,7	75,2	104,1
C ₂₉ /C ₃₀ hopan oranı	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,7	0,6	0,4	1,2	0,9
% C ₂₇	24,5	23,3	10,3	16,2	9,5	23,0	11,2	13,8	10,4	18,0
% C ₂₈	13,3	10,9	13,1	13,7	10,2	12,4	7,9	12,2	6,7	14,4
% C ₂₉	62,2	65,8	76,6	70,1	80,3	64,6	80,9	74,0	82,9	67,6
C ₂₉ /C ₂₇ steran oranı	2,54	2,83	7,41	4,34	8,41	2,80	7,22	5,34	8,00	3,76
C ₂₄ /C ₂₃ oranı	0,4	0,5	0,5	0,6	1,0	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
C ₃₀ */C ₂₉ Ts	1,6	1,3	1,7	1,0	50,0	0,4	2,3	0,6	0,2	0,7
C ₃₅ /C ₃₄ homohopan oranı	0,6	0,5	0,6	0,6	0,1	0,3	0,5	0,4	0,7	0,9
C ₃₅ /(C ₃₁ -C ₃₅) indeksi	0,03	0,02	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,03	0,05	0,04
C ₃₁ 22R/C ₃₀ hopan oranı	0,36	0,43	0,61	0,68	0,60	0,36	0,58	0,21	0,48	0,86
22S/(22S+22R) (C ₃₂) oranı	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,2	0,1
C ₂₉ Ts/(C ₂₉ hopan+C ₂₉ Ts)	0,11	0,11	0,09	0,05	0,00	0,16	0,04	0,12	0,00	0,05
Moretan/Hopan oranı	0,39	0,50	0,32	0,50	0,63	0,47	0,63	0,31	0,40	0,34
Ts/(Ts+Tm) oranı	0,10	0,05	0,04	0,08	0,02	0,24	0,04	0,20	0,02	0,12
C ₂₄ /C ₂₆ tri. terpan oranı	1,27	1,38	2,81	2,27	8,57	1,80	1,70	1,00	2,08	0,67
C ₂₃ /(C ₂₃ +C ₃₀) tri. terpan oranı	0,08	0,05	0,01	0,19	0,01	0,14	0,10	0,24	0,09	0,33
20S/(20S+20R) (C ₂₉) steran	0,09	0,08	0,07	0,06	0,06	0,12	0,08	0,06	0,04	0,06
$\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$) (C ₂₉) steran	0,35	0,40	0,33	0,37	0,36	0,36	0,36	0,40	0,34	0,27
iso-steran (%)	33,5	35,1	33,6	33,8	33,6	29,8	30,7	34,7	33,3	26,3
n-steran (%)	53,8	53,0	58,2	51,5	54,8	44,0	56,5	50,3	56,0	54,9
dia-steran (%)	12,7	11,9	8,2	14,7	11,6	26,2	12,8	15,0	10,7	18,8
Tm/Ts	8,8	21,0	24,5	11,3	53,0	3,2	21,5	4,0	42,8	7,7
Tm/C ₃₀ hopan	0,47	0,43	0,37	0,76	0,76	0,52	0,57	0,35	1,02	0,54
Gameseran/C ₃₀ Hopan	0,07	0,06	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,23	0,07	0,08

C_{29}/C_{27} steran oranında değerler 2,54-8 arasındadır. C_{27} , C_{28} , C_{29} üçgen diyagramında KM2 damarına ait örneklerin dağılımı görülmektedir (Şekil 4.18).



Şekil 4.18. Depolanma ortamı, organik madde tipi steran bileşimleri arasındaki ilişkiyi gösteren C_{27} , C_{28} , C_{29} üçgen diyagramı

Steran dağılımlarına göre normal steranlar egemen olarak görülmekte olup normal>iso>diasteran sıralamasını sunmaktadır (Çizelge 4.4). Diasteranlar düzensiz steran olarak da bilinmektedir. Diasteran/steran oranı genellikle karbonat ve kırıntılı kaynak kayayı ayırmada kullanılmaktadır. Düşük oranlar anoksik-kilce fakir karbonat kayaları gösterirken, yüksek bir oran bol kil içeren kaynak kayayı işaret etmekte olup istisnalar (kilce fakir kireçtaşı veya organik maddece fakir karbonat) mevcuttur (Peters ve Moldowan 1993, Peters vd. 2005). Düşük pH, yüksek Eh koşullarında diasteran oluşumu hızlanmaktadır. Kilce zengin (montmorillonit, illit) asidik alanlar diyajenez süresince sterollerin diasterana dönüşümünü hızlandırır. Diasteran/steran oranı litoloji, olgunluk ve biyodegradasyona bağlı olarak da değişmektedir. Biyodegradasyonun yüksek seviyelerinde ve olgunlaşma arttıkça bu oran da artar. Genellikle geç petrol penceresi için kullanılır. Organik fasiyes belirteci olarak kullanılırken, ortamsal özellikleri ve olgunlaşma dereceleri de önemlidir. Diasteranlar steranlara göre daha stabildir. Böylece artan olgunlaşmaya bağlı olarak egemenlikleri artış gösterebilir. Diasteran/steran oranı kullanılırken n-alkan ve isoprenoid veya 25-norhopan varlığı biyodegradasyon belirteci olduğundan birlikte değerlendirilmelidir. İncelenen örneklerde diasteran/steran oranları yüksek (23,5-120) değerler sunmakta olup, kilce zengin kırıntılı kayayı göstermektedir. Bu oran n-alkan ve isoprenoid değerleri ile uyumludur. Aynı zamanda gaz kromatogramlarında gözlenen kamburların (UCM) nedeni olarak bu yüksek kil nedeniyle bileşim çok iyi ayrılamamış olabilir. Ayrıca ısısal olarak olgunlaşmadıkları (ort. $T_{max}=420^{\circ}C$) bilindiğine göre, diasteran/steran oranının yüksek olmasının biyolojik bozunmadan kaynaklandığı da düşünülebilir.

Steran/hopan oranı, kaynak kayadaki alg ve yüksek bitkilerin, bakteriyel organik maddeye oranını gösterir (Tissot ve Welte 1984, Moldowan vd. 1985). Düşük steran/hopan oranı (<1), karasal ve mikrobiyal organik maddeyi göstermektedir. Steran/hopan oranı ES332, ES334, ES344A ve ES342 nolu örneklerde yüksek (>1) değerler sunmakta olup diğer kuyularda düşük olması, verilerin baskın olarak karasal organik maddeyi gösterdiğini, ancak çökelim ortamında alglerin varlığında göstermektedir.

C_{29} (norhopan)/ C_{30} (hopan) oranı karbonatlılığın belirteçidir. Yüksek C_{29}/C_{30} (>1) oranının anoksik koşullarda marn ve karbonatlardan kaynaklandığı belirtilir (Riva vd. 1989, Waples ve Machihara 1991, Peters vd. 2005). Düşük (<1) değerler ise kırıntılı kaynak kaya belirteçidir. C_{29}/C_{30} oranı KM2 kömürlerinde düşük değer göstermekte olup, kırıntılı kaynak kayaya işaret etmektedir.

Homohopan dağılımlarındaki (C_{31} - C_{35}) değişimler, paleoortam yorumlamalarında sıkça kullanılan bir parametredir. Çünkü bu değişim kaynak kaya çökeliyi boyunca gelişen farklılıkları yansıtmaktadır (Hunt 1995). Düşük karbonlu homohopandan yüksek karbonlu homohopana doğru düzenli bir azalış klastik bir fasiyese işaret etmektedir (Waples ve Machihara 1991). Bu da çökelim sırasındaki suboksik yada daha oksik koşullar ile ilişkilidir. YKE kömürlerinde C_{31} ve C_{32} yüksek değerler göstermekte olup suboksik ortamdaki kömür/turbayı işaret etmekte ve aynı zamanda C_{31} - C_{35} homohopan dağılımları kırıntılı bir fasiyesi göstermektedir (Şekil 4.15). C_{31} homohopanların yüksek değer sunması düşük kömürleşme derecesine sahip kömür ve turba için karakteristiktir (Connan vd. 1986, Jones ve Philip 1990). Bir diğer parametre olan Homohopan indeksi de (C_{35}/C_{31} - C_{35} homohopan oranı), örneklerde düşük (0-0,05) değerler vermiştir (Çizelge 4.4).

C_{35}/C_{34} homohopan değeri daha çok oksik çökeltme koşulları ile uyumlu kömür kaynak kayası ile diğer kaynak kayalara göre daha düşük (<0,6) değerler sunmaktadır ve karbonatlılığın bir ölçütü olarak önerilen bir parametredir (Peters ve Moldowan 1991). C_{35}/C_{34} homohopanların yüksek değerleri kaynak kaya için yüksek indirgeyici, anoksik çökeltme ortamlarını işaret etmektedir (Hanson vd. 2001). İncelenen örneklerde ES338 ve ES359 nolu örnekler hariç bu oran düşük değerler (0,6-0,1) sunmaktadır (Çizelge 4.4).

17α -diahopan/ 18α -30-norneohopan oranı C_{30}^*/C_{29} Ts olarak da adlandırılmaktadır. Kilce zengin oksik-suboksik çökeltim ortamını gösterir. Bazı araştırmacılar karasal petrol ve kömürdeki varlığına göre C_{30}^* bileşenini karasal bir işaret olarak görmüşlerdir (Peters vd. 2005). C_{30} -diahopan anoksik ve suboksik koşullar altında çökelen kil içerikli sedimanlarla birlikte bakteriyel girdinin olduğu çökellerde bulunur. Bu oran çökeltme şartlarıyla ilişkilidir. Yüksek C_{30}^*/C_{29} Ts oranı oksik-suboksik çökeltme koşullarını ve düşük değerleri ise anoksik koşulları gösterir (Peters vd. 2005). Eynez KM2 kömürlerinde bu oran ES331A (0,4), ES342 (0,6), ES338 (0,2) ve ES359 (0,7) nolu örneklerde düşük , diğer kuyularda yüksek oranlarda bulunmuştur (Çizelge 4.4). Bu da göstermektedir ki ortam suboksik-oksik koşullar sergilemektedir.

Oleananın, karasal kaynaklardan (yüksek bitkilerin angiospermelerinden) türediği ve bu nedenle karakteristik bir biyomarker parametresi olduğu düşünülmektedir (Peters

ve Moldowan 1991, Hunt 1995). Aynı zamanda bir yaş belirteci olarak oleananın varlığı Kretase yada daha genç bir zamanı işaret etmektedir (Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995). Değerlendirmelerde oleanan indeksi olarak kullanılmaktadır. Yüksek bir değer (>30) güçlü bir karasal organik madde girdisini, düşük bir değer (<10) önemsiz bir karasal girdiyi işaret etmektedir (Hunt 1995). Oleanan indeksinin yokluğu incelenen örneklerin karasal bir kaynağa ait olmadığını göstermez. Ortamda angiospermlerin olmadığını veya incelenen örneklerde bu verinin tanımlanamadığını gösterebilir. KM2 kömürlerinde de oleanan varlığına rastlanamamıştır (Şekil 4.16).

Gamaseran, kaynak kaya çökeli süresince genellikle aşırı tuzluluğa bağlı su kolonu tabakalaşması için son derece özel bir parametredir. Ancak su kolonu tabakalaşması sıcaklık değişimlerinden de kaynaklanabilir. Yüksek tuzluluğa sahip göl ve deniz sedimanları için karakteristik bir parametredir (Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995). Değerlendirmelerde Gamaseran/C₃₀ hopan olarak kullanılmıştır. Gamaseran ile Pr/Ph oranı arasında ters bir ilişki vardır (Mann vd. 1987). Gamaseranın çok yüksek değerleri çökeltme süresince ortamın yüksek indirgeyici ve aşırı tuzlu özelliğini yansıtırken, yokluğu bunun aksini ispat etmemektedir (Moldowan vd. 1985). İnceleme alanına ait örneklerde gamaseran indeksi düşük (0,02-0,23) değerler sunmaktadır. Örneklerin m/z 217 kromatogramlarında, pregnanların olmaması da önemli bir tuzluluk belirtisi görülmemesini destekler niteliktedir. Hipersalin özelliği destekleyen başka bir parametre belirlenemediğinden, mevsimsel sıcaklık değişimi ile gelişen su kolonundaki tabakalanmadan olabileceği düşünülmüştür.

Tm/Ts oranının olgunlaşma ve organik madde tipi tarafından etkilendiği bilinmektedir (Moldowan vd. 1986). Ancak olgunluğun kantitatif hesaplanabilmesi için uygun görülmemektedir. Çünkü fasiyes etkisi bu parametreyi etkileyebilmektedir (Cornford vd. 1983, Schou vd. 1985). Moldowan vd. (1986) redoks potansiyelinin litolojiden daha önemli olduğunu belirtir ve anoksiklere göre oksik sedimanlarda Tm/Ts daha yüksek (>6) değerler sunmaktadır. İncelenen örneklerde Tm/Ts oranının 3,52- 53 arasında olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4).

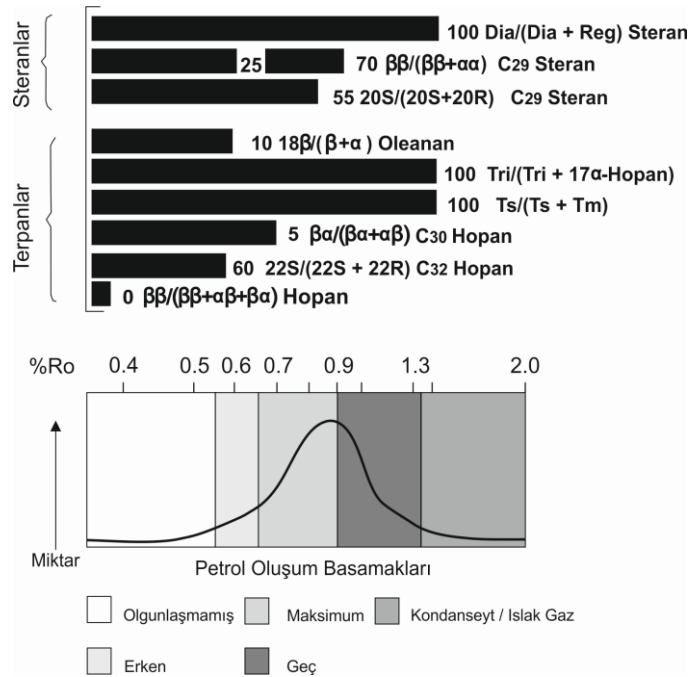
Olgunlaşma ile ilgili biyomarker parametreleri

Organik maddenin ısısal olgunlaşma düzeyinin doğru bir şekilde belirlenmesi için organik jeokimyacılar çeşitli ısısal olgunlaşma parametreleri kullanmıştır. Alışlagelmiş jeokimyasal analizlerle (RE, Ro, TAI, CPI) kaynak kayanın olgunlaşma düzeyi belirlenmektedir ancak bazı parametreler sadece ham petrol için doğru sonuçlar vermektedir. Olgunlaşma parametresi olarak biyomarker dağılımlarının kullanımı ise 1970'li yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Isısal olgunlaşma parametreleri iki amaç için kullanılmaktadır. Bunlar petrol oluşum basamağının belirteci olarak oluşum ve dönüşümün termal stresten bağımsız büyüklüğü ve sıcaklığı ve de zamanın göreceli etkisini belirlemek için termal stres değerlendirmeleridir.

Olgunlaşmamış bitümlerde 28, 30 Bisnorhopan baskın piktir. Bisnorhopan azaldıkça olgunlaşma artar. Vitrinit yansıma değeri 1'den küçük olduğunda biyomarker verileri daha doğru sonuçlar vermektedir. Vitrinit yansıma değeri 1 olduğunda petrol penceresinin maksimum kısmını göstermektedir. Isısal olgunlaşma, organik maddenin

petrole dönüşümü sırasındaki ısı kontrollü reaksiyonlarla gerçekleşir. Biyomarker dönüşümleri de sıcaklık ve sıcaklığa maruz kalma süreleri tarafından kontrol edilmektedir. Bu sayede dönüşüm oranları belirlenerek olgunlaşma hakkında yorum yapılabilmektedir (Peters vd. 2005). Potansiyel kaynak kaya organik madde miktarı, türü ve olgunlaşma düzeyi belirlenerek saptanır. Potansiyel kaynak kaya henüz olgunlaşmamış olandır ve yalnız uygun ısıl olgunlaşma düzeyinde (petrol penceresi içerisinde) efektif kaynak kaya olur.

Organik maddenin ısıl olgunlaşma düzeyinin güvenilir bir şekilde belirlenebilmesi için hem biyomarker hem de biyomarker olmayan olgunlaşma verileri ile birlikte değerlendirilmesi gereklidir. Çünkü birçok ısıl olgunlaşma parametresi oluşumdan çok termal stresle ilişkilidir. Biyomarker parametrelerinden C₂₉ steran izomerizasyon oranı gibi değerler petrol penceresinde vitrinit yansıma değeri % ~0,9'dan büyük değerler için kullanışlı değildir. Yüksek ısıl olgunlaşmada (Ro ≥ 1) kullanışlı olan bazı biyomarker parametreleri tanımlanmıştır. Bu parametreler steran ve hopan konsantrasyonları içermekte olup trisiklik/17α Hopan, Diasteran/steran, Ts/(Ts+Tm) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.19) (Van Grass 1990).

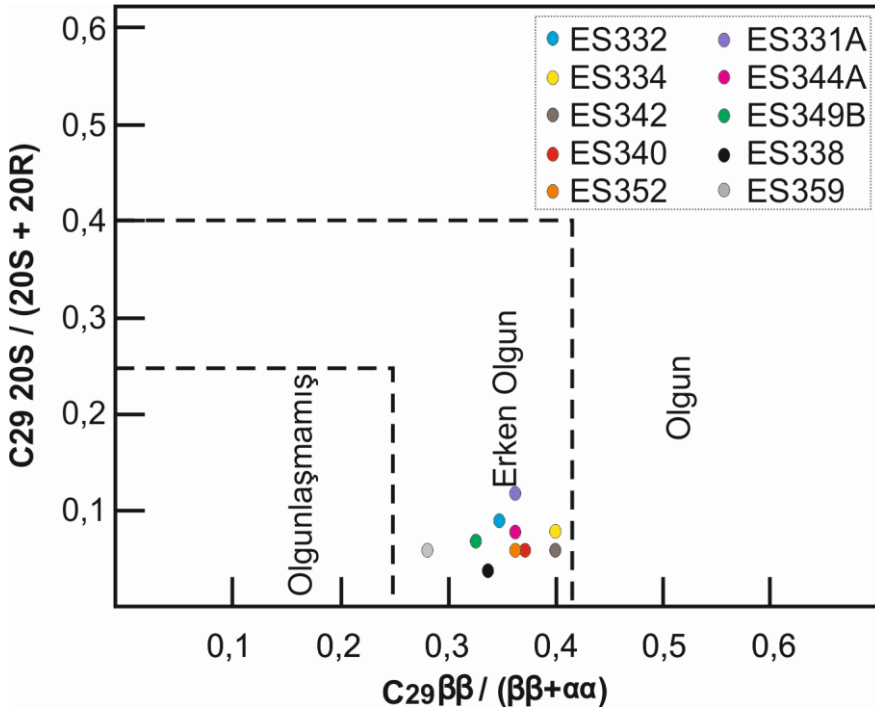


Şekil 4.19. Olgunluk parametreleri ile vitrinit yansıması arasındaki ilişki (Peters vd. 2005)

Bu çalışma kapsamında olgunlaşma parametreleri olarak m/z 191 ve m/z 217 kromatogramlarından yararlanılarak 22S/(22S+22R) homohopan, Moretan/Hopan, Trisiklik/17α Hopan, Ts/(Ts+Tm), C₂₉ Ts/(C₂₉ Hopan+C₂₉ Ts), 20S/(20S+20R), ββ/(ββ+αα), Diasteran/Steran oranları kullanılmıştır.

Bitüm/TOC oranı 0-0,05 (olgunlaşmamış-erken olgun) aralığını göstermektedir. n-alkan dağılımlarından yararlanılarak hesaplanan CPI ve OEP oranları olgunlaşma için karakteristiktir ancak kaynak girdi ve biyodegradasyondan etkilenir. Bu oranların 1'den

büyük olması, düşük termal olgunlaşmayı göstermektedir. İnceleme alanına ait örneklerde CPI 1,83-3,53 aralığında, OEP 1,56-2,63 aralığında belirlenmiş olup olgunlaşmamış-erken olgun seviyesinde yer almıştır (Şekil 4.9 ve Çizelge 4.2). Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈ diyagramı da benzer yorumlamalar içermektedir (Şekil 4.14). 20S/(20S+20R) ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı olgunlaşma ile birlikte artar ve sırasıyla 0,55 ve 0,7'de dengeye ulaşır (Şekil 4.19) (Mackenzie ve McKenzie 1983, Seifert ve Moldowan 1986, Waples ve Machihara 1991, Marzi ve Rullkötter 1992, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995). YKE sahası KM2 birimlerinde 20S/(20S+20R) steran oranı 0,04-0,12, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı 0,27-0,40 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.4 ve Şekil 4.20). Değerler dengeye ulaşmamış olup olgunlaşmamış-erken olgun düzeydedir. Şekil 4.20'deki diyagramda da erken olgun kısmı göstermektedir. 22S/(22S+22R) (C₃₂) homohopan oranı da artan olgunlaşmaya bağlı olarak artar ve 0,6'da dengeye ulaşır ki bu da bize erken olgun seviyeyi gösterir (Schoell vd. 1983, Seifert ve Moldowan 1986, Zumberge 1987). 22S/(22S+22R) (C₃₂) homohopan izomerizasyon oranı 0,1-0,3 aralığında olup dengeye ulaşmamış yani olgunlaşmamıştır. Ts/(Ts+Tm) oranı olgunlaşma ile artarken (Moldowan vd. 1986, Seifert ve Moldowan 1978, Aquino Neto vd. 1983), moretan/hopan oranı olgunlaşma arttıkça azalır (Seifert ve Moldowan 1980, Conford vd 1983, Kvenvolden ve Simoneit 1990). Yüksek moretan/hopan oranı (0,31-0,63), düşük Ts/(Ts+Tm) oranı (0,02-0,24) kömürlerin olgunlaşmadığını karakterize etmektedir. C₂₉Ts/C₂₉ Ts+C₂₉H oranı olgunlaşma ile artan bir eğilim sergiler. KM2 kömürlerinde C₂₉Ts/C₂₉ Ts+C₂₉H oranı 0-0,16 aralığın da olup olgunlaşmamıştır. Bütün bu değerlendirmelere bakıldığında incelenen örnekler genel itibariyle olgunlaşmamış-erken olgun özelliklik göstermektedir. Olgunlaşmalar arasındaki farklılıklar tektonizmaya bağlı farklı gömülme derinliklerinden, volkanizmanın etkisinden ve fasiyes değişimlerinden kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 4.20. Örneklerin olgunlaşma derecesini gösteren 20/(20S+20R)- $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ diyagramı

4.4.4. Kerojen tipi tayini ve SCI

Spor renk indisi (SCI) analizi palinomorfelerde ısı/derinlik artışına bağlı olarak ortaya çıkan renk değişim evrelerinin tanımlanmasına dayalı olarak belirlenir ve bu sayede organik maddenin olgunluğu hakkında bilgi edinilir. SCI kerojen tipi olarak otsu materyaller kapsamına giren spor ve polenlerin renginin ısıya karşı duyarlı olmasına bağlı olarak ölçülebilmektedir. SCI incelenen örneklerde 3-6 aralığındadır. Buda bize incelenen örneklerin olgunlaşmamış-erken olgun seviyede olduğunu gösterir. Kerojen tip tanımlaması ve bağlı yüzdelerinin saptanması da SCI analizlerinde olduğu gibi görsel olarak gerçekleştirilmektedir. İncelenen örneklerde egemen kerojen tipi odunsu (ortalama %76) olarak belirlenmiş olup otsu (%14), amorf (%9) ve kömürsü (%1) kerojen tipleri daha az oranlarda tespit edilmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. YKE KM2 birimlerinin kerojen tipi, SCI ve Ro değerleri

Örnek No	Amorf (%)	Otsu (%)	Odunsu (%)	Kömürsü (%)	SCI	Ro (%)
ES332-624,80	-	10	90	-	3*	-
ES332-626,40	-	10	90	-	-	0,35*
ES332-641,90	70	10	20	-	3*	-
ES334-584,90	50	10	40	-	4*	0,23*
ES338-771,10	10	-	80	10	-	0,40
ES338-776,20	5	-	85	10	-	0,63*
ES331A-842,20	-	-	100	-	-	0,29
ES331A-846,90	-	10	90	-	-	0,23*
ES331A-857	10	-	90	-	-	0,21
ES342-666,50	5	30	65	-	3*	0,25*
ES342-671,10	10	-	90	-	-	0,43
ES342-673,80	5	-	95	-	-	-
ES340-835,90	10	20	70	-	3-4*	0,28*
ES340-843,70	-	15	85	-	4*	-
ES340-850	10	15	75	-	-	0,25*
ES344A-770,90	-	10	90	-	-	-
ES344A-774,65	-	10	90	-	-	0,25
ES344A-790,40	20	20	60	-	3*	0,25*
ES349B-764	-	-	100	-	-	-
ES349B-788,80	10	30	60	-	-	0,27
ES349B-779,75	5	45	50	-	4*	0,25*
ES352-1059,40	-	15	85	-	-	0,30*
ES352-1064,10	-	20	80	-	-	-
ES352-1069,50	-	15	85	-	-	0,65
ES352-1074,20	10	50	40	-	6	0,62
ES359-541,70	5	20	75	-	5-6	-

4.4.3. Vitrit yansıması ölçümleri ve değerlendirilmesi

Vitrit yansıması değerleri kullanılarak kömürlerin kömürleşme dereceleri (rank) saptanabilmektedir. Ayrıca organik maddece zengin sedimanter kayaların termal olgunlaşmaları hakkında da bilgi sağlanabilmektedir. Kömür içindeki önemli maseral gruplarından olan vitrit/hüminit grupları bitkilerin gövde kısmından oluşmaktadır ve

ölçüm yapılacak maseralin genellikle gömülme artışına bağlı olarak artan oranlarda ışığı yansıtma özelliğine dayanır. Gömülmeye ve volkanik aktiviteye bağlı olarak ısı artışının olmasıyla vitrinit maseralinin aromatik yapılarında artış meydana gelmekte ve böylece yansıma değerinin artmasını sağlamaktadır. Farklı kerojen tiplerine sahip kayaç örnekleri atomik H/C oranlarına göre eşit kaynak kaya potansiyeline sahip olabilmektedir ancak vitrinit yansıma değerleri farklı olabilir. Buradaki sorun H/C oranı hidrokarbon oluşumu ile ilişkili iken, vitrinit yansıma değerinin termal stresle ilişkili olmasıdır. Bu nedenden dolayı vitrinit yansıması farklı kayaçlar arasında çeşitlilik gösteren petrol oluşum eşiği ile ilişkilidir. Yaklaşık % 0,6'lık vitrinit yansıma değeri birçok kaynak kaya petrol penceresinin başlangıcı olarak kabul edilmiştir (Dow 1977, Peters 1986). Bu çalışmada YKE KM2 kömür/kömürlü birimlerinin kömürleşme dereceleri ASTM standartları kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen vitrinit yansıma değerlerine (0,21-0,65) göre kömürler linyit-alt bitümlü kömür olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Olgunlaşma düzeyleri ise olgunlaşmamış-erken olgun evresini göstermektedir.

Çizelge 4.6. YKE KM2 kömürlerinin olgunlaşma parametreleri ve kömürleşme derecesi

Kömürleşme Derecesi		Ro (%)	Uçucu Madde	Karbon	Orjinal nem	Kalori (kcal/kg)	SCI	Olgunlaşma Derecesi	
ALMAN DIN	AMERİKAN ASTM								
Turba	Turba	0,2	68				1	OLGUNLAŞMAMIŞ	
			64				2		
Yumuşak	Linyit	0,3	60	~60	~75		3		
			56		~35	4000			
Mat	Alt Bitüm	C	52				4		
		B	48	~71	~25	5500			
Parlak	A	0,5	44				5		
		0,6	44	~77	~8-10	7000	6		
Alevli	C	0,7	40				6		ERKEN OLGUN
Gazlı Alevli	B	0,8	40				7		OLGUN
		0,9	36				8		
Gazlı	A	1,0	32				8	İLERİ OLGUN	
		1,2	28	~87		8650	8,5		
Yağlı	Orta Uçuculu Bitümlü	1,4	24					AŞIRI OLGUN	
		1,6	20						
Az yağlı	Düşük Uçuculu Bitümlü	1,8	16				9		
Yağsız	Yarı Antrasit	2,0	12						
Antrasit	Antrasit		8	~91		8650			
Meta Antrasit	Meta Antrasit	3,0							
		4,0	4				10		

Stach vd. (1982)'den değiştirilerek alınmıştır (Uçucu madde, karbon, orjinal nem ve kalori değerleri Yaşar (2011)'den alınmıştır)

Vitrinit yansıması ölçümleri ile birlikte kömür örneklerine ait kısa analiz ve elementel analiz sonuçları değerlendirilerek kömürlerin sınıflandırılması daha ayrıntılı

bir şekilde değerlendirilmiştir. MTA tarafından gerçekleştirilmiş olan kısa analiz sonuçlarına göre orijinal kömür bazında ağırlıkça yüzde nem değerleri 10,09-22,42 olarak tespit edilmiştir (Tan vd. 2010). Yaşar (2011) tarafından yapılan çalışmada, kuru külsüz kömür (k.k) bazında ağırlıkça yüzde uçucu madde değerleri 38,89-58,15, elementel analiz sonuçlarının kuru külsüz kömür (k.k) bazında ağırlıkça yüzde karbon (C) değerleri 73,09-80,79, havada kuru kömür bazında alt ısı değerleri 3600-6490 kcal/kg olarak bulunmuştur. Çeşitli araştırmacılar tarafından KM2 kömürlerinde yapılan kaba kimyasal analiz sonuçları çizelge 4.7’de görülmektedir. Tüm bu analiz sonuçlarına göre kömürler ASTM standartlarına göre linyit-alt bitümlü C (yüksek uçuculu bitümlü kömür) sınıfında, DIN standartlarına göre de yumuşak, mat ve parlak linyit sınıfında belirlenmiştir (Yaşar 2011).

Çizelge 4.7. KM2 kömürlerine ait kaba kimyasal analiz değerleri

	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu madde (%)	Sabit karbon (%)	Alt ısı değer (kcal/kg)
Yaşar (2011)	10,09-22,42		38,89-58,15	73,09-80,79	3600-6490
Toprak (2009)	15	14	45	55	4500
Karayigit ve Whateley (1997)	12,7	4,3	38,7	-	5103-6028

4.5. İnorganik Petrografik-Jeokimyasal Özellikler

4.5.1. Kömürlerin mineralojisi (XRD incelemeleri)

Bu çalışma kapsamında alınan örnekler alt kömür damarı (KM2), tavan, taban, ara kesme kayaçlarından derlenmiş olup, kömür ve kayaç örneklerinin mineralojisi değerlendirilmiştir. 30 adet tüm kaya ve 26 adet kil boyu mineralojik analizi için seçilen örneğin XRD-çekimleri TPAO Araştırma Merkezi tarafından gerçekleştirilmiştir. Örneklerin mineralojik analiz sonuçları belirlenerek tablo halinde verilmiştir (Çizelge 4.8). Değerlendirilen örneklerde yarı nicel bolluklarına göre kil mineralleri, kalsit, dolomit, aragonit, feldispat grubu mineraller (K-feldispat, K-Na-feldispat) kuvars, kristobalit, ankerit, pirit, mika grubu mineraller (biyotit, muskovit), siderit ve amorf malzeme tespit edilmiştir. Havzada tespit edilen kil mineralleri illit, kaolinit (halloysit, kaolinit), smektit, paligorskit, karışık tabakalı killerdir. İllit, halloysit ve kaolinit her seviyede bulunmaktadır. Bu kil minerallerini smektit, paligorskit, kaolinit - simektit, klorit - smektit ve illit - smektit takip eder. En bol gözlenen kil mineralleri illit, halloysit ve kaolinittir. Kil mineralleri olasılıkla havzada volkanik malzemenin alterasyon ürünü olarak gelişmiştir. Özellikle kaolinit grubu killerin, bölgenin jeolojisi dikkate alındığında magmatik kayaçların hidrotermal ayrışma ürünü olarak oluştuğu söylenebilir. Kaolinit grubu killerin mineralojik bileşimi kuvars, feldispat ve mika grubu mineraller olup, kuvars detrital kökenli olarak ta gelişmiş olabilir. İllit her örnekte bulunur. Sulu bir ortamda volkanik külün ayrışması ile başlıca smektit ve/veya kaolinit oluşmaktadır. Kaolinit ve az oranda smektit mineralinin karışımıyla meydana gelen halloysit minerali de hemen hemen her seviyede belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. Yaylaköy- Kalemköy-Eynez sahasından alınan örneklerin tüm kaya ve kil bileşenleri

Örnek No	Kil Grubu Mineraller									TKM	Kal	Arg	D	Felds	Q	P	Krst	S	Ank	Mika		A	J	
	H	Kln	İ	Sm	Kl	Kln+Sm	Pal	Kl+Sm	İ+Sm											B	M			
ES332-610,70										***	**				*		*			*				
ES332-624,80										**	**				*		*		*	*				
ES332-643,20	+		+			+		+		**	**		**	**	*	*	*	*	*					
ES334-569,40	+	+	+				+			***	**		*	*		*	*	*	*					
ES334-584,90	+		+			+				*	**		**	*	*	*	*	*	*					
ES334-585,10	+		+			+				**	**		**	**		*	*	*	*		*			
ES338-734	+	+	+	+						***		**	*	*	*	*	*	*	*					*
ES338-769	+	+	+	+						***	**			*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ES331A-800,70	+		+	+			+		+	**	**			*		*	*	*	*	*	*	*	*	*
ES331A-846,90										**	**		*	*	*	*								
ES331A-857	+	+	+				+		+	**	**		*	*	*	*	*	*	*					
ES331A-876,50		+	+			+		+		***	*		*	**	*		*	*	*		*			
ES342-663	+		+	+		+	+		+	***	**		**	*	*	*	*	*	*					
ES342-671,10										*	**		*	*	*	*	*	*			*	*		
ES342-677,80	+		+							**	*	*	**	**			*	*	*					*
ES340-814	+		+	+	+			+		***	*	**		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ES340-850		+	+	+			+			**	**		*	*	*					*				
ES340-863,50	+		+			+				**	*			*		*	*	*	*	*	**	*		*
ES344A-724,30	+	+	+				+	+		**	**		*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ES344A-774,65	+		+	+			+			**	**		*	*	*					*	**	*		
ES344A-792,10	+	+	+					+		*	*		*	**			*	*	*	**	*	*	*	*
ES349B-758		+	+				+	+		**	**	*		*		*	*	*	*			*		
ES349B-774,65	+		+	+			+			**	**		*	*	*	*	*	*	*		*			*
ES349B-793	+		+	+		+	+			**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	**	*			*
ES352-1048	+		+			+			+	**	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ES352-1069,50	+		+			+	+			***	**	*	*	**	*		*	*	*	*	*	*	*	*
ES352-1080,45	+		+	+					+	***	*	*	*	**	*	*	*	*	*	**	*	*	*	*
ES359-527,10		+	+	+		+	+	+		*	**	*		*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ES359-537,70	+		+				+	+		**	**		**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
ES359-544,80	+	+	+	+		+	+			**	*	*	**	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

H (Halloyisit), Kln (Kaolinit), İ (İllit), Sm (Smektit), Kl (Klorit), Pal (Paligorskit), TKM (Toplam kil miktarı), Kal (Kalsit), Arg (Aragonit), D (Dolomit), Felds (Feldspat), Q (Kuvars), P (Pirit), Krst (Kristobalit), S (Siderit), Ank (Ankerit), B (Biyotit), M (Muskovit), A (Analsim), J (Jips) . Minerallerin nispi bollukları ‘*’ işareti ile belirtilmiştir

Kaolinit ve smektit minerallerinin volkanizmanın ürünleri olan piroklastik kayaçlarla yakın ilişkisi bulunmuş ve bu tür malzemenin göl ve bataklık ortamında diyajenez ile oluştuğu, mineralojik ve kimyasal verilerle kanıtlanmıştır (Zielinski 1985, Senkay vd. 1987). Kuvarın sıcaklığa bağlı dönüşümü ile kristobalit minerali gözlenmiş olup post-volkanik, magmatik veya ikincil olarak oluşabilmektedir. Karışık tabakalı killer ise eser miktarda belirlenmiştir. Karbonatlı kayaçlarda paligorskit ve smektit gibi neofom kil mineralleri oluşabilir. Bu minerale genellikle kalsit, dolomit, kuvars eşlik eder. Havzada ana karbonat minerali kalsit olup daha az oranlarda aragonit ve dolomit bulunmaktadır. Aragonit yüzeysel koşullarda kalsitten daha az duraylı ve daha az yaygındır. Normal sıcaklık ve basınçta duraysızdır ve Mg/Ca oranının artmasıyla kolayca kalsite ve dolomite dönüşür. Bunu kırıntılı bileşenlerden kuvars ve feldispat takip etmektedir. Kuvars ve feldispatın gözlenmesi geçici göle kırıntılı malzeme taşındığını kanıtlamaktadır. Su seviyesinin arttığı dönemlerde havzaya kil, silt ve kum boyutunda kırıntılı malzeme çökelişi olmuştur. İklimsel değişimlerin yanında tektonizmanın etkili olduğu drenaj sistemleri göl sedimantasyonunda rol oynamıştır. Feldispat grubu minerallerden yarı nicel bolluk oranlarına göre K-feldispat, K-Na-feldispat (anortit), Na-feldispat belirlenmiştir. Feldispatların havzada yer alan bazaltlardan ve/veya temel kayaçlardan geldiği söylenebilir. Siderit marllarda Fe-çerikli konkresyonlar şeklinde bulunurken, bazaltik volkanik kayalarda da bulunabilmektedir. Havzada kömürle birlikte kil ve karbonat oluşumlarının varlığı, kömürlerin bol bitki ve gastropod fosilleri içermesi ve bunun yanı sıra kırıntılı bileşenlerin varlığı, geçici gölün zaman zaman durgun, zaman zaman hareketli olduğunu kanıtlamaktadır. Silikat grubunun diğer üyesi analimler, diyajenetik değişim ürünü olarak meydana gelirler ve olasılıkla havza volkanizmasına bağlı olarak gelişebilirler. Analsim eser miktarda belirlenmiştir (Çizelge 4.8). Sülfür ve sülfat minerali olarak pirit ve jips izlenmektedir. Jipsin olasılıkla örneklerdeki sülfidlerin ikincil oksidasyonu ile oluştuğu düşünülmektedir. Pirit ise fromboidal ve epijenetik piritir (Karayiğit 2003). Ankerit az oranda ancak hemen hemen her örnekte saptanmıştır. Genellikle kömür damarlarının eklem yerlerinde sıklıkla görülür. Mika grubu minerallerin ise temel birimlerdeki K-feldispatların ayrışmasıyla ikincil olarak oluştuğu düşünülmüştür.

4.5.2. Majör-iz element jeokimyası

İncelenen tüm kömür örneklerinin majör (ana) ve iz element analizleri Kanada ACME Analitik laboratuvarında yapılmıştır. YKE sahasını kuzey-güney ve doğu-batı şeklinde temsil edecek şekilde seçilmiş olan kuyulardan alınan KM2 damarına ait kömür örneklerinin tümünde toplam 60 element değeri belirlenmiştir. Elden edilen majör ve iz element konsantrasyonlarının her bir kuyu için ortalama ve sınır değerleri ile üst kıta kabuğu (UCC), Amerika (ABD), Çin, Türkiye ve Dünya kömürlerinin ortalama değerleri Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Kömürde yapılan majör-iz element çalışmalarının birçoğunda kül-element ilişkisi en çok değerlendirilen parametrelerden biridir. Dolayısıyla kül-element ilişkisi ortaya konarak organik ya da inorganik kökenli olup olmadığına dair bilgi edinilmeye çalışılmıştır. Elementlerin birbirleriyle ve kül, kükürtle olan ilişkisini ortaya koymak için korelasyon matrisi oluşturulmuş, elde edilen anlamlılık derecelerine göre yorumlanmıştır. İstatistiki olarak kül ile pozitif korelasyon gösteren elementler inorganik kökenli olarak belirlenirken, zayıf negatif korelasyon veren elementler organik kökenli olarak değerlendirilmiştir. Zenginleşmelerini ortaya

koyabilmek içinse zenginleşme faktöründen yararlanılmıştır. Gruplanmamış veri matrisindeki gözlemleri benzerliklerine göre gruplandırmak için Cluster analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda elde edilen ve kendi içlerinde homojen olan kümelerle yorumlamaya gidilmiştir.

Çizelge 4.9. İncelenen kömürler (KM2) ile UCC, Dünya, Linyit, Türkiye, ABD ve Çin kömürlerine ait element konsantrasyonlarının aritmetik ortalama değerleri

Element (ppm)	dl	Kuyu No										Eynez (KM2) Kömürleri (n=30)		UCC ^a	Dünya ^b	Linyit ^b	Türkiye ^d	ABD ^e	Çin ^f
		ES332 (n=3)	ES334 (n=1)	ES338 (n=3)	ES331A (n=4)	ES342 (n=3)	ES340 (n=3)	ES344A (n=4)	ES349B (n=4)	ES352 (n=4)	ES359 (n=1)	Aralık	Ort.						
		Si*	0,01	21,58	6,42	4,55	0,75	12,49	1,69	3,82	7,78								
Al*	0,01	3,45	2,31	2,65	0,24	0,54	0,95	2,05	4,27	1,39	1,65	0,02-10,28	1,95	8,15	1 ^c	-	2,1	1,5	3,16
Fe*	0,04	0,60	0,38	2,04	0,63	0,55	0,51	1,27	0,91	1,06	0,83	0,11-3,31	0,88	3,92	1 ^c	-	2,3	1,3	3,39
Mg*	0,01	0,17	0,18	0,31	0,28	1,18	0,19	1,13	0,19	0,21	0,42	0,05-3,94	0,43	1,50	0,02 ^c	-	0,53	0,11	0,13
Ca*	0,01	1,75	0,47	2,37	7,49	10,28	2,24	6,02	1,04	0,51	9,18	0,16-23,86	4,14	2,57	1 ^c	-	1,8	0,46	0,88
Na*	0,01	0,12	0,10	0,22	0,13	0,06	0,11	0,15	0,07	0,12	0,19	0,01-0,53	0,13	2,43	0,02 ^c	-	0,11	0,08	0,12
K*	0,01	0,40	0,23	0,27	0,02	0,06	0,07	0,29	0,44	0,18	0,29	0,01-1,17	0,23	2,32	0,01 ^c	-	0,32	0,18	0,16
Ti*	0,01	0,07	0,20	0,11	0,01	0,02	0,04	0,05	0,16	0,06	0,13	0,01-0,33	0,09	0,38	0,05 ^c	-	0,10	0,08	0,20
P*	0,01	0,04	0,01	0,04	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,004-0,1	0,02	0,07	- ^c	-	-	0,04	0,04
Mn*	0,01	-	-	0,02	0,02	-	-	-	-	-	0,04	<0,01-0,04	-	0,08	0,05 ^c	-	-	0,05	0,012
Cr*	0,002	0,01	0,005	0,003	-	-	0,003	-	0,005	-	0,004	<0,001-0,018	-	0,01	- ^c	-	-	0,001	-
TOT/C*		27,28	57,51	54,90	61,16	33,68	63,72	51,13	49,47	64,86	43,59	13,94-73,79	51,54						
TOT/S*		0,45	0,39	1,61	0,56	0,13	1,59	1,27	1,63	1,40	4,48	0,11-4,48	1,19						
Be	1	1,67	0,67	0,5	-	-	-	-	1,5	-	-	<1-3	-	2,1	1,6	1,2	1,3	2,2	2,1
Sc	1	-	3	3	-	-	1,33	4,25	5,75	-	2	<1-13	-	14	3,9	4,1	4,8	4,2	4,38
V	8	29	33	76,7	13,8	13,3	107	50	148	105	34	8-277	60,98	97	25	22	65	22	35,1
Co	0,2	3	3,3	4,97	1,08	0,43	1,23	4,65	5,35	4,15	2,2	0,2-13,3	3,04	17,3	5,1	4,2	10	6,1	7,08
Ni	0,1	11,2	11,1	10,4	3,53	2,1	6,67	17,8	22,5	16,8	5,1	20-49	10,72	47	13	9	150	14	13,7
Cu	0,1	19	7,3	60,8	4,43	2,73	10,1	15,9	22,6	19,6	10,4	1,8-146	17,29	28	16	15	20	16	17,5
Zn	1	19,7	17	33,7	2,75	3,33	8,33	17,8	23,8	10,3	21	2-78	15,77	67	23	18	40	53	41,4
Ga	0,5	-	5,1	5,17	-	-	-	-	6,53	-	2,1	<0,5-18,2	-	17,5	5,8	5,5	5,8	5,7	6,55
As	0,5	21,2	34,2	101	6,15	8,77	127	151	200	107	22,9	3,2-560,8	77,92	4,8	8,3	7,6	65	24	3,79
Se	0,5	-	0,5	4,7	-	-	0,8	-	2,35	1,1	-	<0,5-3,9	-	0,09	1,3	1	-	2,8	2,47
Rb	0,1	35,6	198	12,3	1	2,33	5,9	21,5	34,8	17,1	18,5	0,1-106,6	16,88	84	14	10	25	21	9,25
Sr	0,5	77,7	117	164	107	205	103	141	209	125	432	25,3-440	168,07	320	110	120	210	130	140
Y	0,1	9,77	7,2	7,2	0,68	1,03	3,47	5,63	13,3	6,1	5,2	0,1-28,3	5,96	21	8,4	8,6	8,3	8,5	18,2
Zr	0,1	45	62,8	57,7	6,73	11,1	24,2	35,5	76,6	46,9	28,9	2-154,3	39,54	193	36	35	-	27	89,5
Nb	0,1	2,3	5,5	4,23	0,63	0,93	2,33	2,4	6,3	4,2	4,1	0,1-13	3,29	12	3,7	3,3	4	2,9	9,44
Mo	0,1	0,37	0,7	1,17	0,25	0,17	3	0,78	2,88	8,13	4,5	0,1-29,9	2,20	1,1	2,2	2,2	9,8	3,3	3,08
Ag	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,1-0,1	-	53*	0,1	0,09	-	-	-

Çizelge 4.9. (Devam) İncelenen kömürler (KM2) ile UCC, Dünya, Linyit, Türkiye, ABD ve Çin kömürlerine ait element konsantrasyonlarının aritmetik ortalama değerleri

Cd	0,1	-	-	-	-	-	0,17	0,2	1	0,25	0,2	<0,1-2,8	-	0,09	0,22	0,24	-	0,47	0,25
Sn	1	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	<1-4	-	2,1	1,1	0,79	-	1,3	2,11
Sb	0,1	-	0,1	-	-	-	0,17	-	0,23	-	0,2	<0,1-1,8	-	0,4	0,92	0,84	2,7	1,2	0,84
Cs	0,1	-	5,2	2,67	0,65	1,17	2,77	3,58	12,6	3,15	3,1	<0,1-33,3	3,95	4,9	1	0,98	4,9	1,1	1,13
Ba	1	306	112	242	273	489	92,7	319	131	120	154	61-717	223,87	624	150	150	130	170	159
La	0,1	13	13,3	15,3	1,48	2,33	6,2	10,4	22,5	7,55	10,2	0,2-42,9	10,23	31	11	10	-	12	22,5
Ce	0,1	26,4	23,5	26,5	2,3	3,8	9,57	19	38,3	14	16,4	0,1-77,4	17,98	63	23	22	-	21	46,7
Pr	0,02	2,92	2,24	2,95	0,25	0,36	1,04	1,92	4,55	1,58	1,52	0,02-8,66	1,93	7,1	3,5	3,5	-	(2,4)	6,42
Nd	0,3	11,6	8,1	10,7	0,85	1,43	3,8	6,93	17,1	6,15	5	0,3-34	7,17	27	12	11	-	9,5	22,3
Sm	0,05	2,42	1,45	1,97	0,15	0,24	0,72	1,41	3,22	1,17	0,89	0,05-7,10	1,36	4,7	2	1,9	-	1,7	4,07
Eu	0,02	0,61	0,29	0,48	0,03	0,05	0,14	0,28	0,69	0,24	0,21	0,02-1,79	0,30	1	0,47	0,5	-	0,4	0,84
Gd	0,05	2,21	1,23	1,65	0,19	0,24	0,69	1,2	2,72	1,09	0,82	0,05-6,43	1,20	4	2,7	2,6	-	(1,8)	4,65
Tb	0,01	0,34	0,19	0,22	0,03	0,03	0,09	0,19	0,4	0,17	0,13	0,01-1	0,18	0,7	0,32	0,32	-	0,3	0,62
Dy	0,05	1,94	0,99	1,31	0,13	0,21	0,58	1,07	2,18	0,97	0,56	0,05-5,57	0,99	3,9	2,1	2	-	1,9	3,74
Ho	0,02	0,37	0,27	0,24	0,03	0,04	0,12	0,23	0,47	0,22	0,15	0,02-1,05	0,21	0,83	0,54	0,5	-	(0,35)	0,96
Er	0,03	1,08	0,77	0,73	0,06	0,11	0,35	0,64	1,39	0,65	0,37	0,03-3	0,62	2,3	0,93	0,85	-	(1)	1,79
Tm	0,01	0,17	0,12	0,1	0,01	0,02	0,05	0,09	0,2	0,11	0,09	0,01-0,45	0,10	0,3	0,31	0,31	-	(0,15)	0,64
Yb	0,05	1,04	0,74	0,65	0,1	0,11	0,38	0,73	1,31	0,7	0,49	0,05-2,77	0,63	2	1	1	-	0,95	2,08
Lu	0,01	0,16	0,13	0,11	0,01	0,02	0,06	0,1	0,2	0,11	0,1	0,01-0,43	0,10	0,31	0,2	0,19	-	(0,14)	0,38
Hf	0,1	1,2	1,6	1,57	0,18	0,27	0,63	0,98	2	0,98	0,7	0,1-3,8	1,01	5,3	1,2	1,2	-	0,73	3,71
Ta	0,1	0,3	0,4	0,3	0,13	0,17	0,23	0,23	0,43	0,15	0,3	0,1-0,8	0,26	0,9	0,28	0,26	-	0,22	0,62
W	0,5	1	0,8	-	-	-	0,7	-	1,35	-	0,9	<0,5-2,7	-	1,9	1,1	1,2	-	1	1,08
Au**	0,5	1,43	2,2	0,9	1,15	0,97	1,47	0,58	1,35	1,13	1,7	0,5-2,2	1,29	1,5	3,7	3	-	-	-
Hg	0,01	0,05	0,06	0,32	0,04	0,01	0,08	0,15	0,19	0,2	0,1	0,01-0,57	0,12	0,05	0,1	0,1	0,11	0,17	0,16
Tl	0,1	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	0,2	<0,1-0,5	-	0,9	0,63	0,68	-	1,2	0,47
Pb	0,1	8,83	14,2	15,8	0,68	1,43	4,67	20,6	14,9	18	11,4	0,1-69,4	11,05	17	7,8	6,6	9,3	11	15,1
Bi	0,1	-	0,1	0,2	-	-	-	0,2	0,28	-	0,1	<0,1-0,6	-	0,16	0,97	0,84	-	(<1)	0,79
Th	0,2	5,03	5,4	6,37	0,33	1,17	2,5	5,1	7,53	2,73	4,4	0,2-16,1	4,06	10,5	3,3	3,3	-	3,2	5,84
U	0,1	6,87	13,8	27,1	3,43	4,27	42,2	8,23	40,4	43,7	13,6	0,1-70,2	20,36	2,7	2,4	2,9	13	2,1	2,43

*(%); **ppb; dl: deteksiyon limiti; -: deteksiyon limitinin altında kalan değerler için tanımlama yapılmamıştır.

^aRudnick ve Gao (2003)

^bKetris ve Yudovich (2009)

^cValkovic (1983)

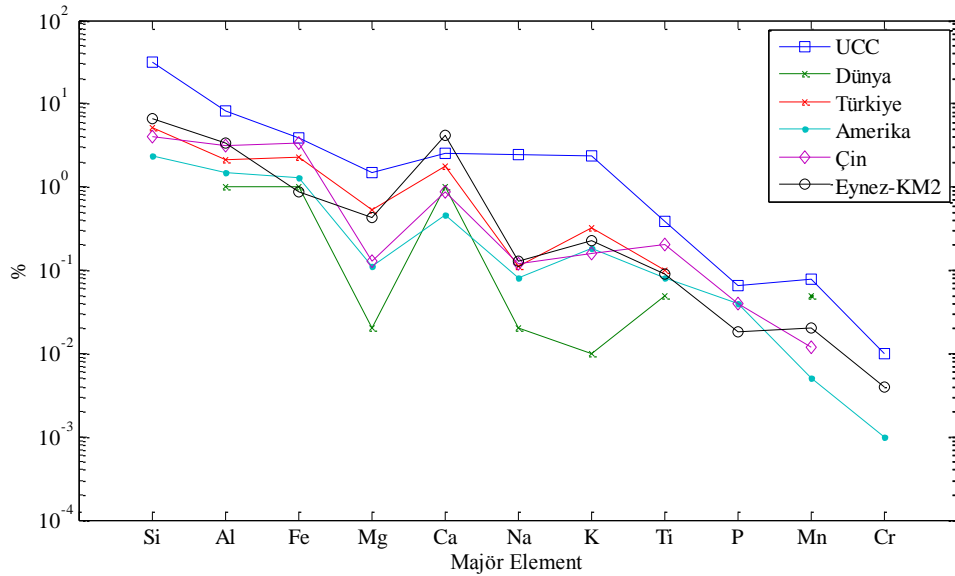
^dPalmer vd (2004)

^eFinkelman (1993) (parantez içindeki veriler USGS CD-ROM'dan hesaplanarak alınmıştır (7430 örnek))

^fDai vd (2007, 2008, 2012)

4.5.2.1. Kömürlerin majör element konsantrasyonları ve değerlendirilmesi

Kömürlerdeki inorganik bileşenler farklı mineralojik yapıda ortaya çıkarlar. Majör element değerleri ile örneklerin mineralojik bileşimi arasındaki ilişki korelasyon ile tespit edilebilmektedir (Vassilev ve Vassileva 1996, Radenovic 2006, Baba vd. 2008). İncelenen örneklerdeki majör element değerleri (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Mn ve Cr) istatistiksel analiz yardımıyla yorumlanmıştır. Cr ve Mn elementleri deteksiyon limitlerinin altında olmasından dolayı yorumlamalara dahil edilmemiştir. YKE sahası KM2 kömürlerinde Si, Al, Fe ve Ca elementleri dışındaki majör elementlerin ortalama değerleri % 1 altındadır (Şekil 4.21). Si, Al, Fe ve Ca değerleri için değişen sınır değerler sırası ile % 0,1-34,60; % 0,02-10,28; 0,11-3,31 ve % 0.16-23,86'dır.



Şekil 4.21. UCC, Dünya, Amerika, Çin, Türkiye kömürleri ile Eynez KM2 kömürlerine ait majör element konsantrasyonları

Kömür örneklerine ait majör element ortalama konsantrasyon değerlerine baktığımızda Si, Türkiye, ABD ve Çin kömürlerine göre; Al, Dünya ve ABD kömürlerine göre yüksek değerler sunmaktadır. Fe, Dünya kömürleri ile benzer değerler sunarken Amerika, Çin ve Türkiye kömür değerlerinin altında kalmıştır. Mg, Dünya, ABD, Çin kömürlerinin üzerinde bir konsantrasyon sergilerken Türkiye kömürlerinin altında bir değer göstermiştir. Ca, elementi diğer tüm kömürlere göre yüksek konsantrasyon vermiştir. Na ve K, Dünya kömürlerinin üzerinde olup diğer kömürlere yakın değerler sunmuştur. Ti elementi Çin kömürlerinin altında; Dünya, ABD ve Türkiye kömürlerine göre ise yakın değerler göstermiştir. P, ABD ve Çin kömürlerine yakın değerler sunmuştur. Ca elementi hariç diğer tüm elementler UCC'nin altında konsantrasyon sergilemiştir (Şekil 4.21).

Örneklerin majör ve iz element değerlerinin kömür kalite parametreleri (TOC, kül ve kükürt vb) ile olan ilişkilerini belirlemek için SPSS istatistik programı, Pearson korelasyon katsayısından yararlanılmıştır. Bu çalışmada belirlenen korelasyon katsayılarının hassasiyeti $p \leq 0,01$ ve $p \leq 0,05$ 'dir ki bu da değişkenler arasındaki ilişkinin % 1 ve % 5 olasılıkla geçersiz olduğunu göstermektedir.

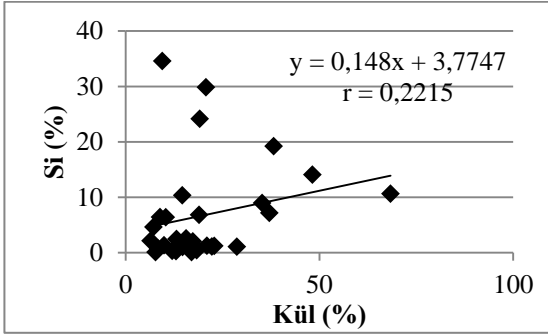
Majör elementlerin korelasyon matrisine ve element-kül diyagramlarına baktığımızda, kül içeriği ile Al, K ve Ti'un yüksek pozitif korelasyon sergilediği görülmektedir (Çizelge 4.10, Şekil 4.22). Toplam kükürt değerleri, tüm majör elementlerle korelasyon göstermemekte olup, TOC ile Al ve K negatif korelasyon sunmaktadır.

Çizelge 4.10. YKE KM2 kömürlerinin majör element Pearson korelasyon matris değerleri

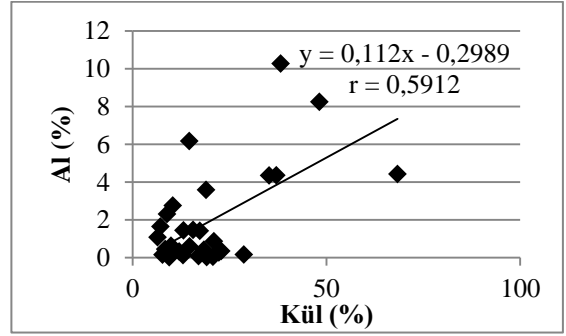
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Kül	TOC	TOTC	TOTS
Si	1	,271	-,124	-,116	-,235	-,024	,283	,225	,226	,221	-,262	-,769**	-,234
Al		1	,273	,030	-,156	,555**	,985**	,894**	,790**	,591**	-,424*	-,489**	,054
Fe			1	,175	,050	,201	,278	,276	,283	,344	-,158	-,067	,292
Mg				1	,833**	,075	,097	-,008	,077	-,130	-,203	-,432*	-,268
Ca					1	-,018	-,106	-,208	,040	-,224	,029	-,329	-,221
Na						1	,586**	,602**	,666**	,172	-,074	-,169	,061
K							1	,859**	,753**	,616**	-,443*	-,528**	,085
Ti								1	,702**	,495**	-,288	-,404*	,122
P									1	,271	-,223	-,462*	-,031
Kül										1	-,197	-,270	,129
TOC											1	,372*	,020
TOTC												1	,243
TOTS													1
+	Çok Yüksek	+	Yüksek	+	Orta	+	Düşük	-	Orta				

TOC'ca zengin sedimanlardaki yüksek Si konsantrasyonu kuvars için detritik bir kaynağı ifade eder ve diyajenetik silika çökelimini gösterir. Düşük pH ortamında silika, kalsitten daha az çözülebilir ve bu nedenle kuvarsa rekristalize olan biyojenik silika korunur (Karuskopf 1955). Dolayısıyla Si, detritik kuvars ve/veya biyojenik silika ile ilişkili olabilir. Al, Si, K ve Ti yaygın olarak kil minerallerinde ve ayrıca Si opal-CT'de bulunur (Karayiğit 2003, Karayiğit ve Çelik 2003). İncelenen örneklerde Si genellikle yüksek değerler göstermekte olup kül ile bir korelasyon ($r=0,221$) sergilememiştir. Buda Si'un hem organik hem de inorganik kökenli olabileceğini göstermiştir. Alüminyum, kül ile pozitif korelasyon ($r=0,591$) göstermekte yani inorganik kökenle ilişkili olduğunu belirtmektedir. Genellikle kil ve feldispat mineralleri ile ilişkilidir (Boggs 2009). Alüminyum, K ($r=0,985$), Ti ($r=0,894$), Na ($r=0,555$) ve P ($r=0,790$) ile pozitif korelasyon göstermektedir. Titanyum, kül miktarı ile pozitif korelasyon ($r=0,495$) sunmakta yani inorganik ilişkiyi belirtmektedir. Alüminyum sadece kil mineralleri ve feldispatla birlikte bulunurken, Ti, kil minerallerinde ve mikron boyutundaki minerallerde (Rutil, ojit, ilmenit vb) bulunur (Calvert 1976, Karayiğit ve Whateley 1997, Baba vd. 2008, Karayiğit 2003). Silisli inorganik bileşenle (kuvars) ilişkili olabilir ancak incelenen kömür örneklerinde Si ($r=0,225$) ile bir korelasyon göstermemiştir. Titanyum kömürde farklı formlarda bulunabilir. Killerin iç yapısında olabileceği gibi TiO_2 minerali olarak ta bulunabilmektedir (Karayiğit vd. 2000b). Titanyum, K ($r=0,59$), P ($r=0,702$), Na ($r=0,602$) ile pozitif korelasyon sunmuştur. Tane boyu ve sedimantasyon oranı indikatörü olarak ta kullanılabilir (Caplan ve

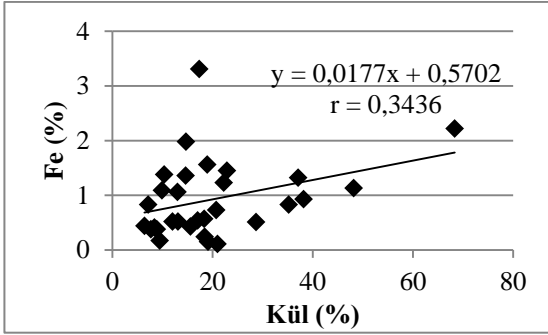
Bustin 1998, Koca 2011). Yüksek Ti/Al oranları veya Al ile göstermiş olduğu yüksek pozitif korelasyon ($r=0,894$) kil mineralleriyle ilişkili Ti'ü göstermektedir (Koca 2011). Bu durumda kilin bünyesinde Ti bulunuşunu veya Ti'nin detritik olarak sabit bir kaynaktan geldiğini gösterebilir ve ayrıca kaba taneli sedimanlarla ilişkili Ti içeren aksesuar mineral varlığını açıklar.



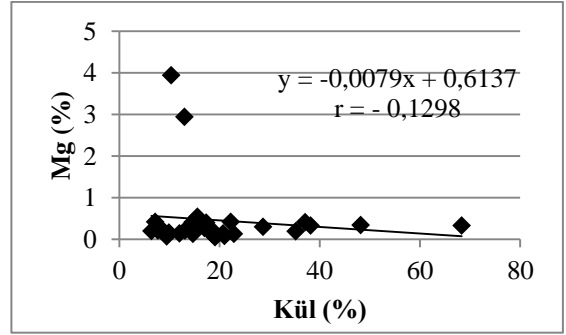
a)



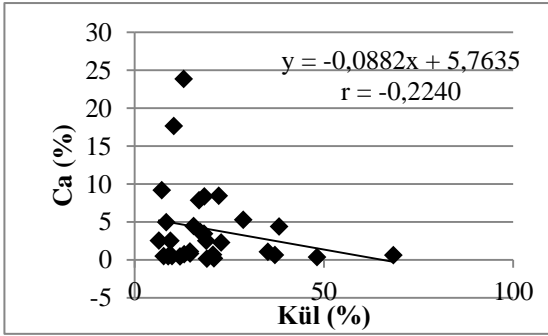
b)



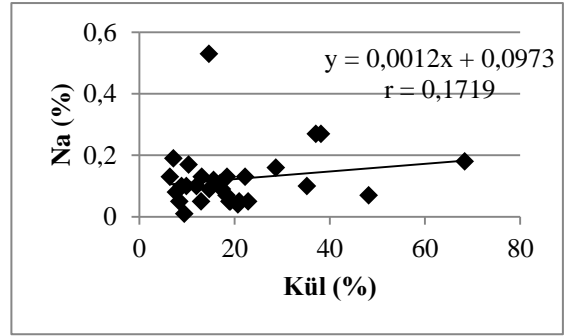
c)



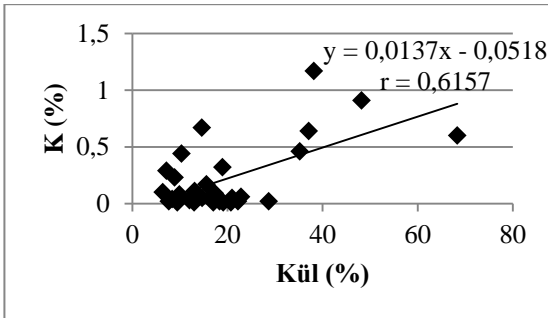
d)



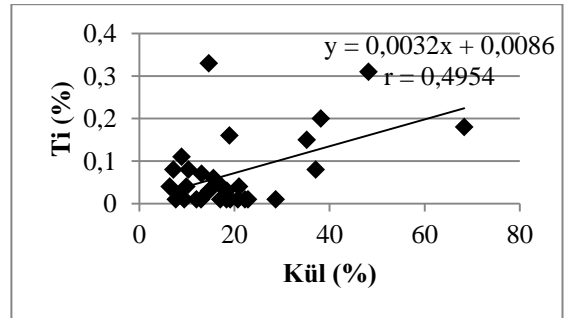
e)



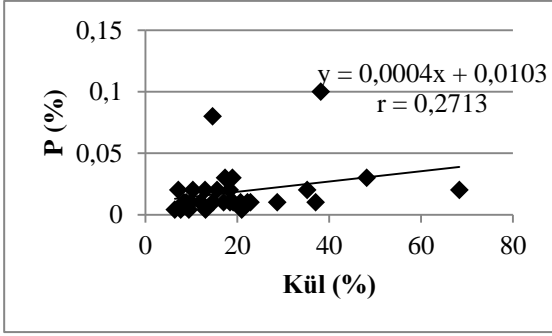
f)



g)



h)



i)

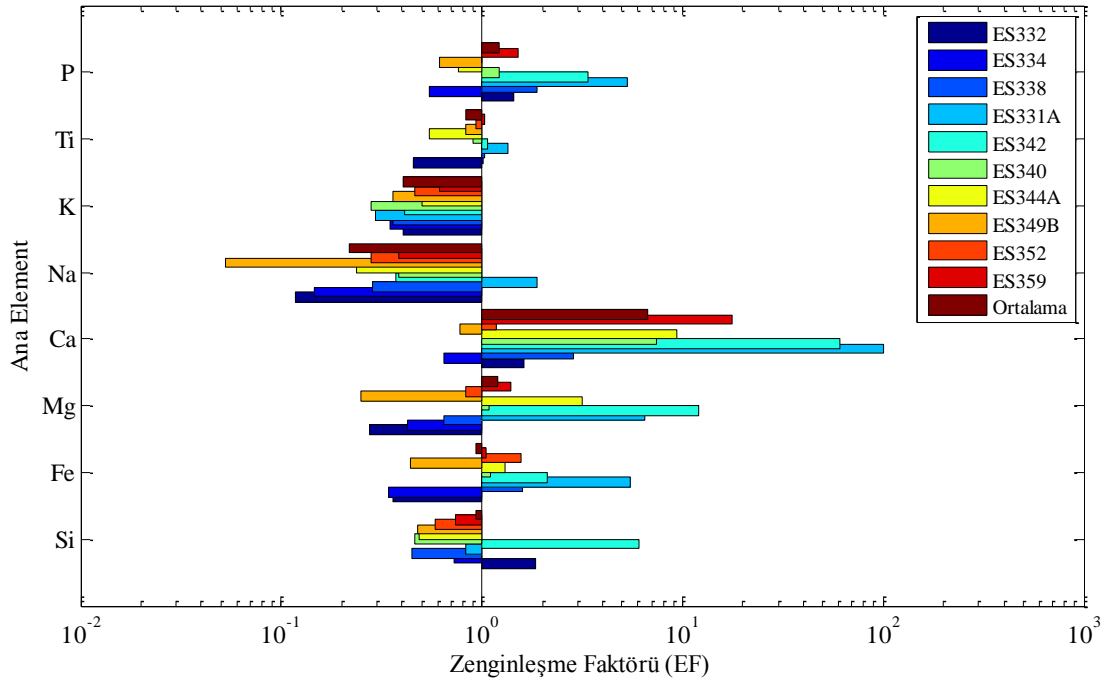
Şekil 4.22. Majör element-kül değerleri arasındaki ilişki

Potasyum, kül ile pozitif korelasyon ($r=0,616$) gösterir. Kömürdeki K elementi silikat mineralleriyle ilişkilendirilir. K, Al, Na elementleri genellikle Al-Si içeren fazlarla (kil mineralleri, feldispat, analsim), nadiren halit ile ilişkilidir (Karayığit vd. 2000a). İncelenen örneklerde K, Al ($r=0,985$), Na ($r=0,586$), Ti ($r=0,859$), P ($r=0,753$) ile pozitif, TOC ($r=-0,443$) negatif korelasyon göstermiştir. İllit, K-feldispat ile ilişkili olabilir (Karayığit ve Çelik 2003). YKE sahası KM2 kömürlerinde Na; K, Ti, P, Al ile pozitif korelasyonu belirtir. Sodyum, feldispat mineralleri (plajiyoklas) ile ilişkilidir. Element tüketim gösteriyorsa plajiyoklas bakımından zayıf kaynağı işaret eder (Turgeon ve Brumsack 2006, Koca 2011). Halitin kömürdeki varlığının %1'den az olduğu belirtilmektedir. Ayrıca bazı ortamlarda deniz suyunun etkileşiminde kömürün gözeneklerine deniz suyunun girmesi ile klorür oluşabilmektedir (Kavuşan 1998, Baba vd. 2008). Kil mineralleri ile de ilişkili olarak bulunabilmektedir (Karayığit ve Çelik 2003). Magnezyum, kömür örneklerinde Ca ($r=0,833$) ile pozitif korelasyon sunmuştur. Yüksek pozitif korelasyon göstermesi ise Ca ve Mg'nin karbonat, dolomit ve kil mineralleriyle ilişkisini işaret eder. Mg-Ca ilişkisi bazen P çökelimini engeller. Magnezyum-P arasındaki ilişki frankolit minerali ile ilişkili olabilir ancak incelenen örneklerde Mg, P ($r=0,77$) ile korelasyon göstermemiştir. Klorit mineralindeki Mg içeriği, yüksek Mg konsantrasyonuna neden olabilir. Fakat Mg-Al'un korelasyon göstermemesi klorit yerine karbonat fazla ilişkisini yansıtır (Koca 2011). Kalsiyum, kömürlerde karbonatlar, kil mineralleri, sülfatlar ve organik köken gibi çeşitli formlarda bulunabilir (Mukhopodhyay 1986, Karayığit 2003). Ca, Mg, Na, Fe ve S düşük kül içeriğine sahip kömürlerde çeşitli konsantrasyonlarda bulunur (Kortenski ve Satirov 2002). KM2 kömürlerinde kül-Ca ($r=-0,224$) ve S-Ca ($r=-0,221$) arasında bir korelasyon gözlenmemiştir. P, Na, K ve Ti yüksek pozitif korelasyon göstermiştir. Önemli derecedeki P konsantrasyonu düşük-orta sedimantasyon oranını, besince zenginliği ve suboksik ortamı sunar. Disoksik bir zonda ise organik maddenin parçalanmasıyla P serbest kalır (Ingall ve Van Canpelien 1990). Ayrıca apatit, REE-fosfat (monazit) ve kalsitte eser miktarda bulunduğu belirtilmiştir (Karayığit vd 2000a, Karayığit 2003). Organik kükürtün göreceli yüksek değer vermesinden dolayı Fe-pirit birlikteliği ülkemizin batı kesimlerindeki Tersiyer yaşlı linyitlerinde genellikle düşüktür (Querol vd. 1996). Toplam kükürtle Fe arasında korelasyon ($r=0,292$) yoktur. XRD analizinde pirit belirlenmesine rağmen korelasyon göstermemesi kükürtün organik madde ile ilişkili olduğunu açıklar. Demirin katkısı pirit, siderit, kil mineralleri ve jarositin bolluğu ile kontrol edilir (Karayığit 2003).

İncelenen örnekler üzerinde yapılan EF hesaplamaları değerlendirildiğinde kuyu bazında K elementi hariç çeşitli kuyularda zenginleşmeler saptanırken, KM2 kömürüne genel olarak baktığımızda Mg, Ca ve P elementlerinin zenginleşme gösterdiğini görmekteyiz (Çizelge 4.11, Şekil 4.23). Bu zenginleşme ile örneklerimizdeki kalsit, siderit, dolomit, olivin ve CaCO₃ bileşimli fosillerin bolluğu desteklenmektedir.

Çizelge 4.11. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez sahası KM2 kömürlerinin majör element zenginleşme faktörü değerleri

EF	EF= (element/Al) _{örnek} /(element/Al) _{UCC}							
	Si	Fe	Mg	Ca	Na	K	Ti	P
ES332	1,85	0,36	0,27	1,61	0,12	0,40	0,46	1,45
ES334	0,73	0,34	0,42	0,65	0,15	0,35	1,02	0,54
ES338	0,45	1,60	0,64	2,84	0,28	0,36	1,03	1,89
ES331A	0,83	5,52	6,48	100,13	1,87	0,30	1,35	5,28
ES342	6,05	2,13	11,94	60,44	0,37	0,41	1,06	3,41
ES340	0,46	1,11	1,09	7,47	0,39	0,28	0,90	1,23
ES344A	0,49	1,29	3,14	9,35	0,24	0,50	0,55	0,77
ES349B	0,48	0,44	0,25	0,77	0,05	0,36	0,83	0,62
ES352	0,59	1,58	0,82	1,18	0,28	0,46	0,93	0,99
ES359	0,74	1,05	1,39	17,67	0,39	0,62	1,04	1,52
Ort.	0,94	0,94	1,21	6,74	0,22	0,41	0,82	1,21

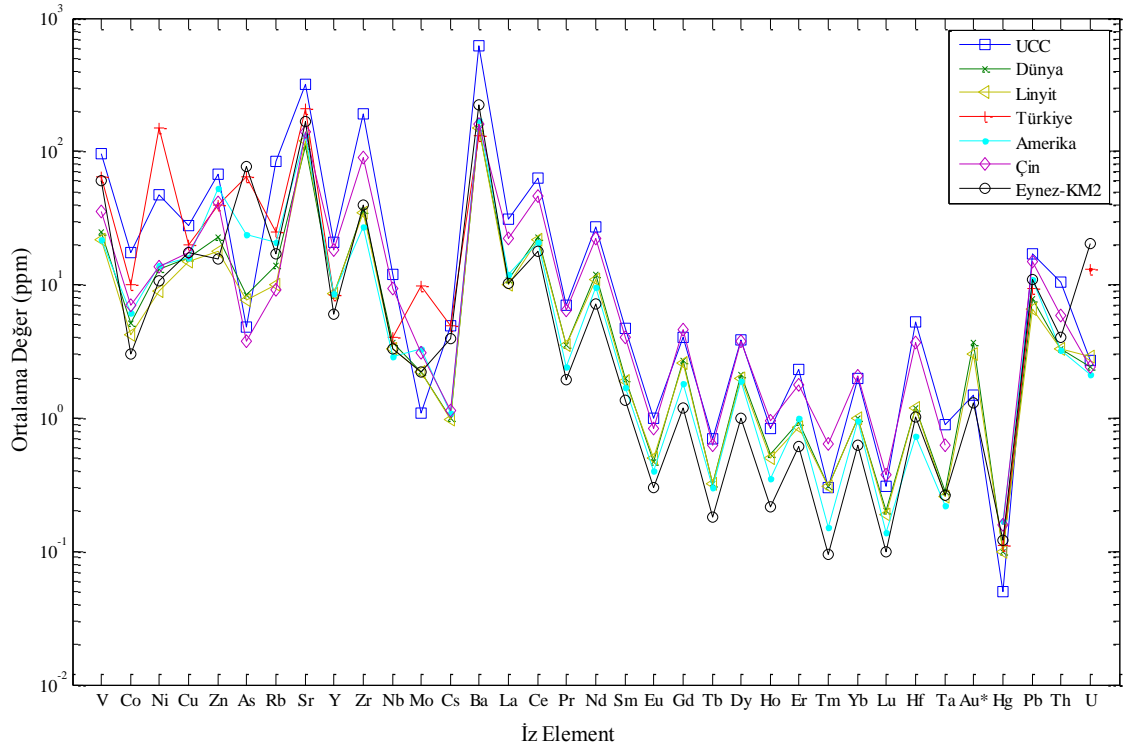


Şekil 4.23. Majör (ana) elementlerin UCC'na göre zenginleşme faktörlerinin dağılımı

4.5.2.2. Kömürlerin iz element konsantrasyonları, zenginleşmeleri ve kökensel ilişkileri

Çalışma kapsamında kömür örneklerinde toplam 46 iz ve eser element değeri belirlenmiştir. Ancak bunlardan 11 tanesi (Ag, Be, Bi, Cd, Ga, Sb, Sc, Se, Sn, Tl ve W) deteksiyon limitlerinin altında yer almasından dolayı değerlendirmeye alınmamıştır. İlk olarak alt kömür damarını temsil eden kömürlerin iz element içeriklerinin ortalama konsantrasyon değerleri Dünya, Türkiye ve diğer ülke kömürleri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.9). Bu değerlendirmeye göre V Dünya (genel ort. ve linyit ort.) kömürleri, ABD ve Çin kömürlerine göre yüksek konsantrasyon sunarken, Türkiye kömürlerinden düşük değer vermiştir. Havzanın K-G hattından seçilen örneklerde konsantrasyonlar daha yüksek çıkmıştır. Co, Zn, Y iz elementleri tüm kömürlere göre düşük değerler sunmuştur (Şekil 4.24). Ni, Dünya, ABD, Çin ve Türkiye kömürlerine göre düşük değerdeyken, Dünya linyitlerine göre ise yüksek değer göstermiştir.

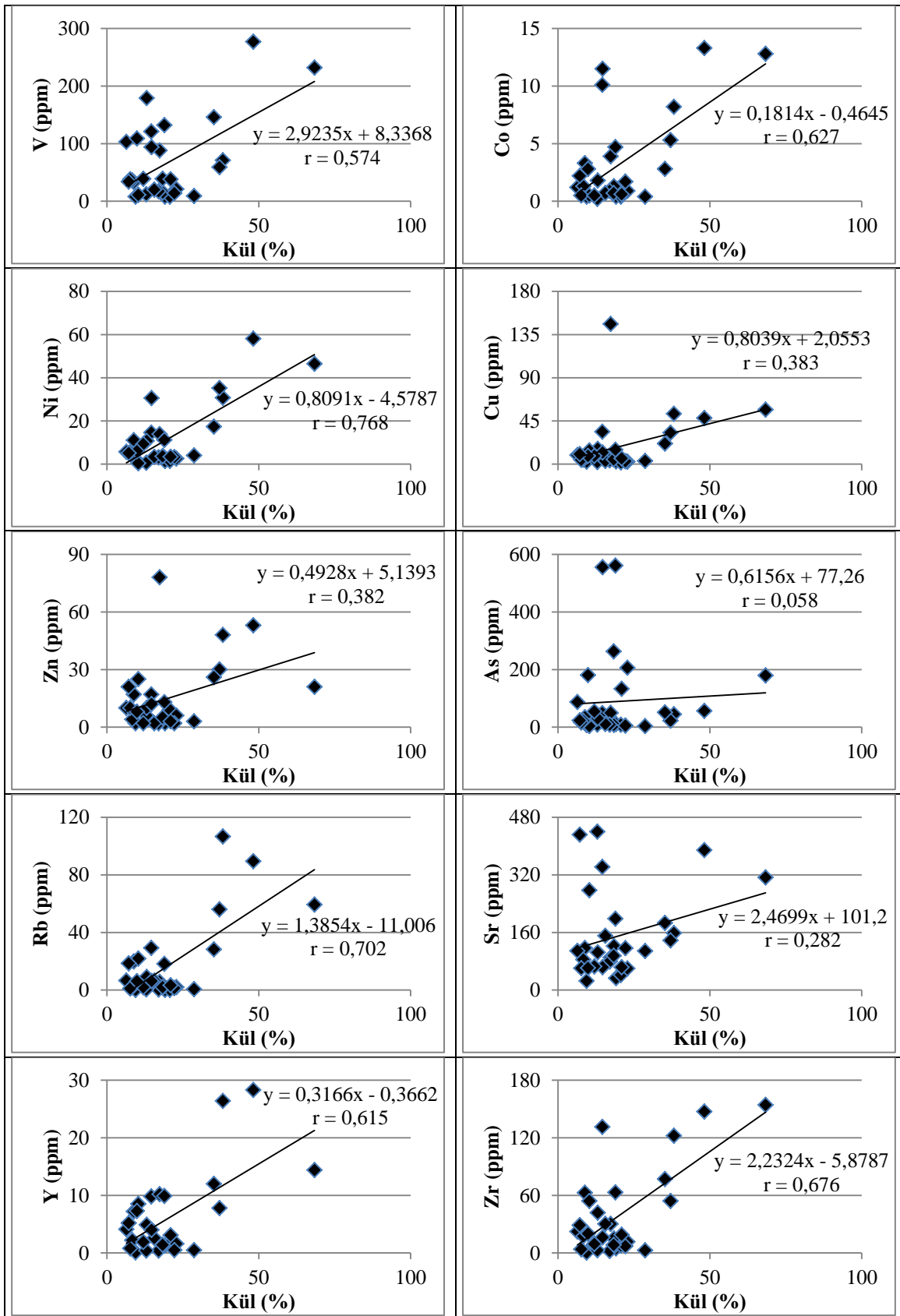
Arsenik, U ve Ba ülke kömürleri ve Dünya kömürlerine göre yüksek konsantrasyon sergilemiş olup özellikle As ve U elementi K-G hattı boyunca daha yüksek değerler vermiştir. Dünya kömürleri, Dünya linyitleri, Çin kömürlerine göre Rb yüksek değer sunarken ABD ve Türkiye kömürlerinden düşük değerler vermiştir. Havzada ES334 nolu kuyuda çok yüksek çıkarken ES331 ve ES342 nolu kuyularda düşük konsantrasyonlara rastlanmıştır. Stronsiyum ve Cs, Türkiye kömürleri hariç diğer ülke kömürlerine göre yüksek konsantrasyon vermiştir. Zirkon, Çin kömürleri dışında diğer kömürlere göre yüksek değer sunmuştur. Niyobiyum, Çin kömürleri hariç diğer ülke kömürlerine yakın değerlerde belirlenmiştir. Dünya ve linyit kömürlerine benzer konsantrasyon veren Mo, ABD ve Çin kömürlerine göre nispeten yakın ve Türkiye kömürlerine göre ise düşük değer vermiştir. Toplam nadir toprak elementleri (Σ REE) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu iz elementlerinden oluşmakta olup tüm ülke kömürlerine göre düşük değerler vermiştir. Türkiye kömürleri için ortalama konsantrasyon değeri belirlenmemiştir. Hafniyum, Dünya (genel ort. ve linyit ort.) ve ABD kömürlerine benzer değer sunarken Çin kömürlerinden düşük değerler belirlenmiştir. Tantal ve Hg, tüm ülke kömürlerine göre benzer konsantrasyonlar sunmuştur. Dünya (genel ort.ve linyit) kömürlerine göre düşük çıkmıştır. ABD kömürlerine benzer değerler sunan Pb, Çin kömürlerine göre düşük, Dünya (genel ort. ve linyit) ve Türkiye kömürlerine göre yüksek çıkmıştır. Kurşun, ES344A ve ES352 nolu kuyularda diğer kuyulara oranla yüksek konsantrasyon sergilemiştir. Toryum elementi Dünya (genel ort. ve linyit) ve ABD'ye göre yüksek, Çin kömürlerine göre düşük değerlerde belirlenmiştir. Üst kıta kabuğu değerlerine göre ise As, Mo ve U hariç düşük konsantarsyon değerleri sunmuştur.

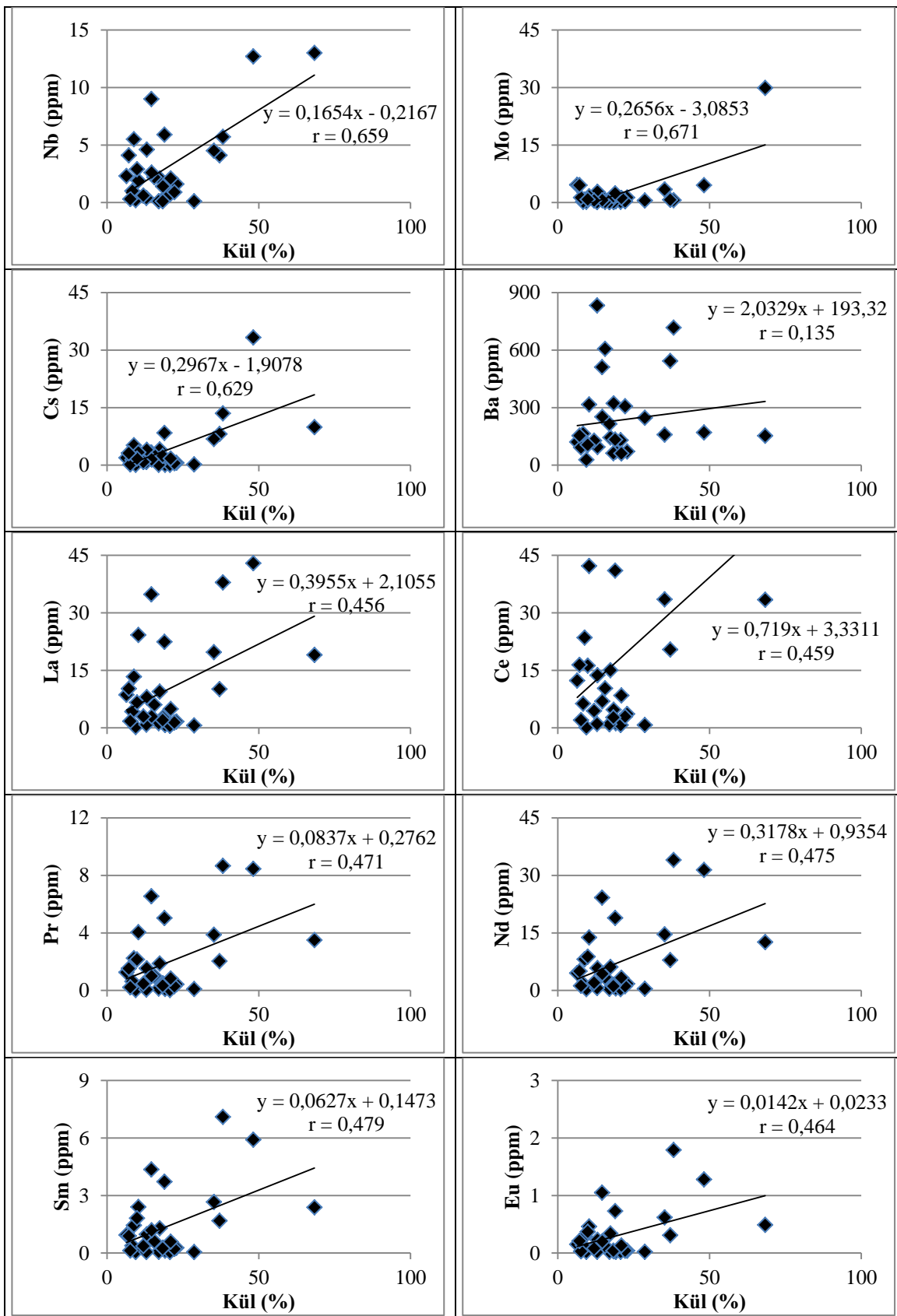


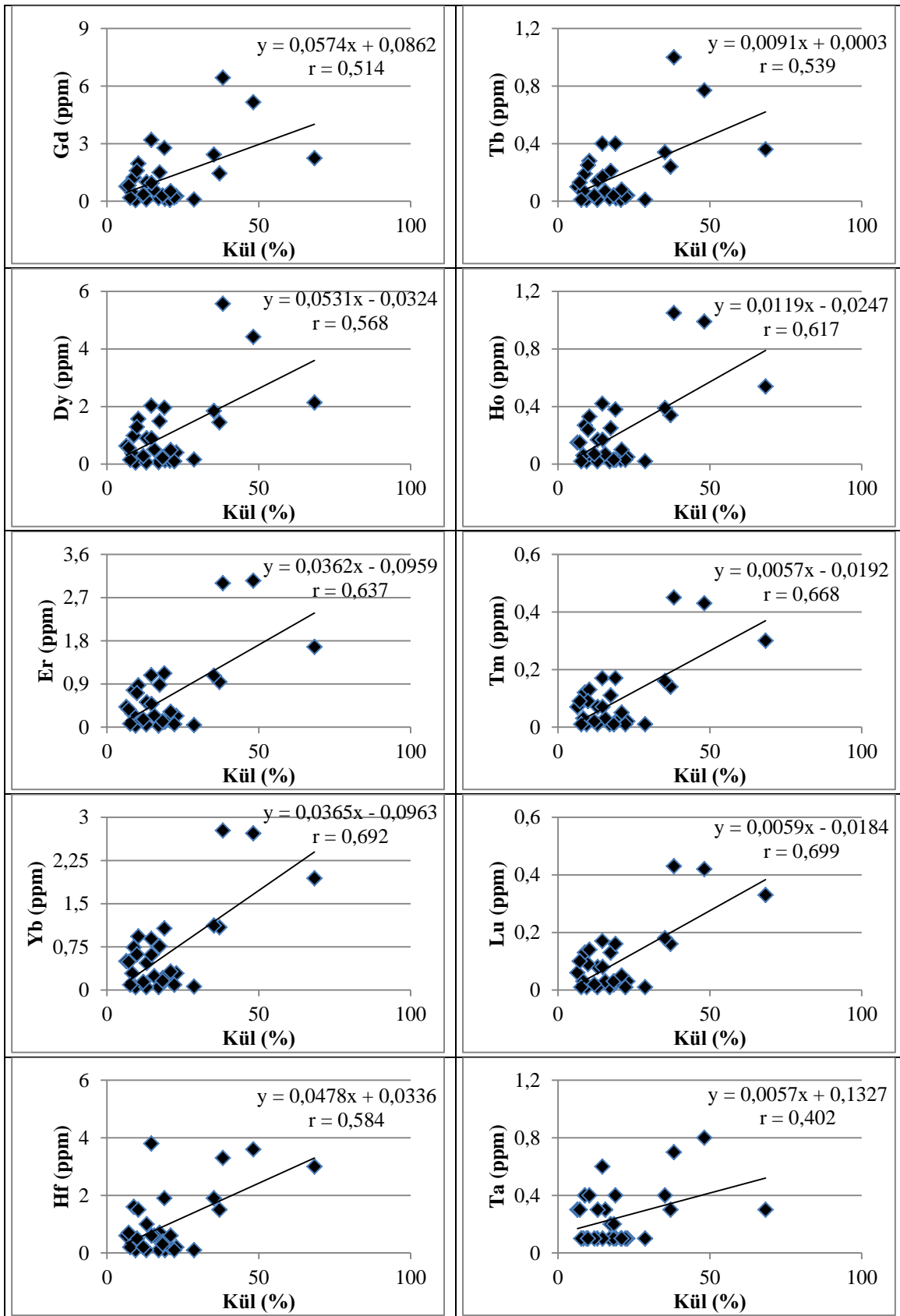
Şekil 4.24. UCC, Dünya, Linyit, Amerika, Çin, Türkiye Kömürleri ile KM2 kömürlerine ait iz element konsantrasyonları

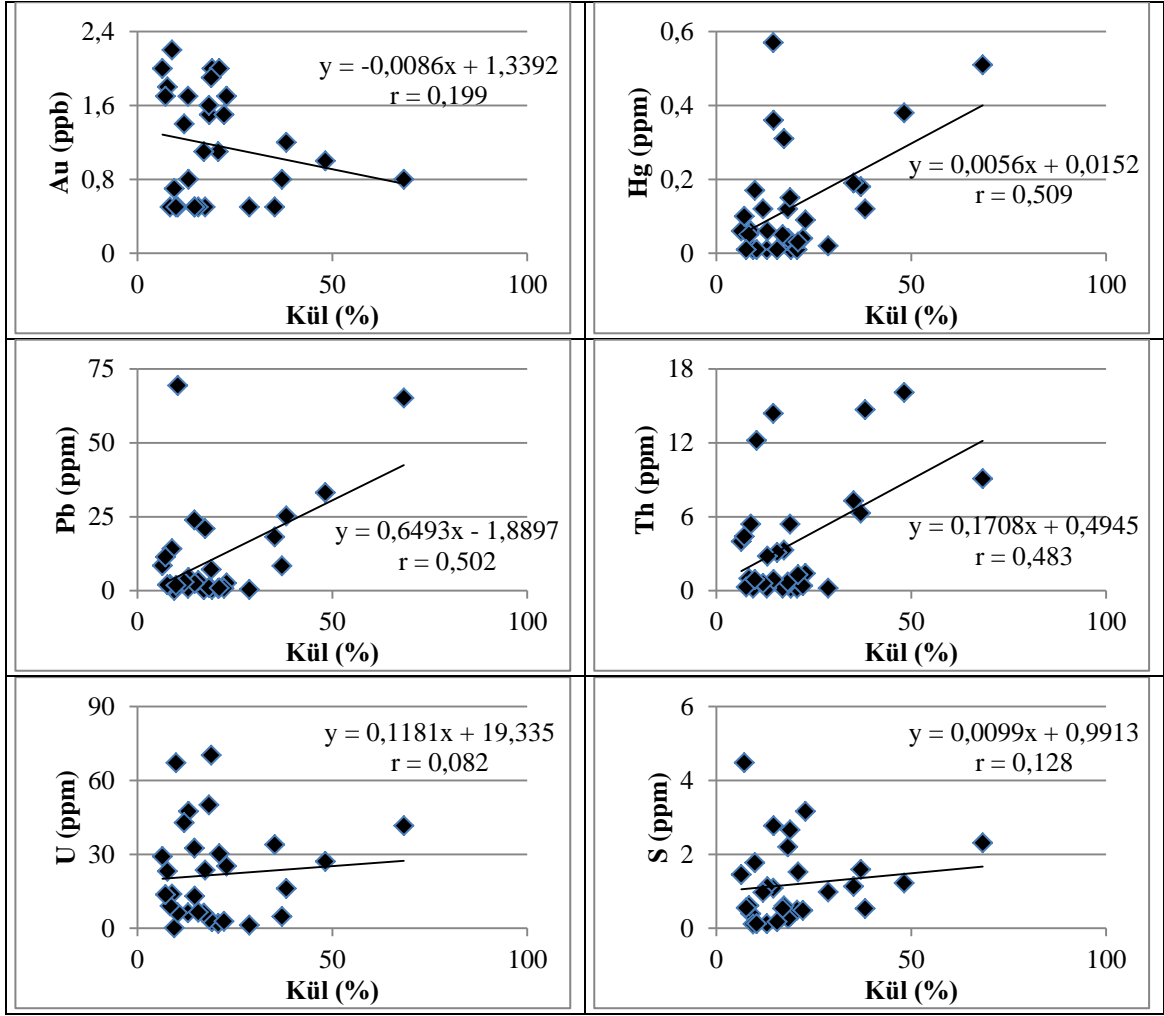
İz elementlerin birbirleriyle ve ayrıca TOC, kül, kükürt ile olan ilişkilerini belirlemek ve kökensel açıdan değerlendirebilmek için korelasyon katsayıları hesaplanmıştır (Çizelge 4.12). Bilindiği gibi organik kökenli mi yoksa inorganik kökenli mi olduğu, kül-element ilişkisi üzerinden değerlendirilmektedir. KM2 kömürlerinin kül-element ilişkilerine baktığımızda kül ile V, Co, Ni, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Hg, Pb, Th ile %99 anlamlılık gösterirken Cu, Zn, Eu, Ta ile %95 anlamlı çıkarak pozitif korelasyon sunmuşlardır (Şekil 4.25). Element-S ilişkisine baktığımızda ise As ve U ile pozitif korelasyon yaptığı görülmektedir (Şekil 4.26).

Vanadyum Miyosen yaşlı linyitlerde kil ve organik madde ile ilişkili olarak oluşabilir (Querol vd. 1996, Finkelman ve Gross 1999, Goodarzi 2002). Korelasyon verilerine göre V incelenen örneklerde kül ile pozitif korelasyon sergilemekte ve bu nedenle de inorganik kökenli olduğu düşünülmektedir. Vanadyum kil minerallerinden özellikle de illit mineralinde gözlenmektedir (Finkelman 1980). Kömürün kullanımı sırasında korozyona neden olduğundan önem taşımaktadır. Zenginleşme gösteren V elementi Co, Ni, Y, Zr, Nb, Cs, Hf, Hg, Rb, Mo, Ta, Th, U, Zn, Pb, REE, Cu, Sr ile pozitif korelasyon göstermiştir. Çizelge 4.10' da elementler arasındaki ilişki durumları görülmektedir. Kobalt, kömürde mineral madde (linnait, diğer sülfidler, kil) ve organik madde ile ilişkilidir (Gluskoter vd. 1977, Finkelman 1980, Swaine 1990). Kül ile pozitif korelasyon göstermektedir.

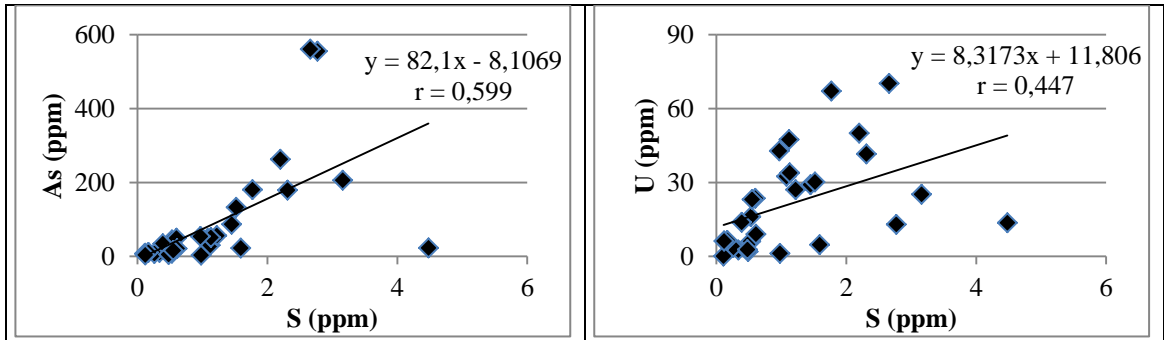








Şekil 4.25. İz element-kül değerleri arasındaki ilişki



Şekil 4.26. Arsenik-kükürt ve Uranyum-kükürt değerleri arasındaki ilişki

Kömürün işletilmesi ve kullanımı sırasında oluşan herhangi olumsuz bir etkisi belirtilmemiştir. Kobalt, V gibi aynı elementlerle pozitif korelasyon göstermekte olup Ni ($r=0,901$) ile çok yüksek korelasyon sunmuştur (Çizelge 4.12). Kobalt jeokimyasal olarak tıpkı nikle benzer ve genelde Ni'e oranla daha az olarak her yerde birlikte ortaya çıkarlar. Nikel, V, Co gibi aynı elementlerle pozitif korelasyon göstermiştir. Kömürde

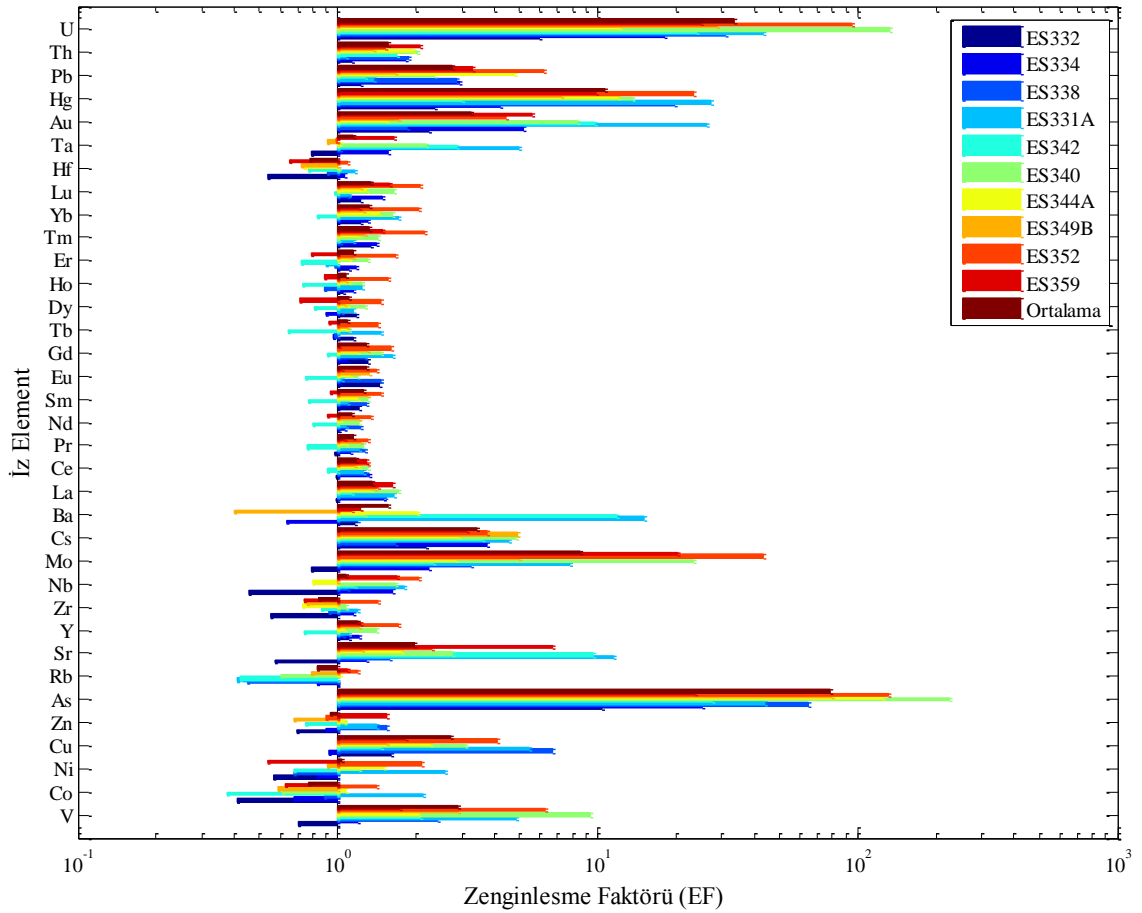
organik ve inorganik, genellikle de sülfitlerle ilişkili olarak bulunur (Swaine 1990, 1995). Kül-Ni yüksek ilişkili pozitif korelasyon göstermiştir. Genellikle Ni otijenik olarak zenginleşme gösterip, havzadaki bazaltların kaynak kayası olduğu düşünülmektedir. Ferromagnezyen mineraller asidik bataklık suyunda çözündüğünde Ni, Cu, Co, Cr, Pb gibi metallere ayrışır ve bataklık ortamındaki anoksik koşullar ve bitki materyalinin bozunmasıyla serbest kalan S ile birleşerek sülfid minerallerinin oluşumunu gerçekleştirirler. Genellikle de kömürde pirit olarak oluşum gösterir (Orem ve Finkelman 2003). Nikel YKE sahası KM2 kömürlerinde zenginleşme göstermiştir (Çizelge 4.13, Şekil 4.27). Bakır, Y, REE Hg, Zr, Rb, Nb, Zn, Ta, Pb, Th ile zayıf-orta pozitif korelasyon sunarken Zn elementi ile çok yüksek pozitif korelasyon ($r=0,898$) ve kül ile de pozitif korelasyon ($r=0,383$) göstermiştir. Havza kömürlerinde inorganik kökenli olduğu düşünülmektedir ancak zayıf korelasyon göstermesinden dolayı net bir şey söylemek zordur. Özellikle düşük ranklı kömürlerde sülfitlerle ve genellikle kalkopirit, pirit ve organik maddeyle ilişkili olarak bulunur (Quarol vd. 1998, Swaine 1990, Goodarzi 2002). Çinkonun kömürde sülfid mineralleri (pirit), sfalerit, karbonatlar ve nadiren killerle birlikte olduğu düşünülmektedir (Karayığit vd. 2000a, Goodarzi 2002). İncelenen kömürlerde içinde Zn oluşumu inorganik kökenlidir. Genel olarak kül ile zayıf pozitif korelasyon ($r=0,382$) vermektedir. Çinko ile pozitif korelasyon sunan Pb elementi de inorganik kökenli ($r=0,502$) olarak oluşmuştur. Kurşun elementinin sülfid mineralleri ile oluştuğu belirtilmektedir (Finkelman 1994). Bununla birlikte düşük olgunluktaki kömürlerde organik kökenli olma olasılığı da önerilmiştir (Zubovic vd. 1960, Swaine 1990, Finkelman 1995). Cu, Pb sülfidler içinde, karbonat ve kil minerallerine göre daha fazla oranda bulunmaktadır. KM2 kömürlerinde kül ile pozitif korelasyon ($r=0,671$) gösteren Mo; Hg, Pb, V, Co, Ni, Zr, Nb, Lu, Rb, Sr, Tm, Yb ve Hf ile de pozitif korelasyon sunmaktadır. Molibdenin hem organik hem de inorganik materyalle kuvvetli ilişkileri vardır (Finkelman 1995, Swaine 1990, Orem ve Finkelman 2003). Organik maddede hümik asitlerle ilişkili, inorganik maddede ise redoks koşullarına bağlı olarak piritle ilişkili olarak bulunur.

İncelenen kömürlerde Mo inorganik kökenli ve piritle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Molibden anoksik koşulların artışına bağlı olarak, konsantrasyonunda da artış sergiler. Örneklerde de zenginleşme göstermektedir (Çizelge 4.13, Şekil 4.27).

Çizelge 4.13. Yaylaköy-Kalemköy-Eynez sahası KM2 kömürlerinin iz element EF değerleri

<i>EF</i>	V	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cs	Ba
ES332	0,71	0,41	0,56	1,60	0,69	10,42	1,00	0,57	1,10	0,55	0,45	0,79	2,20	1,16
ES334	1,20	0,67	0,83	0,92	0,90	25,14	0,83	1,29	1,21	1,15	1,62	2,25	3,74	0,63
ES338	2,43	0,88	0,68	6,68	1,55	64,71	0,45	1,58	1,05	0,92	1,08	3,27	1,68	1,19
ES331A	4,86	2,14	2,58	5,43	1,41	43,97	0,41	11,47	1,11	1,20	1,80	7,80	4,55	15,01
ES342	2,07	0,38	0,67	1,47	0,75	27,58	0,42	9,67	0,74	0,87	1,17	2,33	3,60	11,83
ES340	9,43	0,61	1,21	3,08	1,06	226,19	0,60	2,75	1,41	1,07	1,66	23,32	4,83	1,27
ES344A	2,05	1,07	1,51	2,26	1,06	125,37	1,02	1,76	1,07	0,73	0,80	2,83	2,91	2,04
ES349B	2,92	0,59	0,91	1,54	0,68	79,62	0,79	1,25	1,21	0,76	1,00	5,00	4,91	0,40
ES352	6,33	1,41	2,10	4,11	0,90	130,94	1,20	2,29	1,71	1,43	2,06	43,41	3,78	1,13
ES359	1,73	0,63	0,54	1,83	1,55	23,57	1,09	6,67	1,22	0,74	1,69	20,21	3,12	1,22
ort	2,89	0,77	1,04	2,72	0,94	78,06	0,84	1,97	1,19	0,84	1,08	8,54	3,46	1,57
<i>EF</i>	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ES332	0,99	0,99	0,97	1,01	1,22	1,44	1,30	1,15	1,17	1,05	1,11	1,34	1,23	1,22
ES334	1,51	1,32	1,11	1,06	1,09	1,02	1,08	0,96	0,90	1,15	1,18	1,41	1,31	1,48
ES338	1,52	1,29	1,28	1,22	1,29	1,48	1,27	0,97	1,03	0,89	0,98	1,03	1,00	1,09
ES331A	1,64	1,25	1,21	1,08	1,10	1,03	1,63	1,47	1,14	1,24	0,90	1,14	1,72	1,11
ES342	1,13	0,91	0,77	0,80	0,77	0,75	0,91	0,65	0,81	0,73	0,72	1,01	0,83	0,97
ES340	1,71	1,30	1,25	1,20	1,31	1,20	1,47	1,10	1,27	1,24	1,30	1,42	1,62	1,65
ES344A	1,34	1,20	1,08	1,02	1,20	1,12	1,20	1,08	1,09	1,10	1,11	1,20	1,45	1,29
ES349B	1,39	1,16	1,22	1,21	1,31	1,32	1,30	1,09	1,07	1,08	1,15	1,27	1,25	1,23
ES352	1,43	1,31	1,31	1,34	1,46	1,41	1,60	1,43	1,46	1,56	1,66	2,15	2,06	2,08
ES359	1,63	1,29	1,06	0,91	0,94	1,04	1,01	0,92	0,71	0,89	0,79	1,48	1,21	1,59
ort	1,35	1,18	1,15	1,13	1,25	1,29	1,30	1,09	1,11	1,08	1,15	1,32	1,33	1,34
ΣREE = 1,22														
<i>EF</i>	Hf	Ta	Au*	Hg	Pb	Th	U							
ES332	0,53	0,79	2,25	2,36	1,23	1,13	6,00							
ES334	1,07	1,57	5,17	4,23	2,95	1,81	18,03							
ES338	0,91	1,03	1,85	19,68	2,86	1,87	30,87							
ES331A	1,17	4,96	26,31	27,45	1,37	1,08	43,59							
ES342	0,77	2,85	9,76	3,02	1,27	1,68	23,87							
ES340	1,02	2,18	8,38	13,68	2,35	2,04	133,62							
ES344A	0,74	1,02	1,54	11,96	4,83	1,94	12,15							
ES349B	0,72	0,91	1,72	7,26	1,67	1,37	28,59							
ES352	1,09	0,98	4,42	23,50	6,22	1,53	95,07							
ES359	0,65	1,65	5,60	9,88	3,31	2,07	24,88							
ort	0,78	1,15	3,25	10,73	2,74	1,56	33,61							

*ppb



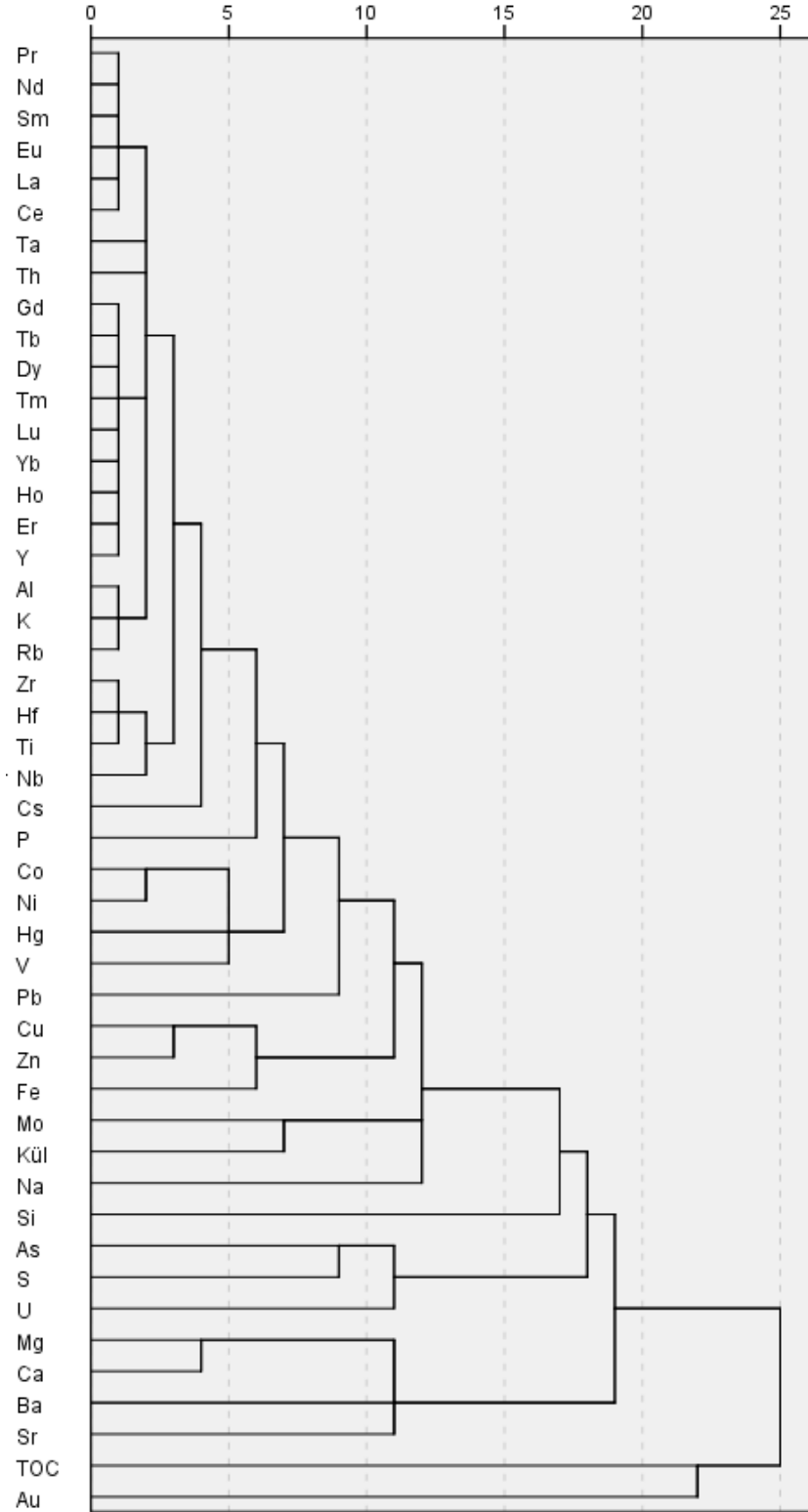
Şekil 4.27. İz elementlerin UCC'na göre zenginleşme faktörlerinin dağılımı

Rb kömürde kil mineralleriyle ilişkilidir (Palmer ve Filby 1984, Finkelman 1980). Rb ve Y elementi kül ile pozitif korelasyon ($r=0,702$ ve $0,615$) göstermektedir. Hemen hemen bütün iz elementlerle pozitif korelasyon sunan Rb, TOC ile negatif ilişki göstermiştir. İtiryum ($r=0,928$), K ($0,964$) ve REE (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) ($r=0,906-0,959$) elementleriyle çok yüksek pozitif ilişki sunmuştur. İtiryum organometaliklerle ilişkili olmakla birlikte mineral madde ile de ilişkilidir. Özellikle REE elementleri ile yüksek pozitif korelasyon göstermektedir. Stronsiyum karbonatlar, sülfatlar, fosfat mineralleri ile ilişkilidir (Swaine 1990, Karayığit vd. 2000c). Düşük ranklı kömürlerin karboksil gruplarında organik bağlı olarak da bulunmaktadır (Swaine 1990). Kül ile korelasyon göstermemiştir. Ancak Ca, Mg, Na, K, Ti ve P ile pozitif korelasyon ($r=0,495$; $0,507$; $0,400$; $0,529$; $0,609$ ve $0,401$) vermiştir. KM2 kömürlerinde zenginleşme gösteren Cs, kül ($r=0,629$), Al ($r=0,800$) ve K ($r=0,774$) ile pozitif korelasyon sunmuştur. Düşük ranklı kömürlerde, Cs ile hidrosil grubuna organik bağ yaparak bulunan Ca, Mg, Na gibi K elementi ilişki sunmamaktadır. Genellikle Cs kömürde mineral madde ile ilişkilidir (Uzunov ve Karadzova 1968). Bitümlü kömürlerde kil fraksiyonlarıyla ilişkilidir (Palmer ve Filby 1984). Jeokimyasal olarak K'ca zengin mineraller, alkali metalce zengin illit ve bazı killer, mika ve feldspat grubu mineraller içerir (Swaine 1990, Karayığit vd. 2000b). Zr ve Nb iz elementleri kül içeriği ile pozitif korelasyon göstermekte olup kömürde oluşumu inorganik madde ile ilişkilidir (Swaine 1990, Finkelman 1995). Ancak bu elementlerin organik madde ile de ilişkisi

belirlenmiştir (Swaine 1990, Finkelman 1995). Finkelman (1980), Nb'un kömürde Rutil ile ilişkili olabileceğini söylemiştir. Nb elementine ancak alt bitümlü kömür ve bitümlü kömürlerde rastlanabilir. Havza kömürlerinde çoğu elementlerle pozitif korelasyon göstermekte olup Zr ($r=0,946$), Hf ($r=0,905$) ve Ti ($r=0,896$) ile yüksek ilişki sunmuştur (Şekil 4.23). Aynı şekilde Zr ise Th ($r=0,915$), REE (La, Ce, Tm, Yb, Lu) ve Hf ($r=0,981$) ile çok yüksek pozitif korelasyon göstermiştir (Çizelge 4.10). Zr, silikat minerali olan zirkondan gelir. Birçok farklı bileşik halinde bulunabilir. Zirkon içerisinde de her zaman belli oranda Hf elementi de bulunur (Finkelman 1980). Hafniyum genellikle mineral madde ile ilişkili olmakla birlikte bazı düşük kül içeriğine sahip kömürlerde baskın olabilmektedir. İncelenen kömürlerde Hf-kül ilişkisine göre mineral madde ile ilişkili çıkmıştır (Şekil 4.20). Ayrıca Ta ($r=0,912$) ve Th ($r=0,944$) ile de çok yüksek korelasyon vermiştir. Toryum, Zr, Ti ve REE gibi iz elementler yüzey koşullarında bozunmadığından ve genellikle immobil olduklarından, özellikle kaynak incelemelerinde faydalıdır. Bu nedenle sedimanter ortamların kaynak kaya özelliklerini korumakta ve güvenilir bir kaynak indikatörü özelliği göstermektedir (McLennan vd. 1993). Kömürlerde çoğunlukla mineral madde ile ilişkili olarak bulunmuş ve organik madde ile ilişkisi yagın olarak gözlenmemiştir (Swaine 1990).

Toryum mineraller ile birlikte özellikle monazitte aksesuar mineral ve xenotime, zirkon, Fe-oksitler ve kil ile beraber bulunmaktadır (Palmer ve Filby 1984, Finkelman 1995). KM2 kömürlerinde kül ile pozitif, TOC ile negatif ilişki sunmasından dolayı oluşumu inorganik kökenlidir. Toryum, ayrıca Ta ve REE elementleri çok yüksek pozitif korelasyon sergilemiştir (Çizelge 4.12). Th'un Al, P ve Ti ile olan ilişkisinden dolayı kil mineralleri ile ilişkili olabileceği ya da REE iz elementleri ile ilişkili olduğundan REE-fosfat kaynaklı olabileceği düşünülmektedir (Şekil 4.28). Radyoaktif bir iz element olduğundan biyolojik olarak ve çevre açısından önem arz etmektedir. Nadir toprak elementleri genellikle mineral fazlarla ilişkili olarak bulunmaktadır. Organik birliktelikleri çok nadirdir. KM2 kömürlerinde Y, Zr, Rb, Th, Ta ve kendi aralarında çok yüksek korelasyon göstermiştir. Mineral madde (fosfat ve kil mineralleri) ile ilişkilidir ve kömürlerde zenginleşmiştir (Çizelge 4.13). Tantal mineral madde (Zr, Ti veya fosfatlarla) ile ilişkili olarak bulunur (Palmer ve Filby 1984). Kömürlerimizde kül ile pozitif korelasyon ($r=0,402$) göstermiştir. Cıva çoğu kömürlerde sülfat ve selenit ile birlikte oluşmuş üstelik kömür için HgS ile metalik Hg ve organometalik bileşiklerin Hg mineralizasyonu ile oluştuğu belirtilmiştir (Finkelman 1995, Goodarzi 2002, Orem ve Finkelman 2003). Kömür içindeki cıva genellikle pirit ile ilişkili olarak bulunur. Kül içeriği ile pozitif korelasyon ($r=0,509$) sergilemektedir. Epijenetik piritin sinjenetik piritten (fromboidal) daha yüksek konsantrasyonlarda Hg içeriğine sahip olması olasıdır (Finkelman, 1994). Çoğu iz elementle pozitif korelasyon sergilerken Au elementi ile negatif zayıf bir korelasyon sunmuştur (Çizelge 4.12). Kömürdeki cıva oldukça uçucu olup ve 150 °C' de HgO ve HgCl₂ olarak buharlaşır (Finkelman 1995).

Uranyum kömüre hem organik hem de inorganik kökenli olarak dahil olabilmektedir (Swaine 1990, Finkelman 1995). Karbonat, oksit (rutil), silikat (kuvars ve feldspatlar), sülfat, vanadat minerallerinde bulunabilir (Wedepohl 1969, Swaine 1990). Yüksek ranklı kömürlerde aksesuar mineral olarak zirkon ve REE fosfatlar ile de bulunabilir (Finkelman 1980). Az miktar da olsa da U adsorblama yoluyla kil mineralleriyle bulunabilir. Ancak U konsantrasyonun çoğunlukla organik bileşenlerden oluştuğu belirtilmiştir (Swaine 1990, Finkelman 1995, Orem ve Finkelman 2003).



Şekil 4.28. KM2 kömürlerinin cluster analizine ait dendrogram gösterimi

İncelenen örneklerde U, kül ile korelasyon sunmamış ancak S ile pozitif korelasyon ($r=0,447$) göstermiştir (Şekil 4.25). Üst delta düzlüğü, göl kenarı bataklığı, taşkın ovası gibi ortamlarda çok miktarda pirit ve piritte bağlı kükürt bulunmazken bu

kömürlerin organik kükürt oranları yüksek olabilmektedir. Örneklerimizde de S daha çok organik kökenli olarak oluştuğu için U elementinin organik madde ile ilişkili olduğu düşünülebilir ancak net bir şey söylemek zordur. Turba diyajenezi sırasında veya sonrasında yeraltı sularında uranil iyonu, alkali uranil karbonat ve çeşitli organouronil kompleksler şeklinde bulunmaktadır. KM2 kömürlerinde yüksek zenginleşme (EF=18,56) sunmaktadır (Çizelge 4.13). Zenginleşme faktörü kömürleşme derecesine, çökeltme ortamına ve ortamdaki yeraltı suyunun kimyasal özelliklerine ve kömürün tavan ve tabanının alterasyon derecesine bağlı olarak değişmektedir. Radyoaktif bir element olduğu içinde biyolojik, çevresel ve ekonomik açıdan önemlidir.

Arsenik kömürde çoğunlukla pirit ile oluşmakla birlikte az miktarda organik yapıda da bulunabilmektedir (Finkelman 1994). Ancak çoğunlukla mineral madde ile ilişkili olarak gelişmektedir (Ward vd. 1999, Dale vd. 1999, Kolker vd. 2000). Bazı araştırmacılar tarafından ince taneli pirit haricinde arsenopirit gibi değişik formlarda bulunabileceği kanıtlanmıştır (Finkelman 1994, Ward 2002, Dai vd. 2005, Yudovich ve Ketris 2005, Karayiğit 2003). Ayrıca As'lerin bir kısmı kil minerallerinde arsenat iyonu şeklinde ve fosfat mineralleri ile bulunabilir (Swaine 1990). İncelenen örneklerde As, kül ile korelasyon göstermezken; S ile pozitif korelasyon ($r=0,599$) sunmaktadır ve bu nedenle pirit ile ilişkilendirilebilir. Arsenik kömürlerde yüksek konsantrasyonlarda bulunduğu sağlık açısından zararlı olabilmekte ve 80 ppm üstündeki değerler enerji üretiminde olumsuzluklara neden olabilmektedir (Swaine 1990). KM2 kömürlerinde 78,06 ppm değerini vererek zenginleşme göstermiştir ancak ES340, ES344A ve ES352 nolu kuyu örneklerinde 100 ppm'in üzerinde konsantrasyon vermiştir (Çizelge 4.13 ve Şekil 4.27).

KM2 kömürlerinin ortalama iz element içerikleri ile UCC'na ait elementlerin ortalama değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu değerlerden yararlanılarak zenginleşme faktörleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.13, Şekil 4.27). İncelenen kömürlerin ortalama iz element konsantrasyonlarının UCC'na göre EF 1'den küçük olan iz elementler Co (0,77), Zn (0,94), Rb (0,84), Zr (0,84) ve Hf (0,78)'dir. Bu iz elementlerin haricindeki iz elementlerin hepsi 1'den büyük değer vererek zenginleşme göstermişlerdir. Özellikle de As (78,06), Hg (10,73) ve U (33,61) iz elementleri çok yüksek zenginleşme sunmuşlardır. Kökensel olarak zenginleşmelerin çoğunlukla havzada sedimanter birimlerle birlikte gözlenen volkanik ve volkano-sedimanter kaya topluluklarından kaynaklandığı, organik kökene bağlı zenginleşmenin az olduğu belirlenmiştir.

5. SONUÇ

Yaylaköy, Kalemköy ve Eynez (Soma) Neojen kömürlerinin organik jeokimyasal özellikleri ve biyomarker jeokimyası değerlendirilerek kömürleşme süreci ve paleoortam özellikleri aydınlatılmaya çalışılmıştır. Buna ek olarak kömür/kömürlü birimlerin ana-iz element özellikleri değerlendirilerek zenginleşmeleri, elementlerin organik madde ile ilişkileri ve kökensel ilişkileri ile organik fasiyes değişimleri irdelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Kömürlerin organik madde miktarı, tipi, olgunlaşma düzeyi, kaynak kaya potansiyeli ve organik fasiyes özelliklerinin belirlenebilmesi için organik jeokimyasal ve petrografik analizlerinden yararlanılmıştır. Toplam organik madde (TOC) miktarı %28,45-73,38 (ort. %56,62) arasında belirlenmiştir. Ekonomik miktarda gaz/petrol türümü gerçekleştirebilmesi için yüksek potansiyele sahiptir. Hidrojen indeksi (HI) 67-246 mg HC/g TOC, Oksijen indeksi (OI) 11-28 mg CO₂/g TOC ve T_{max} 389-430 °C olarak tespit edilmiştir. HI değeri ve S₂-TOC, HI-T_{max}, HI-OI diyagramlarından yararlanılarak organik madde tipi III. Tip kerojen olarak belirlenmiştir. ES342 ve ES344A no'lu sondajlara ait örneklerde HI indeksinin yüksek değerler sunmasından dolayı kerojen tipi II. Tip olarak belirlenmiştir. Yüksek HI indeksi değerlerinin liptinit maserali ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Organik madde tipi, kerojen tipi tayinine göre ise odunsu (%76) olarak belirlenmiş olup otsu (%14), amorf (%9) ve kömürsü (%1) kerojen tipleri daha az oranlarda görülmüştür. Kömürler ağırlıklı olarak hümik organik madde içermektedir.

Yaylaköy-Kalemköy-Eynez (YKE) sahası alt kömür damarı (KM2) kömür/kömürlü birimlerinin olgunlaşma düzeyi piroliz, petrografik, n-alkan ve biyomarker dağılımlarından yararlanılarak değerlendirilmiştir. Pirolizden elde edilen temel olgunlaşma parametreleri Tmax, Üretim İndeksi (PI)'dır. Tmax (389-430 °C) ve PI (0,01-0,05) değerlerini göstermekte olup olgunlaşmamış düzeyi belirtmektedir. HI-Tmax diyagramına göre de değerlerimiz olgunlaşmamış kerojen alanındadır. Bitüm/TOC oranı 0-0,05 (olgunlaşmamış-erken olgun) aralığını göstermiştir. n-alkan dağılımlarından yararlanılarak hesaplanan CPI ve OEP oranları sırasıyla 1,83-3,53 ve 1,56-2,63 aralığında belirlenmiş olup, olgunlaşmamış-erken olgun seviyede yer almıştır. Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈ diyagramı da benzer sonuçlar vermiştir. YKE sahası KM2 birimlerinde 20S/(20S+20R) steran oranı 0,04-0,12, ββ/(ββ+αα) steran oranı 0,27-0,40 olarak bulunmuştur. Bu değerler dengeye ulaşmamış olup olgunlaşmamış-erken olgun düzeyi yansıtmaktadır. 22S/(22S+22R) oranı 0,1-0,3 aralığında olup dengeye ulaşmamış yani olgunlaşmamıştır. Ts/(Ts+Tm) oranı olgunlaşma ile artarken moretan/hopan oranı olgunlaşma arttıkça azalır. Yüksek moretan/hopan oranı (0,31-0,63), düşük Ts/(Ts+Tm) oranı (0,02-0,24) termal açıdan olgunlaşmadığını göstermiştir. C₂₉Ts/C₂₉ Ts+C₂₉H oranı olgunlaşma ile artan bir eğilim sergiler. KM2 birimlerinde 0-0,16 aralığında olup olgunlaşmamıştır. Bütün bu değerlendirmelere bakıldığında genel itibarıyla olgunlaşmamış-erken olgun özellik göstermektedir. Petrografik analizler kapsamında gerçekleştirilmiş olan vitrinit yansıması (Ro) değerlerine (0,21-0,65) göre linyit-alt bitümlü kömür olarak belirlenmiş ve olgunlaşma düzeyleri ise olgunlaşmamış-erken olgun evresini göstermiştir. SCI (3-6) değerleri de Ro değerlerini destekler niteliktedir. Gaz kromatogramlarında görülen UCM olgunlaşmamış organik maddeyi ve biyolojik bozunmayı işaret etmektedir. Olgunlaşma parametreleri ile elde edilen veriler arasındaki

farklılıklar tektonizmaya bağlı farklı gömülme derinliklerinden, volkanizmanın etkisinden ve fasiyes değişimlerinden kaynaklanıyor olabilir.

Piroliz verilerinden S1 (0,24-7,78) ve S2 (21,79-160,51) değerleri ile hesaplanan potansiyel ürün (PY) parametresine (22,43-168,29) ve HI-TOC diyagramına göre ve de örneklerin olgunlaşmamış-erken olgun evrede olmasından dolayı kömürler potansiyel kaynak kaya özelliği göstermelerine rağmen henüz gaz oluşturacak olgunluk seviyesine gelememiştir.

KM2 kömürlü birimlerinden elde edilen n-alkan ve isoprenoid değerleri, steran ve terpan verilerine göre organik fasiyes çökelim ortamının özellikleri belirlenmiştir. N-alkan dağılımlarına bakıldığında, kısa-uzun zincirli n-alkanların farklılıklar göstermesi kömür/kömürlü birimlerin oluşum sürecinde mevsimsel göllerin olduğu ve bu kömür damarının geçici göllerle ara katkılı olduğu turba bataklığında oluşabileceği sonucuna götürmüştür. Pr/Ph ve Pr-nC₁₇/Ph-nC₁₈ diyagramına göre elde edilen veriler karasal yüksek bitkisel malzeme ve algal/bakteriyel kaynak organizmanın paleobataklıkta birlikte çökeldiğini ve turbalaştığını göstermiş ve oksik-suboksik koşullar sunmuştur. Bu durumun havzanın tektonizması ya da biyodegradasyonuna bağlı olabileceği düşünülmüştür.

Çalışma alanında yapılan XRD tüm kaya ve kil analizlerine göre kömürlerin minerolojik içerikleri belirlenmiş ve ana-iz element özellikleri ortaya konmuştur. Değerlendirilen örneklerde yarı nicel bolluklarına göre kil mineralleri, kalsit, dolomit, aragonit, feldispat grubu mineraller, kuvars, kristobalit, ankerit, pirit, mika grubu mineraller, siderit ve amorf malzeme tespit edilmiştir. Havzada tespit edilen kil mineralleri illit, halloysit, kaolinit, smektit, paligorskit, kaolinit-smektit, karışık tabakalı killerdir. Kil minerallerinin havzadaki volkanik malzemenin alterasyon ürünü olarak geliştiği düşünülmektedir. Elde edilen ana-iz element konsantrasyonlarının her bir kuyu için ortalama ve sınır değerleri ile Üst Kıta Kabuğu (UCC), ABD, Çin, Türkiye ve Dünya kömürlerinin ortalama değerleri karşılaştırılmıştır. Ana element değerlendirmelerine göre Mg, Ca ve P elementleri zenginleşmiştir. Bu zenginleşmeler XRD tüm kaya verileri ile desteklenmiştir. Kömür/kömürlü birimlerdeki iz elementlerin zenginleşme faktörlerine göre V, Ni, Cu, As, Sr, Y, Nb, Mo, Cs, Ba, ΣREE, Ta, Au, Hg, Th ve U elementleri zenginleşme göstermişlerdir. Özellikle de As (78,06), Hg (10,73) ve U (33,61) iz elementleri çok yüksek zenginleşme sunmuşlardır. Kül-element ilişkisi ortaya konarak organik/inorganik kökenli oluşumlar belirlenmiştir. Kül ile V, Co, Ni, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cs, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Hg, Pb, Th ile %99 anlamlılık gösterirken Cu, Zn, Eu, Ta ile %95 anlamlı çıkarak pozitif korelasyon sunmuşlardır. Element-S ilişkisine baktığımızda ise As ve U ile pozitif korelasyon yaptığı görülmektedir. Kökensel olarak zenginleşmelerin çoğunlukla havzada sedimanter birimlerle birlikte gözlenen volkanik ve volkano-sedimanter kaya topluluklarından kaynaklandığı, organik kökene bağlı zenginleşmenin çok az olduğu sonucuna varılmıştır.

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, Russia. *American Association of Petroleum Geologist Bulletin*, 83: 553-577.
- ADEDOSU, T.A. 2009. Aspects of organic geochemistry of Nigerian coal as potential source-rock of petroleum. Ph.D. Thesis, University of Ibadan, 238 p.
- AKYÜREK, B. ve SOYSAL, Y. 1978. Kırkağaç-Soma (Manisa)-Savaştepe-Korucu-Ayvalık (Balıkesir)-Bergama (İzmir) civarının jeolojisi. MTA Rapor No 6432, Ankara.
- ALTUNSOY, M., SARI, A., OZCELIK, O., ENGIN, H. and HOKEREK, S. 2015. Major and Trace Element Enrichments In the Karapınar Coals (Konya, Turkey): *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, DOI:10.1080/15567036.2012.749316 (In press).
- ANDREJKO, M.J. and COHEN, A.D. 1984. Scanning electron microscopy of silicophytoliths from the Okefenokee swamp-marsh complex. In: *The Okefenokee Swamp*. A.D. Cohen, D.J. Casagrande, M.J. Andrejko, and G.R. Best (Eds.). Wetland Surveys, pp. 468-491.
- AQUINO NETO, F.R., TRENDLE, J. M., RESTLE, A., CONNAN, J. and ALBRECHT, P.A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorjny, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 659-76.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). 1994. Standard test method for microscopical determination of the reflectance of vitrinite in a polished specimen of coal. Annual book of ASTM standards: gaseous fuels; coal and coke, sec. 5, v. 5.05, D 2798-91, p. 280-283.
- AVIGAD, D., GARFUNKEL, Z., JOLIVET, L. and AZANON, J.M. 1997. Back-arc extension and denudation of Mediterranean eclogites. *Tectonics*, 16: 924-41.
- BAAS BECKING L.G.M., KAPLAN, I.R. and MOORE, D. 1960. Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. *J. Geol.*, 68: 243-284.
- BABA, A., SAVE, D., GÜNDÜZ, O., GÜRDAL, G., BOZCU, M., SÜLÜN, S., ÖZCAN, H., HAYRAN, O., İKİŞİK, H. Ve BAKIRCI, L. 2008. Çan Kömür Havzasındaki Madencilik Faaliyetlerinin Tıbbi Jeoloji Açısından Değerlendirilmesi. ÇAYDAG-106Y041 nolu proje raporu, s.479.
- BALAT, M. 2008. Turkey's major lignite fields and significance of lignite for energy necessity. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*. 3(1): 13-25.
- BALLICE, L. 2002. Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma- Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63: 267-281.
- BARKER, C. 1986. Organic Geochemistry in Petroleum Exploration. AAPG Bull., 10:29-41.
- BENSON, S.A. and HOLM, P.L. 1985. Comparison of inorganics in three low-rank coals. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24: 145-149.
- BİNGÖL, E. 1976. Batı Anadolu'nun jeotektonik evrimi. *M.T.A. Dergisi*, 86: 14-34.

- BOGGS, Jr. S. 2009. Petrology of sedimentary rocks. Cambridge University Press, UK, 2nd edition, 600 p.
- BOUSKA, V. 1981. Geochemistry of coal. Elsevier, Amsterdam.
- BOZKURT, E. 2000. Timing of extension on the Büyük Menderes Graben, western Turkey, and its tectonic implications. In *Tectonics and Magmatism in Turkey and the Surrounding Area* (eds E. Bozkurt, J. A. Winchester & J. D. A. Piper), pp. 385–403. *Geological Society of London*, Special Publication no. 173.
- BOZKURT, E. 2001. Late Alpine evolution of the central Menderes Massif, western Anatolia, Turkey. *International Journal of Earth Sciences*, 89: 728–44.
- BOZKURT, E. 2003. Origin of NE-trending basins in western Turkey. *Geodinamica Acta*, 16: 61–81.
- BOZKURT, E. 2004. Granitoid rocks of the southern Menderes Massif (southwestern Turkey): field evidence for Tertiary magmatism in an extensional shear zone. *International Journal of Earth Sciences*, 93: 52–71.
- BOZKURT, E. and ROJAY, B. 2005. Plio-Quaternary evolution of the Küçük Menderes Graben Southwestern Anatolia, Turkey. *Geodinamica Acta*, 18: 299–316.
- BRASSELL, S.C. 1992. Biomarkers in recent and ancient sediments: the importance of the diagenetic continuum. Columbia University Press, pp 339-367, New York.
- BRAY, E.E. and EVANS, E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22: 2-15.
- BRINKMANN, K., FEIST, R., MARR, W.U., NICKEL, E., SCHLIMM, W. and WALTER, H.R. 1970. Soma dağlarının jeolojisi. *MTA Dergisi*, 74: 41-57.
- BRINKMANN, R. 1976. Geology of Turkey. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart. 158 p.
- BRITISH PETROLEUM (BP) 2007. Statistical Review of World Energy, London.
- 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* (D. Leythaeuser and J. Rullkotter, eds.), Pergamon Press, Oxford, pp. 401-6.
- BROWN, H.R. and SWAINE, D.J. 1964. Inorganic constituent of Australian coals. *J. Inst. Fuel*, 37: 422-440.
- BULUT, Y., and KARAYIGIT, A.I., 2006. Petrography of feed coals in the Soma power plant, Manisa-Turkey. *Energy Sources*, 28: 1447-1459.
- CALVERT, S.E. 1976. The mineralogy and geochemistry of near shore sediments. In: Riley JP, Chester R (Eds.). *Chemical oceanography*, Academic Press, London. 187-280.
- CAPLAN, M.L. and BUSTIN, R.M. 1998. Paleooceanographic controls on geochemical characteristics of organic-rich Exshaw mudrocks: role of enhanced primary productivity. *Organic Geochemistry*, 30: 161–188.
- CECIL, C.B., STANDON, R.W., DULONG, F.T. and RENTON, J.J. 1982. Geologic factors that control mineral matter in coal. In *Atomic and Nuclear Methods in Fossil Energy Research*. Filby, R.H., Carpenter, B.S. and Regaini, R.C. (Eds.). New York, Plenum, 323-335.
- CHANDRA, K., MISHRA, C.S., SAMANTA, U., GUPTA, A. and MEHROTRA, K.L. 1994. Correlation of different maturity parameters in the Ahmedabad–Mehsana Block of the Cambay Basin. *Organic Geochemistry*, 21: 313–321.

- CİHAN, M., SARAÇ, G. and GÖKÇE, O. 2003. Insights into biaxial extensional tectonics: an example from the Sandıklı Graben, West Anatolia, Turkey. *Geological Journal* 38: 47–66.
- COHEN, A.D., SPACKMAN, W. and RAYMOND, R. 1987. Interpreting the characteristics of coal seams from chemical, physical and petrographic studies of peat deposits. In Scott, 1987, pp.107-125.
- CONNAN, J., BOUROULLEC, 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., CHRISTIE, O., ENDRESEN, U., JENSEN, P. and MYHR, M.B. 1988. Source rock and seep oil maturity in Dorset, southern England. *Organic Geochemistry*, 13, 399-409.
- 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 (J. Brooks, ed.), Oxford, Blackwell, 35-50.
- CRANWELL, P.A., EGLINTON, G. and ROBINSON, N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemistry*, 11: 513-527.
- CZOCHANSKA, Z., GILBERT, T.D., PHILIP, R.P., SHEPPARD, C.M., WESTON, R.J., WOOD, T.A. and WOOLHOUSE, A.D. 1988. Geochemical application of sterane and triterpene biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zealand. *Organic Geochemistry*, 12: 123-135.
- ÇETİN, A. 1980. Soma dolaylarındaki linyitli Neojen sahalarının jeolojisi Ön Raporu. MTA Rapor No 7047, Ankara.
- DAI, S., REN, D., TANG, Y., YUE, M. and HAO, L. 2005. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China. *International Journal of Coal Geology*, 61: 119–137.
- DAI, S.F., LI, D., CHOU, C.-L., ZHAO, L., ZHANG, Y., REN, D.Y., MA, Y.W. and SUN, Y.Y. 2008. Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: new insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China. *International Journal of Coal Geology*, 74: 185–202.
- DAI, S.F., REN, D.Y., CHOU, C.L., FINKELMAN, R.B., SEREDIN, V.V. and ZHOU, Y.P., 2012. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology*, 94: 3-21.
- DAI, S.F., ZHOU, Y.P., REN, D.Y., WANG, X.B., LI, D. And ZHAO, L. 2007. Geochemistry and mineralogy of the Late Permian coals from the Songzao Coalfield, Chongqing, southwestern China. *Science in China Series D: Earth Science*, 50: 678–688.
- DALE, L.S., CHAPMAN, J.F., BUCHANAN, S.J. and LAVRENCIC, S.A. 1999. Mechanisms for Trace Element Partitioning in Australian Coals, Project 4.2, Final Report, Co-operative Research Centre for Black Coal Utilisation.
- DEMAISON, G.J. and MOORE, G.T. 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis, *A.A.P.G.* 64 (8): 1179-1209.
- DEWEY, J. F. 1988. Extensional collapse of orogens. *Tectonics*, 6: 1123–39.

- DEWEY, J.F. and ŞENGÖR, A.M.C. 1979. Aegean and surrounding regions: Complex multiplate and continuum tectonics in a convergent zone. *Geological Society of America Bulletin*, 90: 84–92.
- 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.
- DOW, W.G. 1977. Kerogen studies and geological interpretations. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 79-99.
- DURAND B. and NICAISE, G. 1980. Procedures for kerogen isolation, in: B. Durand, ed., *Kerogen*, Paris Editions Technip. 35-53.
- DURAND, B., ESPITALIE, J. and NICASLE, G. 1972. Etude de la matière organique des Argiles du toarcien de Basin de Paris Etude par les procédés optiques analyse élémentaire, Etude microscopique et diffraction électronique. *Rev. Ist. Fr.*, 27: 865-884.
- EGLINTON, G. and HAMILTON, R.J. 1967. Leaf epicuticular waxes, *Science* 156: 1322–1335.
- EJIMA, Y., FUJINA, T., TAKAĞI, H., SHIMADA, K., IWANAGA, T., YONEDA, Y. ve MURAKOMI, Y. 1987. The Prefeasibility study on the Dikili-Bergama Geothermal Development Project in the Republic of Turkey. Progress Report II (yayınlanmamış).
- EKWEOZOR, C.M. and UDO, O.T. 1988. The oleananes: origin, maturation, and limits of occurrence in southern Nigeria sedimentary basins. *Organic Geochemistry*, 13, 131-40.
- 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 1975* (R. Campos and J. Goni, eds.), ENADIMSA, Madrid, pp. 45-52.
- ERCAN, T., SATIR, M., KREUZER, H., TÜRKECAN, A., GÜNAY, E., ÇEVİKBAŞ, A., ATEŞ, M. ve CAN, B. 1985. Batı Anadolu Senozoyik volkanitlerine ait yeni kimyasal izotopik radyometrik verilerin yorumu. *Türkiye Jeoloji Bülteni* No 28, 121-136, Ankara.
- ERCAN, T., SATIR, M., SEVİN, D. ve TÜRKECAN, A. 1997. Batı Anadolu'daki Tersiyer-Kuvaterner yaşlı volkanik kayalarda yeni yapılan radyometrik yaş ölçümlerinin yorumu. *MTA Dergisi*, 119: 103-112.
- ERSOY, E.Y., DINDI, F., KARAOĞLU, Ö. ve HELVACI, C. 2012. Soma Havzası ve çevresindeki Miyosen volkanizmasının petrografik ve jeokimyasal özellikleri, Batı Anadolu, Türkiye. *Yerbilimleri*, 33(1), 59-80.
- ESPITALIE, J., DERCO, G. and MARQUIS, F. 1985. La Pyrolyse Rock-Eval Et Ses Applications (Deuxième Partie), *Revue Institut Français Du Pétrole*, v. 40, p. 755-784.
- ESPITALIE, J., MADEC, M. and TISSOT, B. 1977. Source Rock Characterization, 9th Offshore Technology Conference. 439-444.
- FABIAŃSKA M.J., ĆMIEL S. and MISZ-KENNAN M. 2013. Biomarkers and aromatic hydrocarbons in bituminous coals of Upper Silesian Coal Basin: Example from 405 coal seam of the Zaleskie Beds (Poland). *International Journal of Coal Geology*, 107: 96-111.
- FAN PU, KING, J.D. and CLAYPOOL, G.E. 1988. Characteristic of Biomarker Compounds in Chinese Crude Oils. In: *Petroleum Geochemistry and Exploration*

- in the Afro-Asian Region (R.K. Kumar, P. Dwivedi, V. Banerjee and V. Gupta, eds.), Rotterdam, Balkema, 197-202.
- FITCKEN, K.J. LI, B. SWAIN, D.L. and EGLINTON, G. 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating fresh water aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31 (7/8): 745-749.
- FINKELMAN, R.B. 1980. Modes of occurrence of trace elements in coal. PhD dissertation, University of Maryland, 301 pp.
- FINKELMAN, R.B. 1982. The origin, occurrence, and the distribution of the inorganic constituents in low-rank coals. In: Low-rank Coal Basic Coal Science Workshop, Schobert, H. H. (Ed.). Washington, D.C.: US Dept. of Energy, pp. 70-89.
- FINKELMAN, R.B. 1993. Trace and minor elements in coal. In: *Organic Geochemistry* Engel, M.H., Macko, S.A. (Eds.). Plenum, New York, pp. 593-607.
- FINKELMAN, R.B. 1994. Modes of occurrence of hazardous elements in coal: level of confidence. *Fuel Processing Technology*, 39 (1-3): 21-34.
- FINKELMAN, R.B. 1995. Modes of occurrence of environmentally-sensitive trace elements of coal. In: Goodarzi, D.J. (Ed.). *Environmental Aspects of Trace Elements of Coal*. Kluwer Academic Publishing, Netherlands, pp. 24-50.
- FINKELMAN, R.B. and GROSS, P.M.K. 1999. The types of data needed for assessing the environmental and human health impacts of coal. *International Journal of Coal Geology*, 40: 91-101.
- FREEMAN, K.H., HAYES, J.M., TRENCLEL, J.M. and ALBRECHT, P. 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, 343: 254-6.
- GEMİCİ, Y., AKYOL, E., AKGÜN, F. ve SEÇMEN, O. 1991. Soma kömür havzası fosil makro ve mikroflorası. *MTA Dergisi*, 112: 161-178.
- GIGER, W. and SCHAFFNER, C. 1977. Aliphatic, olefinic and aromatic hydrocarbons in recent sediments of a highly eutrophic lake. In: R. Campos and J. Goni, Editors, *Advances in Organic Geochemistry, 1975*, Pergamon, Oxford, 375-390.
- GLUSKOTER, H.J., RUCH, R.R., MILLER, W.G., CAHILL, R.A., DREHER, G.B., KUHN, J.K. 1977. Trace elements in coal: Occurrence and distribution. III. State Geol. Surv. Circ. No. 499, 154 pp.
- GOODARZI, F. 2002. Mineralogy, elemental composition and modes of occurrence of elements in Canadian feed-coals. *Fuel*, 81: 1199-1213.
- GÖRÜR, N., ŞENGÖR, A.M.C., SAKINÇ, M., TÜYSÜZ, O., AKKÖK, R., YİĞİTBAŞ, E., OKTAY, F.Y., BARKA, A., SARICA, N., ECEVİTOĞLU, B., DEMİRBAĞ, E., ERSOY, Ş., ALGAN, O., GÜNEYSU, C. and AYKOL, A. 1995. Rift formation in the Gökova region, southwest Anatolia: implications for the opening of the Aegean Sea. *Geological Magazine*, 132: 637-50.
- GRANTHAM, P.J. 1986. Sterane Isomerisation and Moretane/Hopane Ratios in Crude Oils Derived from Tertiary Source Rocks. *Organic Geochemistry*, 9: 293-304.
- GROEN, J.C. and CRAIG, J.R., 1993. The inorganic geochemistry of coal petroleum and their gasification/combustion products. *Fuel Processing Tech.*, 40: 15-48.
- GURSOY, M.E. 1989. Manisa-Soma Eynöz-Isıklar Sahası Linyit Aramaları 1988-1989 Calisma Raporu. Maden Tetkik Arama Genel Mudurlugu, Derleme Raporu, No: 9064, Ankara (in Turkish).
- HANSON, A.D., RITTS, B.D., ZINNIKER, D., MOLDOWAN, J.M. and BIFFI, U. 2001. Upper Oligocene lacustrine source rocks and petroleum systems of the

- Northern Qaidam Basin, Northwest China. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 85: 601-619.
- 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 MEINSCHNEIN, 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.
- HUGHES, W.B., HOLBA, A.G. and DZHOU, L.I.P. 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 3581-3598.
- HUGHES, W.B., HOLBA, A.G., MUELLER, D.E. and RICHARDSON, J.S. 1985. Geochemistry of greater Ekofisk crude oils. In: *Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf* (B.M. Thomas, ed.), Graham and Trotman, London, pp. 75-92.
- 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.
- HUNT, J.M. 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman and Company, New York, pp 743.
- INBUS, S.W. and MCKIRDY, D.M. 1993. Organic geochemistry of Precambrian sedimentary rocks. Pergamon Press, pp 657-684, New York.
- INGALL, E.D. and VAN CAPPELLEN, P. 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorous and organic carbon in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 373-386.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) 2007. *Key World Energy Statistics*, Paris.
- İNÇİ, U. 2002. Depositional evolution of coal successions in the Soma coalfield, Western Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 51 (1): 1-29.
- İNÇİ, U., KOÇYİĞİT, A., BOZKURT, E. ve ARPALIYİĞİT İ. 2003. Soma ve Kırkağaç Grabenlerinin Kuvaterner Jeolojisi, Batı Anadolu. İTÜ Avrasya Yerbilimleri Enstitüsü Kuvaterner Çalıştayı IV, s. 84-100.
- JACKSON, J. and MCKENZIE, D. 1988. The relationship between plate motions and seismic moment tensors and rates of active deformation in the Mediterranean and Middle East. *Geophysical Journal*, 93: 45-73.
- JACKSON, K.S., HAWKINS, P.J. and BENNETT, A.J.R. 1985. Regional Facies and Geochemical Evolution of Southern Denison Trough. *APEA Journ.*, 20: 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.*
- JOHNS, R.B. 1986. *Biological markers in the Sedimentary Record*. Elsevier Science, New York, 376 p.
- JONATHAN, D., LETRAN, K., OUDIN, S.L., VANDER WEIDE, B.M. 1976. Les methodes d'physical-chemistry de la matiere organique. *Bull. Centre Rech. Pau SNPA*, 10(1): 39-108.

- JONES, P.J. and PHILIP, R.P. 1990. Oils and source rocks from Pauls Valley, Anadarko Basin, Oklahoma, U.S.A., *Applied Geochemistry*, 5: 429-448.
- JONES, R. and W., DEMAISON, G.J. 1982. Organic Facies - stratigraphic concepts and exploration tool. Proceedings of the Second ASCOPE Conference and Exhibition, Saldivar-Sali, A. (Ed.), Manila, Asean Council on Petroleum, pp. 51-68.
- JONES, R.W. 1987. Organic Facies. In: *Advances in Petroleum Geochemistry*, Brooks, J. and Welte, D. (eds.), Academic Press, London, 2:1-90.
- KARA-GULBAY, R. and KORKMAZ, S. 2008. Element Contents and Organic Matter-Element Relationship of the Tertiary Oil Shale Deposits in Northwest Anatolia, Turkey.
- KARA-GULBAY, R. and KORKMAZ, S. 2009. Trace Element Geochemistry of the Jurassic Coals in the Feke and Kozan (Adana) Areas, Eastern Taurides, Turkey. *Energy Sources, Part A*, 31: 1315–1328.
- KARAYIGIT, A.I. 1998. Thermal effects of a basaltic intrusion on the Soma lignite bed in west Turkey. *Energy Sources*, 20(1): 55-66.
- KARAYIGIT, A.I. 2003. Mineralogy and Trace Element Contents of the Upper Carboniferous Coals from the Asma-Dilaver and Gelik Mines in Zonguldak, Turkey, *Energy Sources*, 25: (7) 689-702.
- KARAYIGIT, A.I. 2005. Petrography and facies analysis of the Miocene Soma coals, Manisa-Turkey. 57th Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), September 18-23, 2005, Patras-Greece.
- KARAYIGIT, A.I. and CELIK, Y. 2003. Mineral Matter and Trace Elements in Miocene Coals of the Tuncbilek-Domanic Basin, Kutahya, Turkey, *Energy Sources*, 25: (4) 339-355.
- KARAYIGIT, A.I. and WHATELEY, M.K.G. 1997. Properties of a lacustrine subbituminous (k1) seam, with special reference to the contact metamorphism, Soma Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 34: 131–155.
- KARAYIGIT, A.I., BULUT, Y., KARAYIGIT, G., QUEROL, X., ALASTUEV, A. and VASSILEV, S. 2006. Mass balance of major and trace elements in coal-fired Soma power plant, Manisa-Turkey. *Energy Source*, 28(14): 1311-1320.
- KARAYIGIT, A.I., GAYER, R.A., QUEROL, X. and ONOÇAK, T. 2000a. Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants. *International Journal of Coal Geology*, 44(2): 169-184.
- KARAYIGIT, A.I., SPEARS, D.A. and BOOTH, C.A., 2000b. Distribution of environmental sensitive trace elements in the Eocene Sorgun Coals, Gediz, Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 42 (4): 297-314.
- KARUSKOPF, K.B. 1955. Sedimentary deposits of rare metals. *Econ. Geology*, 50th Anniversary Vol 1905-1955 pt.1 p.411-463.
- KAVUŞAN, G. 1998. Kömürlerin Jeokimyasal Özellikleri ve Organik Maddenin Kömürleşme Sürecindeki Dönüşümü, Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Kural, O. (ed.). Böl.6, s.87-112.
- KAYA, O. 1979a. Stratigraphy and tectonics of the Middle Eastern Aegean Depression. *Bulletin of Geological Society of Turkey*, 22, 35-59.
- KAYA, O. 1979b. Orta doğu Ege çöküntüsünün (Neojen) stratigrafisi ve tektoniği. *Türkiye Jeo. Kur. Bül.*, 22, 35-58.
- KAYA, O. 1981. Miocene reference section for the coastal parts of West Anatolia. *Newsletters of Stratigraphy*. 10 (3): 164-191.

- KETRIS, M.P. and YUDOVICH, Ya.E., 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78: 135-148.
- KIRK, D.N. and SHAW, P.M. 1975. Backbone rearrangements of steroidal 5-enes. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions I*, 22, 2284-94.
- KISSEL, C. and LAJ, C. 1988. Tertiary geodynamical evolution of the Aegean arc: a palaeomagnetic reconstruction. *Tectonophysics*, 146: 183–201.
- KOCA, D. 2011. Nallıhan (Ankara, Türkiye) Civarı Bitümlü Şeyllerinde Organik Madde ve İz Element Zenginleşmeleri. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Doktora Tezi, 411 s.
- KOÇYİĞİT, A. 1984. Güneybatı Türkiye ve Yakın dolayında levha içi yeni tektonik gelişim. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 27: 1 -16.
- KOÇYİĞİT, A., ÜNAY, E., and SARAÇ, G. 2000. Episodic graben formation and extensional neotectonic regime in West Central Anatolia and the Isparta Angle: a case study in the Akşehir-Afyon Graben, Turkey. *Geological Society, London, Special Publications*, 173: 405-421.
- KOÇYİĞİT, A., YUSUFOĞLU, H. and BOZKURT, E. 1999. Evidence from the Gediz Graben for episodic two-stage extension in western Turkey. *Journal of the Geological Society, London*, 156: 605-616.
- KOLKER, A., HUGGINS, F.E., PALMER, C.A., SHAH, N., CROWLEY, S.S., HUFFMAN, G.P. and FINKELMAN, R.B. 2000. Modes of occurrence of arsenic in four US coals. *Fuel Processing Technology*, 63: 167–178.
- KORTENSKI, J. and SATIROV, A. 2002. Trace and major element content and distribution in Neogene lignite from the Sofia Basin, Bugaria. *International Journal of Coal Geology*, 52: 63-82.
- KÖSTER, J., VAN KAAM-PETERS, H.M.E., KOOPMANS, M.P., DE LEEUW, J.W. and SINNINGHE-DAMSTE, J.S. 1997. Sulphurisation of homohopanooids: effects on carbon number distribution, speciation, and 22S/22R epimer ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2431-52.
- KVENVOLDEN, K.A. ve SIMONEIT B.R.T. 1990. Hydrothermally Derived Petroleum Examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escanaba Trough, Northeast Pacific Ocean, *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, 74: 223-237.
- LANGFORD, F.F. and BLANC-VALLERON, M.M. 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolizable hydrocarbons vd. total organic carbon. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, 74:799-804.
- LARGE, D.J. and GIZE, A.P. 1996. Pristane/phytane ratios in the mineralized Kupferschiefer of the Fore–Sudetic Monocline, Southwest Poland. *Ore Geology Reviews*, 11: 89–103.
- LE PICHON, X. and ANGELIER, J. 1979. The Hellenic arc and trench system: A key to the neotectonic evolution of the eastern Mediterranean area. *Tectonophysics*, 60: 1–42.
- LI, Y.H. 2000. A Compendium of Geochemistry: From Solar Nebula to the Human Brain. Princeton, NJ: Princeton University Press.
- LUTTIG, G. and STEFFENS, P. 1976. Explanatory notes for the Paleogeographic Atlas of Turkey from the Oligocene to Pliocene. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, 1: 121 p.

- 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.
- MACKENZIE, A.S. and MCKENZIE, D. 1983. Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geology Magazine*, 120, 417-70.
- MACKENZIE, A.S. BRASSELL, S.C. EKLINTON, G. and MAXWELL, J.R. 1982. Chemical fossils – the geological fate of steroids. *Science* 217:491-504.
- MACKENZIE, A.S., RULLKOTTER, J., WELTE, D.H. and MANKIEWICZ, P. 1985. Reconstruction of oil formation and accumulation in North Slope, Alaska, using quantitative gas chromatography-mass spectrometry. In: *Alaska North Slope Oil/Source Rock Correlation Study* (L.B. Magoon and G.E. Claypool, eds.), American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, pp. 319-77.
- 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.
- MANN, U. and STEIN, R. 1997. Organic facies variations, source rock potential and sea level changes in cretaceous Black shales of the Quebrada Ocal, Upper Magdalena Valley, Colombia. *AAPG Bulletin*, 81(4):556-576.
- MARZI, R. and RULLKOTTER, J. 1992. Qualitative and quantitative evolution and kinetics of biological marker transformations: laboratory experiments and application to the Michigan Basin. In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum* (J.M. Moldowan, P. Albrecht and R.P. Philp, eds.), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 18-41.
- MATSUMOTO, G.I., AKIYAMA, M., WATANUKI, K. and TORII, T. 1990. Unusual distribution of long chain n-alkanes and n-alkenes in Antarctic soil. *Organic Geochemistry*, 15: 403–412.
- MCCLUSKY, S., BALASSANIA, S., BARKA, A., DEMİR, C., ERGİNTAV, S., GEORGIEV, I., GÜRKAN, O., HAMBURGER, M., HURST, K., KALHE, H., KASTENS, K., KEKELIDZE, G., KING, R., KOTZEV, V., LENK, O., MAHMOUD, S., MISHIN, A., ADARIYA, M., OUZOUNIS, A., PARADISSIS, D., PETER, Y., PRILEPIN, M., REILINGER, R., SANLI, I., SEEGER, H., TEALEB, A., TOKSÖZ, M. N. and VEIS, G. 2000. Global positioning system constraints on plate kinematics and dynamics in the eastern Mediterranean and Caucasus. *Journal of Geophysical Research*, 105: 5695–719.
- MCKENZIE, D. 1978. Active tectonics of the Alpine–Himalayan belt: the Aegean Sea and surrounding regions. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, 55: 217–52.
- 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.
- MCLENNAN, S.M., HEMMING, S., MCDANIEL, D.K. and HANSON, G.N. 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance and tectonics. In:

- Johnsson, M.J., Basu, A. (Eds.). Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments. Geological Society of America Special Paper, 284: 21–40.
- 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.
- MEULENKAMP, J.E., WORTEL, W.J.R., VAN WAMEL, W.A., SPAKMAN, W. and HOOGERDUYN STRATING, E. 1988. On the Hellenic subduction zone and geodynamic evolution of Crete in the late MiddleMiocene. *Tectonophysic*, 146: 203–15.
- MILLER R.N. AND GIVEN, P.H. 1987. The association of major, minor and trace inorganic elements with lignites. II. Minerals, and minor element profiles, in four seams. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51: 1311-1322.
- MITTERER, R.M. 1993. The diagenesis of proteins and amino acids in fossil shells. Plenum Press, pp 739-753, New York.
- MOLDOWAN, J.M., FAGO, F.J., HUIZINGA, B.J. and JACOBSON, S.R. 1991. Analysis of oleanane and its occurrence in Upper Cretaceous rocks. In: Organic Geochemistry. Advances and Applications in the Natural Environment (D.A.C. Manning, ed.), Manchester University Press, Manchester, UK, pp. 195-7.
- MOLDOWAN, J.M., LEE, C.Y., SUNDARARAMAN, P., SALVATORI, T., ALAJBEG, A., GJUKIC, B., DEMAISON, G.J., SLOUGUE, 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, pp. 370-401.
- 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.
- MORGAN, M.E., JENKIS, R.G. and WALKER, P.L. 1981. Inorganic constituents in American lignites. *Fuel*, 60: 189-193.
- MUKHOPADHYAY, P.K. 1986. Petrography of selected Wilcox and Jackson Group lignites from the Tertiary of Texas. In: R.B.Finkelman and D.J. Casangrande, (Eds.). *Geology of Gulf Coast Lignites, Field Trip Guide Book*, Geological Society of America, Boulder, CO, p.140.
- 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, Scotion basin, Canada. *Organic Geochemistry*, 22(1): 85-104.
- NEBERT, K. 1959. Bakırçay' ın güneyinde bulunan linyit kömürü ihtiva eden Soma (Manisa vilayeti) Neojen sahasının jeolojik durumları hakkında rapor. *M.T.A. Rap. No. 3019 (yayınlanmamış)*, Ankara.
- NEBERT, K. 1978. Linyit içeren Soma Neojen bölgesi, Batı Anadolu. *M.T.A. Dergisi*, 90: 20-69.

- NICHOLLS, G.D. 1968. The geochemistry of coal-bearing strata. In: Coal and Coal Bearing Strata, Murchison, D.G., and Westoll, T. S. (Eds.). Edinburgh: Oliver and Boyd, pp. 269–307.
- NOBLE, R.A. WU, C.H. and ATKINSON, C.D. 1991. Petroleum generation and migration from Talang Akar coals and shales offshores N. W. Java, Indonesia. *Organic Geochemistry*, 17: 363-374.
- OKAY, A. I. and TÜYSÜZ, O. 1999. Tethyan Stures of Northern Turkey. In: Durand B., Jolivet G., Horvoth F., Serrane M (eds) The Mediterranean Basins: Tertrary Extension Within the Alpine Orogen. *Geological Society*, Lond. Spec. Publ., 156: 475-515.
- OREM, W.H. and FINKELMAN, R.B. 2003. Coal Formation and Geochemistry. In: Treatise on Geochemistry. Holland H.D. and Turekian K.K. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 7: 191-222.
- ÖZBAYOĞLU G. 2010. Potential of Removing Trace Elements from a Turkish lignite,, *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, USA, 30: 322-330.
- PALMER, C.A. and FILBY, R.H. 1984. Distribution of trace elements in coal from the Powhatan No. 6 mine, Ohio. *Fuel*, 63: 318-328.
- PALMER, C.A., TUNCALI, E., DENNEN, K.O., COBURN, T.C. and FINKELMAN R.B. 2004. Characterization of Turkish coals: a nationwide perspective. *International Journal of Coal Geology*, 60: 85-115.
- PETERS, K.E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. *AAPG Bull.*, 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 Assosiation of Petroleum Geologists Bull.*, V.70, p.329.
- 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, 363 p.
- 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, 471 p.
- PHILIPPSON, A. 1910. Reisen und Forschungen westlichen Kleinasien. Peterm. Mitt. Ergänz. 167p.
- PHILP, R.P. 1985. Methods in Geochemistry and Geophysics, 23. Fossil Fuel Biomarkers. Applications and spectra. Elsevier Science Publishing Company Inc., Amsterdam, 294 p.
- POWELL, T.G. and BOREHAM, C.J. 1994. Terrestrially sourced oils: where do they exist and what are our limits of knowledge? Geological society, London special publication, 77: 11-30.
- POWELL, T.G. and MCKIRDY, D.M. 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature Physical Science*, 243: 37–39.

- PURVIS, M. and ROBERTSON, A. 2004. A pulsed extension model for the Neogene–Recent E–W-trending Alaşehir Graben and the NE–SW-trending Selendi and Gördes Basins, western Turkey. *Tectonophysics*, 391: 171–201.
- PURVIS, M. and ROBERTSON, A. 2005. Sedimentation of the Neogene–Recent Alaşehir (Gediz) continental graben system used to test alternative tectonic models for western (Aegean) Turkey. *Sedimentary Geology*, 173: 373–408.
- QUEROL, X., CABRERA, LI., PICKEL, W., FERNÁNDEZ-TURIEL, J.L., HAGEMANN, H.W. and LOPEZ-SOLER, A. 1996. Controls on the quality of the Mequinenza Coal Deposit, NE Spain. *International Journal of Coal Geology*, 29: 67–91.
- QUEROL, X., FINKELMAN, R.B., ALASTUEY, A., HUERTA, A., PALMER, C.A., MROCKOWSKI, S., KOLKER, A., CHENERY, S.N.R., ROBINSON, J.J., JUAN, R. and LOPEZ-SOLER, A. 1998. Quantitative determination of modes of occurrence of major, minor and trace elements in coal: Comparison of results from different methods. AIE 8th Australian Coal Science Conference, Proceedings, 51–56.
- RADENOVIC, A. 2006. Inorganic constituents in coal. *Kem.Ind.* 55: 65-77.
- RAYMOND, R., Jr., BISH, D.L. and COHEN, A.D. 1990. Inorganic contents of peats. In: Mineral Matter and Ash Deposition from Coal, Engineering Foundation Conference. RW Breyers and KS Vorres (Eds.), pp. 23-37.
- REN, D., ZHAO, F., WANG, Y., and YANG, S. 1999. Distributions of minor and trace elements in Chinese coals. *International Journal of Coal Geology*, 40: 109–118.
- RIEDIGER, C.L., FOWLER, M.G., BROOKS, P.W. and SNOWDON, L.R. 1990. Triassic Oils and Potential Mesozoic Source Rocks, Peace River Arch Area, Western Canada Basin, *Organic Geochemistry*, 16: 295-305.
- RIVA, A., CACCIALANZA, P.G. and QIAGLIAROLI, F. 1988. Recognition of 18β(H)-oleanane in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter. *Organic Geochemistry*, 13, 671-5.
- 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, September 18-22, Abstracts, Number 335.
- 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*, 1833-6.
- RUDNICK, R.L. and GAO, S. 2003. Treatise on Geochemistry, Volume 3, In: The Crust, Holland, H.D. and Turekian, K.K. (Eds.). Elsevier-Pergamon, Oxford, 683 p.
- RULLKOTTER, J. and MARZI, R. 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry*, 13, 639-45.
- RULLKOTTER, 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.

- 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.
- SCHMID, J.C. 1986. Marqueurs biologiques soufres dans les petroles. Ph.D. thesis, University of Strausbourg, Strasbourg, France.
- SCHOELL, M., TESCHNER, M., WEHNER, H., DURAND, B. and OUDIN, J.L. 1983. Maturity related biomarker and stable isotope variations and their application to oil/source rock correlation in the Mahakam Delta, Kalimantan. In: *Advances in Organic Geochemistry* (M. Bjoroy, C. Albrecht, C. Cornford, *et al.*, eds.) John Wiley&Sons, New York, pp. 156-63.
- SCHOU, L., EGGEN, S., and SCHOELL, M. 1985. Oil-oil and oil-source rock correlation, Northern North Sea. In: Thomas, B.M., et al. (Eds.), *Petroleum Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf*. Graham and Trotman Ltd. for the Norwegian Petroleum Society, pp. 101-117.
- SEIFERT, W.K. and MOLDOWAN, J.M. 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 77-95.
- SEIFERT, W.K. and MOLDOWAN, 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.
- SENKAYI, A.L., MING, D.W., DIXON, J.B. and HOSSNER, L.R. 1987. Kaolinite, opal-CT and clinoptilolite in altered tuffs interbedded with lignite in the Jackson Group, Texas. *Clays and Clay Minerals*, 35: 281-290.
- SEYİTOĞLU, G. and SCOTT, B. 1991. Late Cenozoic crustal extension and basin formation in west Turkey. *Geological Magazine*, 128: 155-66.
- SEYİTOĞLU, G. and SCOTT, B. 1992. The age of the B'uy'uk Menderes graben (west Turkey) and its tectonic implications. *Geological Magazine*, 129: 239- 42.
- SEYİTOĞLU, G. and SCOTT, B. 1996. Age of the Alas,ehir graben (west Turkey) and its tectonic implications. *Geological Journal*, 31: 1-11.
- SIMONEIT, B.R.T. 1998. Biomarker PAHs in the environment. Springer Verlag, pp 175-221, Berlin.
- SIMONEIT, B.R.T. GRIMALT, J.O. WANG, T.G. COX, R.E. HATCHER, P.G. and NISSENBAUM, A. 1986. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, amber and coal. *Organic Geochemistry*, 10: 877-889.
- SONG, D., QIN, Y., ZHANG, J., WANG, W., and ZHENG, C. 2007. Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China. *International Journal of Coal Geology*, 69: 179-191.
- SPIRO, B., 1984. Effects of the Mineral Matrix on the Distribution of Geochemical Markers in Thermally Affected Sedimentary Sequences. *Organic Geochemistry*, 6: 543-559.

- STACH E., MACKOWSKY, M.-TH., TEICHMULLER, M., TAYLOR, G.H., CHANDRA, D. and TEICHMULLER, R. 1982. Stach's Textbook of Coal Petrology, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535 p.
- SWAINE, D.J. 1990. Trace elements in coal, Butterwarh, London, 278 p.
- SWAINE, D.J. 1983. Geological aspects of trace elements in coal. In Augustithis (1983), pp. 521-532.
- SWAINE, D.J. 1995. The contents and some related aspects of trace elements in coals. In: Environmental Aspects of Trace Elements in Coal. Swaine, D.J., Goodarzi, F. (Eds.). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 5–23.
- ŞENGÖR, A.M.C. 1979. The North Anatolian Transform Fault: Its Age, Offset and Tectonic Significance, *Journal of the Geological Society, London*, 136: 269-82.
- ŞENGÖR, A.M.C. 1987. Cross faults and differential stretching in their hanging walls in regions of lowangle normal faulting: examples from western Turkey. In *Continental extensional tectonics* (eds M.J. Coward, J.F. Dewey & P.L. Hancock), pp. 575–89. *Geological Society of London*, Special Publication no. 28.
- ŞENGÖR, A.M.C., GÖRÜR, N. and ŞAROĞLU, F. 1985. Strikeslip faulting and related basin formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study. In *Strike-slip deformation, basin formation and sedimentation* (eds K.T. Biddle & N. Christie-Blick), pp. 227–64. *Society of Economic Paleontologists and Mineralogists*, Special Publication no. 37.
- TAN, T., ERTÜRK, İ. ve PEKMEZCİ, F. 2010. Manisa-Soma-Eynez, İzmir-Kınık-Yaylaköy Sahası 21.01.2010 tarihli sözleşme raporu. M.T.A. Rapor No:2010-33-30. M.T.A. Enerji Hammaddeleri Etüt ve Arama Dairesi, (yayınlanmamış), Ankara.
- TEN HAVEN, H.L., DE LEEUW, J.W., PEAKMAN, T.M. and MAXWELL, J.R. 1986. Anomalies in steroid and hopanoid maturity indices. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50, 853-5.
- TEN HAVEN, H.L., DE LEEUW, J.W., RULLKOTTER, J. AND SİNNİNGHE DAMSTE, J.S. 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330: 641-643.
- TEN HAVEN, H.L., J.W. DE LEEUW, J.S. SİNNİNGHE DAMSTE, P.A. SCHENCK, S.E. PALMER, and J.E. ZUMBERGE. 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeo-hypersaline environments, in K. Kelts, A. Fleet, and M. Talbot, eds., *Lacustrine Petroleum Source Rocks: Special Publication*, Blackwell, Geological Society, 40: 123-130.
- TERCAN, A.E., ÜNVER, B., HINDİSTAN, M.A., ERTUNÇ, G., ATALAY, F., ÜNAL S. and KILLIOĞLU, Y. 2013. Seam modeling and resource estimation in the coalfields of western Anatolia. *International Journal of Coal Geology*, 112: 94-106.
- TISSOT, B. 1979. *Nature*. 277: 377-380.
- TISSOT, B. and WELTE, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, pp 699.
- TUREKIAN, K.K. and WEDEPOHL, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *GSA Bulletin*, 72: 175–192.
- TURGEON, S. and BRUMSACK, H.J. 2006. Anoxic vs dysoxic events reflected in sediment geochemistry during the Cenomanian–Turonian Boundary Event

- (Cretaceous) in the Umbria–Marche Basin of central Italy. *Chemical Geology*, 34: 321–339.
- UZUNOV, I. and KARADZHOVA, B. 1968. Distribution of rare elements in a productive horizon of Burgas coal basin. *Izv. Geol. Inst. Bulg. Akad. Nauk, Ser. Geokhim., Mineral Petrogr.*, 17: 21-31 CA, 70 98822 (1969).
- ÜNALAN, G. 2010. Kömür Jeolojisi. MTA Eğitim serisi-41, Ankara, 556 s.
- VALKOVIC, V. 1983. Trace Elements in Coal. Chem. Rubber Co. Boca Raton, 1: 210 pp, 2: 281 pp.
- VAN GRAAS, G.W. 1990. Biomarker maturity parameters for high maturities: calibration of the working range up to the oil/ condensate threshold. *Organic Geochemistry*, 16, 1025-32.
- VASSILEV, V.S., VASSILEVA, G.C. 1996. Occurrence, abundance and origin of minerals in coal and coal ashes. *Fuel Processing Technology*, 48: 85-106.
- 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.
- 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.
- WAPLES, D.W. 1985. *Geochemistry in Petroleum Exploration*, Boston.
- WAPLES, D.W. and MACHIARA, 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.
- WARD, C.R., SPEARS, D.A., BOOTH, C.A., STATON, I. and GURBA, L.W. 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. *International Journal of Coal Geology*, 40: 281–308.
- WARD, R.C. 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 50 (1-4): 135-168.
- WEDEPOHL, K.H. (ed.) 1969. *Handbook of Geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag, 1: 422 pp.
- WESTAWAY, R. 2003. Kinematics of the Middle East and the Eastern Mediterranean updated. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 12: 5–46.
- YAĞMURLU, F. 1983. Kömür oluşumunun fiziksel ve kimyasal koşulları. *Yeryuvarı ve İnsan*, 8 (2): 13-17.
- YAĞMURLU, F., İNANER, H., NAKOMAN, E. and İNCİ, U. 2004. Age, tectonic setting, and quality distribution of the Neogene lignite deposits of western Anatolia. *Geol. Belg.* 7 (3-4): 251-258.
- YALÇIN, N. 1998. Rock-Eval piroliz analizinde ve verilerin yorumlanmasında karşılan bazı problemler. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri-A Yerbilimleri*, 15 (1): 51-60.
- YALÇIN ERİK, N. and SANCAR, S. 2010. Relationships between coal-quality and organic-geochemical parameters: A case study of the Hafik coal deposits (Sivas Basin, Turkey). *International Journal of Coal Geology*, 83: 396-414.
- YALÇIN ERİK, N. 2011. Hydrocarbon generation potential and Miocene–Pliocene paleoenvironments of the Kangal Basin (Central Anatolia, Turkey). *Journal of Asian Earth Sciences*. 42: 1146-1162.
- YILMAZ, Y., GENÇ, Ş.C., GÜRER, Ö. F., BOZCU, M., YILMAZ, K., KARACIK, Z., ALTUNKAYNAK, Ş. and ELMAS, A. 2000. When did the western Anatolian

- grabens begin to develop? In *Tectonics and Magmatism in Turkey and the Surrounding Area* (eds E. Bozkurt, J. A. Winchester and J. D. A. Piper), pp. 353–84. *Geological Society of London*, Special Publication no. 173.
- YUDOVICH, Ya.E., KETRIS, M.P. 2005. Arsenic in coal: a review. *International Journal of Coal Geology*, 61: 141–196.
- ZIELINSKI, R.A. 1985. Element mobility during alteration of silicic ash to kaolinite a study of tonstein. *Sedimentology*, 32: 567-579.
- ZUBOVIC, P., STADNICHENKO, T. and SHEFFEY, N.B. 1960. The association of some minor elements with organic and inorganic phases of coal. US Geol. Surv. Prof. Rap., No. 400-B, B84-B87.
- ZUMBERGE, J.E. 1987. Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Organic Geochemistry*, 11, 479-96.

ÖZGEÇMİŞ

Selin HÖKEREK, 1983 yılında Bolu'da doğdu. İlk öğrenimini Bolu'da, orta öğrenimini Kırklareli'de ve lise öğrenimini Antalya'da tamamladı. 2002 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nden 2006 yılında Jeoloji Mühendisi ünvanını alarak mezun oldu. Ocak 2007 – Haziran 2009 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 2009 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimine başladı. Mayıs 2007'den bu yana Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.