

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**PLİYOSEN YAŞLI ILGIN (KONYA) KÖMÜRLERİNİN
BİYOMARKER ÖZELLİKLERİ**

Fagan KHALILOV

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2021

ANTALYA

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**PLİYOSEN YAŞLI ILGIN (KONYA) KÖMÜRLERİNİN
BİYOMARKER ÖZELLİKLERİ**

Fagan KHALILOV

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEMMUZ 2021

ANTALYA

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

**PLİYOSEN YAŞLI ILGIN (KONYA) KÖMÜRLERİNİN
BİYOMARKER ÖZELLİKLERİ**

**Fagan KHALILOV
JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
tarafından FYL-2020-5328 nolu proje ile desteklenmiştir.**

TEMMUZ 2021

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PLİYOSEN YAŞLI ILGIN (KONYA) KÖMÜRLERİNİN
BIYOMARKER ÖZELLİKLERİ

Fagan KHALILOV
JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 08/07/2021 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK (Danışman)

Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY

Dr. Öğr. Üyesi Neslihan ÜNAL

ÖZET

PLİYOSEN YAŞLI ILGIN (KONYA) KÖMÜRLERİNİN BIYOMARKER ÖZELLİKLERİ

Fagan KHALILOV

Yüksek Lisans Tezi, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK

Temmuz 2021; 93 sayfa

Bu çalışma kapsamında Ilgın (Konya) bölgesindeki Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonu kömürlü birimlerinin organik jeokimyasal-petrografik özellikleri (paleoortam-paleoiklim özellikleri, organik maddenin olgunlaşma düzeyi, kaynak kaya potansiyeli ve kömürleşme derecesi) üzerinde incelemeler yapılmıştır. Havzadaki Pliyosen yaşlı birimler kıltaşı (beyaz, sarı ve yeşil), marn, kumtaşı ve yer yer linyit damarlarından oluşmaktadır.

Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonun ait kömür birimlerinin TOC miktarı % 40,11-49,62 (ort. % 45,21), olgunlaşma düzeyi olgunlaşmamış (T_{max} , ort. 416 °C) ve kerojen türü Tip III kerojen olarak tespit edilmiştir. İncelenen örnekler potansiyel kaynak kaya özelliği göstermektedir. Fakat henüz gaz/petrol oluşturacak kadar olgunlaşma göstermemiştir.

Biyomarker jeokimyası verilerinden elde edilen değerler vasıtasıyla Konya-Ilgın kömürlerinin kömürleşme süreci ile paleoortam özellikleri incelenmiştir. N-alkan ve isoprenoid, steran, terpan, monoaromatik steroid, triaromatik steroid, fenantren ve dibenzotiyofen verileri karasal ve gölsel alg içeren organik maddenin paleobataklıkta birlikte çökelim gösterdiğini ve turbalaştığını işaret etmekte olup anoksik koşullar sunmuştur. İncelenen örnekler olgunlaşmamış-erken olgun aralıkta değişim göstermektedir. CPI-OEP indekslerinden elde edilen parametrelere göre çalışma sahasına ait örneklerin olgunlaşmamış-erken olgun aralıkta olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Gaz kromatogramlarında belirlenen UCM organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğuna ve biyodegradasyona uğradığını göstermektedir.

Çalışma sahasına ait örnekler üzerinde yapılan petrografik analiz verilerine göre baskın maseral grubunu hüminitler (% 62-73) oluşturmaktadır. Hüminit grubundan başka az miktarda liptinit (% 2-4) ve inertinit (% 8-14) grubu maserallerine de rastlanılmaktadır. Ayrıca kömür birimlerinde pirit (% 3-5) ve kil-silikat (% 13-18) miktarları da yüksek değerlerde gözlemlenmiştir. Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonun ait kömür birimlerinin vitrinit/hüminit yansıma (R_o) ölçümleri % 0,3667-0,3850 arasında olup olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmektedir.

Dursunlu Formasyonu kömür birimlerinin element analiz verilerine göre karbon (C) miktarı % 52,01-56,70, hidrojen (H) miktarı % 3,48-3,86, oksijen (O) miktarı ise % 20,27-25,05, azot (N) miktarı % 0,84-1,43 ve kükürt (S) miktarı ise % 4,95-6,44 arasında değişim göstermiştir. Ayrıca elementel analiz verileri kullanılarak atomik H/C

(0,78-0,82) ve O/C (0,26-0,33) değerleri hesaplanmıştır. Van Krevelen diyagramına göre de kömür örneklerinin organik madde tipi III. Tip kerojen ve “Linyit ve Alt Bitümlü Kömür” sınıfında olduğu belirlenmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Biyomarker, Dursunlu Formasyonu, Ilgın, Kömür, Organik Jeokimya

JÜRİ: Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK
Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY
Dr. Öğr. Üyesi Neslihan NAL KARTAL



ABSTRACT

BIOMARKER CHARACTERISTICS OF PLIOCENE COALS, ILGIN (KONYA)

Fagan KHALILOV

MSc Thesis in Geological Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK

July 2021; 93 pages

In this study, organic geochemical and petrographic properties of the coal-bearing strata of the Pliocene Dursunlu Formation (Ilgin-Konya) were investigated. The Pliocene units consist of a package of conglomerate, sandstone, mudstone, clay, claystone, coal and marl in the study area.

The TOC amount of coal of the Pliocene Dursunlu Formation was determined as 40.11-49.62 wt. % (average 45.21 wt.%), immature level (T_{max} , average 416 °C), and kerogen type Type III kerogen. The samples evaluated show the characteristics of potential source rocks. However, they were the immature stage for gas/oil production.

Coalification and paleoenvironmental characteristics of the coal-bearing strata were examined using the values obtained from biomarker geochemistry data. The n-alkane and isoprenoid values, sterane, terpane, monoaromatic steroid, triaromatic steroid, phenanthrene and dibenzothiophene distributions obtained from the coal indicate that organic matter containing terrestrial and lacustrine algal showed deposited peatified in paleswamp and presented anoxic conditions. Coals examined has changed in the immature-early mature stage. According to the parameters obtained from the CPI-OEP indices, it was determined that the samples belonging to the study area were in the immature-early mature stage. In addition, the UCM determined in the gas chromatograms shows that the organic matter is immature and biodegraded.

According to the petrographic analysis data carried on the samples belonging to the study area, the dominant maceral group consists of huminites (62-73%). There is also a small amount of liptinite (2-4%) and inertinite (8-14%) group macerals other than the huminite group. Also pyrite (3-5%) and clay-silicate (13-18%) the amounts were observed at high values in coal-bearing strata. The vitrinite/huminite reflection (R_o) measured on the coal samples are between 0.37-0.38% and indicating immature organic matter.

According to the elemental analysis data of coal samples, carbon (C) varied from 52.01% to 56.70%, hydrogen (H) varied from 3.48% to 3.86%, oxygen (O) varied from 20.27% to 25.05%, nitrogen (N) varied from 0.84% to 1.43%, and sulfur (S) varied from 4.95% to 6.55%. In addition, using the elemental analysis data, atomic H/C (0.78-0.82) and O/C (0.26-0.33) values were calculated. By using a Van- Krevelen diagram, the organic matter type of the coal samples is type III kerogen and it has been determined the "lignite and sub-bituminous coal" stage.

KEYWORDS: Biomarker, Coal, Dursunlu Formation, Ilgın, Organic Geochemistry

COMMITTEE: Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK
Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY
Dr. Öğr. Üyesi Neslihan ÜNAL KARTAL



ÖNSÖZ

Dünyada kömür, enerji kaynağı açısından diğer enerji kaynaklarına göre çok fazla rezerv miktarına sahip olması ve kolay erişebilme, taşınma süreci ile emniyetli depolanma özellikleri ile birlikte önümüzdeki yüzyıl içerisinde insanoğlunun yaşamında önemli olmaya devam edecektir. Türkiye coğrafyasında kömür neredeyse tüm alanlara dağılmış şekilde ve milli enerji kaynağı olarak bilinmektedir. Bununla ilgili olarak yüksek lisans tez çalışması kapsamında Ilgın (Konya) Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonuna ait linyit damarlarından elde edilen örnekler üzerinde organik jeokimyasal-petrografik özelliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Yüksek lisans çalışmama başladığım ilk andan itibaren destek ve anlayışını esirgemeyen, bana birlikte çalışma fırsatı veren, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK'e, bilgi birikimleri ile çalışma döneminde bana yol gösteren hocam Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY'a teşekkür ederim. Tez çalışmamın plan, araştırma ve kontrollü bir şekilde yürütmem için ilgi ve desteğini her zaman gösteren, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, destek ve sabrını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli hocam Dr. Selin KARADİREK'e teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde ve eğitim sürecinde maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ	v
AKADEMİK BEYAN	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı	1
1.2. İnceleme Alanının Yeri ve Morfolojisi	1
2. KAYNAK TARAMASI	3
2.1. Kömürün Tanımı ve Oluşumu	3
2.2. Kömürün Sınıflandırılması	4
2.3. Organik Jeokimyasal Yöntemler	4
2.3.1. Organik maddenin miktarı	4
2.3.2. Organik maddenin tipi	5
2.3.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi	5
2.3.4. Kaynak kaya potansiyeli	6
2.4. Biyomarker Jeokimyası	6
2.4.1. N-alkan ve isoprenoidler	7
2.4.2. Steran ve terpanlar	9
2.4.3. Monoaromatik ve triaromatik steroidler	16
2.4.4. Fenantrenler ve dibenzotiyofenler	18
2.5. Kömür Petrografisi	19
2.5.1. Kömürün organik bileşenleri	19
2.5.2. Vitrit/Hüminit (Ro) yansıması	21
2.5.3. Kömürün C, H, O, N ve S bileşenleri	22
2.6. Kaynak Taraması	22
3. MATERYAL VE METOT	26
3.1. Arazi Çalışmaları	26
3.2. Laboratuvar Çalışmaları	26
3.2.1. Jeokimyasal yöntemler	26

3.2.1.1. TOC ve piroliz analizi.....	26
3.2.1.2. Özütleme (ASE) analizi	27
3.2.1.3. Gaz kromatografi (GC) analizi	28
3.2.1.4. Kolon kromatografi analizi	28
3.2.1.5. Gaz kromatografi - Kütle spektrometri (GC-MS) analizi.....	28
3.2.2. Petrografik yöntemler	29
3.2.2.1. Organik petrografi analizler	29
3.2.2.2. Hüminit yansıma (%Ro) ölçümü	29
3.2.2.3. Elementel analiz.....	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. Bölgesel Jeoloji	31
4.2. Stratigrafi.....	32
4.2.1. Paleozoyik birimler.....	34
4.2.1.1. Halıcı Formasyonu (Ch)	34
4.2.1.2. Eldeş Formasyonu (Pe).....	34
4.2.2 Mesozoyik birimler.....	34
4.2.2.1. Katarası Formasyonu (TRk)	34
4.2.2.2. Loras Formasyonu (TRJl).....	35
4.2.3. Senozoyik birimler	35
4.2.3.1. Çiğil Formasyonu (Tmç).....	35
4.2.3.2. Dursunlu Formasyonu (TpId)	35
4.2.4. Kuvaterner çökelleri	36
4.3. Yapısal Jeoloji	36
4.4. Organik Jeokimyasal-Petrografik Özellikler.....	36
4.4.1. Rock-Eval analizi	36
4.4.1.1. Organik madde miktarı	37
4.4.1.2. Organik madde türü	37
4.4.1.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi.....	40
4.4.1.4. Kaynak kaya potansiyeli	41
4.4.2. Biyomarker jeokimyası.....	43
4.4.2.1. N-alkan ve isoprenoidler	44
4.4.2.2. Steran ve terpanlar	48
4.4.2.3. Monoaromatik ve triaromatik steroidler	57
4.4.2.4. Dibenzotiyofenler ve fenantrenler	62

4.4.3. Kömürlerin petrografik özellikleri.....	67
4.4.3.1. Maserale analizi değerdendirilmesi	67
4.4.3.2. Organik-petrografik indekslerin ortamsal değerdendirilmelerde kullanımı	71
4.4.3.3. Hüminit (Ro) yansıma ölçümleri	74
4.4.3.4. Elementel analiz.....	75
5. SONUÇLAR	78
6. KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	



AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘Pliyosen Yaşlı Ilgın (Konya) Kömürlerinin Biyomarker Özellikleri’ adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

08/07/2021

Fagan KHALILOV



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

%	: Yüzde
~	: Yaklaşık
°C	: Derece santigrat
C	: Karbon
CH ₃	: Metoksil
CO ₂	: Karbondioksit
COOH	: Karboksilik asit
cm ³	: Santimetreküp
CS ₂	: Karbon sülfür
G	: Gram
H	: Hidrojen
HC	: Hidrokarbon
kg	: Kilogram
g	: Gram
N	: Azot
NH ₃	: Amonyak
O	: Oksijen
OH	: Hidroksit
pH	: Hidrojenin gücü
ppm	: Milyonda bir birim
R _o	: Hüminit 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
T _{max}	: S ₂ pikinin maksimumuna ulaştığı noktadaki sıcaklık değeri
t	: Ton

Bu tezde ondalık ayırıcı olarak virgül (“,”) kullanılmıştır.

Kısaltmalar

ASTM	: Amerika Malzeme ve Test Birliği
CH ₂ CL	: Dikloremetan
CPI	: Karbon Tercih İndeksi
D-B	: Doğu
G	: Güney
GB	: Güneybatı
GC	: Gaz kromatografı
GC-MS	: Gaz kromatografı-Kütle Spektrometresi
GI	: Jelleşme indeksi
GWI	: Yeraltı suyu etki indeksi
HI	: Hidrojen indeksi
IFP	: Fransa Petrol Enstitüsü
K	: Kuzey
K-B	: Kuzeybatı
K-G	: Kuzeydoğu
MA	: Mono Aromatik
MPI	: Meti Fenantren İndeksi
MTA	: Maden Tetkik Arama

OEP	: Teklerin Çiftler Üzerine Baskınlığı
OI	: Oksijen İndeksi
Ort.	: Ortalama
PI	: Üretim indeksi
Ph	: Fitan
Pr	: Pristan
PY	: Potansiyel Ürün
TA	: Triaromatik Aromatik
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri
Tm	: Trisnorhopan
TOC	: Toplam Organik Karbon
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
TPI	: Doku Koruma indeksi
Ts	: Trisnorneohopan
UCM	: Çözülmeyen Kompleks Karışım
VI	: Vejetasyon indeksi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. İnceleme alanına ait yer bulduru haritası.....	2
Şekil 4.1. Türkiye'nin tektonik birlikleri (Okay ve Tüysüz 1999).	32
Şekil 4.2. İncelenen alanın basitleştirilmiş jeoloji haritası (Altunsoy vd. 2015)	32
Şekil 4.3. Ilgın (Konya) Neojen Havzasının stratigrafik kesiti (Umut 2009)	33
Şekil 4.4. İncelenen örneklerin HI-OI kerojen tipi sınıflama diyagramı	38
Şekil 4.5. İncelenen örneklerin S ₂ -TOC diyagramı ve organik madde türleri.....	39
Şekil 4.6. İncelenen örneklerin HI-Tmax diyagramındaki dağılımı	40
Şekil 4.7. İncelenen örneklerin Tmax-PI diyagramındaki dağılımı.....	41
Şekil 4.8. İncelenen örneklerin HI-TOC diyagramı.....	42
Şekil 4.9. İncelenen örneklere ait gaz kromatogramı	45
Şekil 4.10. İncelenen örneklerin OEP-CPI diyagramına göre olgunlaşma düzeyi (Adedosu 2009).....	47
Şekil 4.11. m/z 191 kütle kromatogramından elde edilen steran dağılımları	50
Şekil 4.12. m/z 217 kütle kromatogramından elde edilen steran dağılımları	52
Şekil 4.13. İncelenen örneklerin üçgen diyagramda m/z 217 kütle kromatogramından elde edilen steran dağılımları (C ₂₇ , C ₂₈ ve C ₂₉).....	54
Şekil 4.14. Örneklerin olgunlaşma derecesini gösteren 20/(20S+20R)-ββ/(ββ+αα) diyagramı	57
Şekil 4.15. m/z 231 kütle kromatogramından elde edilen triaromatik steran dağılımları	58
Şekil 4.16. m/z 253 kütle kromatogramından elde edilen monoaromatik steran dağılımları	60
Şekil 4.17. m/z 178+192 kütle kromatogramından elde edilen fenantren dağılımları ...	62
Şekil 4.18. m/z 184+198 kütle kromatogramından elde edilen dibenzotiyofen dağılımları	64
Şekil 4.19. İncelenen örneklerin DBT/P-Pr/Ph diyagramı.....	66
Şekil 4.20. Kömür örneklerinin maseral gruplarının üçgen diyagramdaki konumları ...	68

Şekil 4.21. İncelenen örneklerin maseral analizinden elde edilen mikroskopik görüntüleri (Ge-Gelinit, K.h-Korpohüminit, Ül-Ülminit, Den-Densinit, Sp-Sporinit, Kü-Kütinit, Mak-Makrinit, İner-İnertodetrinit, Pi-Pirit, İn-İnorganik).....	69
Şekil 4.22. İncelenen örneklerin GI-TPI diyagramındaki konumu (Diessel 1986)	73
Şekil 4.23. İncelenen örneklerin GWI-VI diyagramındaki konumu (Calder vd. 1991) .	74
Şekil 4.24. İncelenen örneklerin O/C ve H/C atomik oranlarıyla oluşturulmuş sınıflama diyagramı (Levine 1993).....	77
Şekil 4.25. İncelenen örneklerin olgunlaşma sürecinin Van Krevelen diyagramı üzerinde gösterimi (Tissot ve Welte 1984)	77



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. ASTM kömür sınıflanması (ASTM 1983)	4
Çizelge 2.2. Tmax ve PI değerlerine göre olgunlaşma dereceleri (Peter ve Cassa 1994).6	
Çizelge 2.3. Biyolojik girdi ve depolanma ortamı olarak asiklik (halkalı olmayan) biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)	8
Çizelge 2.4. Biyolojik girdi veya depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerlar (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)	10
Çizelge 2.5. Biyodegradasyona uğramamış denizel, karasal ve gölsel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri (Peters vd. 2005).....	11
Çizelge 2.6. m/z 217 iyon fragmentogramı steran pik tanımlaması	12
Çizelge 2.7. m/z 191 iyon fragmentogramı triterpan pik tanımlaması	14
Çizelge 2.8. m/z 253 iyon fragmentogramı tanımlaması (MA steroid).....	17
Çizelge 2.9. m/z 231 iyon fragmentogramı tanımlaması (TA steroid).....	17
Çizelge 2.10. m/z 178+192 iyon fragmentogramı fenantren pik tanımlaması	18
Çizelge 2.11. m/z 184+198 iyon fragmentogramı dibenzotiyofen pik tanımlaması	19
Çizelge 2.12. Hüminit grubu maseralleri (Sykorova vd. 2005).....	20
Çizelge 2.13. Liptinit grubu maseralleri (Pickel vd. 2017)	21
Çizelge 2.14. İnertinit grubu maseralleri (ICCP 2001).....	21
Çizelge 4.1. Ilgın (Konya) Pliyosen yaşlı kömür örneklerinin Rock-Eval piroliz analiz sonuçları	37
Çizelge 4.2. Olgunlaşmamış kaynak kayanın türetme potansiyeli (miktarı)	43
Çizelge 4.3. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömür örneklerinin bitüm, özüt, n-alkan ve isoprenoid değerleri.....	44
Çizelge 4.4. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlü birimleri için hesaplanan biyomarker parametreleri	49
Çizelge 4.5. İncelenen örneklerin aromatik hidrokarbon parametreleri	58
Çizelge 4.6. İncelenen örneklerin fenantren ve dibenzotiyofen parametreleri	66

Çizelge 4.7. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlerinden elde edilen petrografik analiz değerleri (%)	68
Çizelge 4.8. İncelenen örneklerin fasiyes indislerine ait değerler (GI, TPI, GWI ve VI)	72
Çizelge 4.9. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlerinden elde edilen hüminit yansıma ölçüm değerleri.....	75
Çizelge 4.10. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlerinden elde edilen örneklerin kuru numunede elementel analiz değerleri.....	75



1. GİRİŞ

Dünyada küresel enerji kaynaklarından olan petrol ve doğalgaz rezervlerinin bulunduğumuz yüzyıl içerisinde azalıp, bitecek olması kömüre olan ihtiyacı daha da artırmaktadır. Yeryüzünün en eski madenlerinden biri olan kömür güvenilir ve düşük maliyetli olduğu için petrol ve doğalgazdan sonra insanoğlunun yaşamında önemli bir yere sahiptir. Kömür günümüzde pek çok alanda kullanıma sunulmaktadır (Özcan vd. 2013). Dünyada kanıtlanmış işletilebilir kömür rezervi toplam 1,07 trilyon ton olup, bu miktarın 749 milyar tonunu antrasit ve bitümlü kömür, 321 milyar tonunu ise alt bitümlü kömür ve linyit oluşturmaktadır (BP 2020).

Türkiyede kömür kaynağı ve üretim oranlarına göre linyit miktarı dünya ölçeğinde orta düzeyde, antrasit (taşkömür) dünya ölçeğinde ise alt düzeyde değerlendirilebilir. Toplam dünya linyit rezervinin %8,7'si, linyit ve alt bitümlü kömür rezervinin tahminen %3,6'sı ve antrasitle birlikte toplam dünya kömür rezervinin yaklaşık %2,1'i Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'de toplam kömür rezervi (linyit, asfaltit ve taşkömürde dahil) tahmini 20,84 milyar tondur. Araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalar doğrultusunda Türkiye'de yaygın şekilde bulunan (19,32 milyar ton) ve en çok çıkarılan kömür türü linyittir (MTA 2019; TKİ 2019; Uyar 2017). Linyitler, kül ile nem miktarının yüksek ve ısı değeri düşük olmasından dolayı termik santrallerde (elektrik enerjisi ve ya yakıt), ısıtma amaçlı olarak konut ve işyerlerinde, sanayi sektörlerinde ve çeşitli alanlarda kullanıma sunulmaktadır (ETKB 2017).

Son zamanlarda elektrik üretimi için doğal gaz ihtiyacının artmasının yanında, kömür diğer enerji kaynaklarına göre dünya genelinde daha yaygın ve yüksek miktarlarda bulunmakta ve birincil enerji kaynaklarına kıyasla daha çok dikkat çekmektedir. Ayrıca kömür üretim teknolojilerinin gelişmesiyle kömür rezervleri diğer enerji kaynaklarından farklı olarak daha kolay erişilme, taşınma süreci ve emniyetli depolanabilme özelliklerine sahip olduğundan gelecek yıllarda da önemini koruyacaktır (Önal 2010). Bu kapsamda kömürlerin farklı kullanım alanlarının tespiti ve kömürlerin işletme alanlarının genişletilmesi için yeni çalışmalar yapılması önem kazanmaktadır.

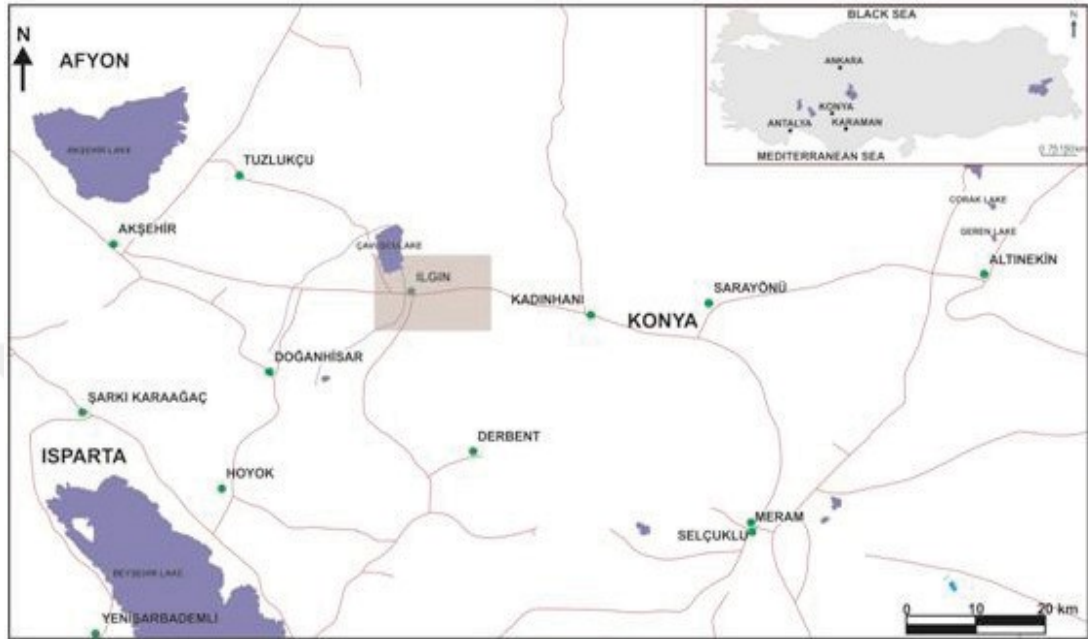
1.1. Çalışmanın Amacı

Bu tez kapsamında genç kömür havzalarından olan Ilgın (Konya) havzasındaki Pliyosen yaşlı kömürlerin Biyomarker özelliklerini ortaya koymak amacıyla çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar ile kömür birimlerinin organik jeokimyasal özellikleri, paleoortam ve paleoklim özellikleri, organik maddenin olgunlaşma düzeyi ortaya konmuştur. Ayrıca bu parametreler organik petrografik analizler ile desteklenmiştir. Bu çalışma ile, Türkiye'nin enerjide dışa bağımlılığını azaltabilmek amacıyla petrol/doğalgaza alternatif mevcut kömür kaynakları en uygun biçimde ekonomiye kazandırılması ve genç kömür havzalarının en etkin biçimde değerlendirilmesinin yanı sıra bilimsel anlamda yeni bir bakış açısı oluşturmak amaçlanmıştır.

1.2. İnceleme Alanının Yeri ve Morfolojisi

Çalışma alanı, İç Anadolu'da Konya ilinin kuzeybatısında bulunan Ilgın ilçesinde (38°16' K ve 31°54' D) ve L-27-b1-b2-b3-b4 paftaları içerisinde yer almaktadır (Şekil 1.1). Belirtilen saha yaklaşık 300 km² alan içerisinde bulunmaktadır

(Umut vd. 2009). Konya il merkezine 89 km uzaklıkta bulunan Ilgın ilçesinin deniz seviyesinden ortalama yüksekliği 1030 metredir. Çalışma sahasının yer aldığı bölgenin jeolojî haritası Şekil 1.2’de verilmiştir.



Şekil 1.1. İnceleme alanına ait yer bulduru haritası

Ilgın ilçesine bağlı olan önemli yükseltiyi Çiftyol (1526 m) mevki oluşturmaktadır. Bundan başka önemli yükseltilerden Gavurdağ, Teknedağ, Sivridağ, Taşburun Tepe, Saman Tepe, Zekarya Tepe, Kara Tepe, Bağ Tepe, Kale Tepe ve Kayrak Tepe bilinmektedir. İnceleme sahasına göre kuzeyde Çavuşçuköy yer almaktadır. Ayrıca Konya yöresinde karasal iklim hüküm sürmekte olup yazları sıcak ve kurak, kışları ise yağmurlu, karlı ve soğuk olmaktadır. Çalışma alanı bitki örtüsü bakımından fakir olup kuzeyden beslenmiş olan dere yatakları meşe, çam ve ardıç ağaçları ile kaplıdır.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Kömürün Tanımı ve Oluşumu

Kömür genel olarak bitki kökenli olup, bileşiminde karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O) ve az miktarda azot (N), kükürt (S) elementleri ile inorganik (kil, silt, marn) maddelere de sahip, genelde bataklık ortamlarında oluşan siyah, kahverengi, koyu-gri renklerde görülen, bazı süreçler sonucunda meydana gelen ve yanabilen sedimanter bir kayadır (Uzun 2002; Çit 2007). Kömür damarlarının meydana gelmesi için bataklıkların geliştiği delta, göl, lagün ve akarsu taşkın ovaları gibi ortamlarda uygun şartların (iklim, bitki topluluğu, bölgesel şartlar, beslenme girdisi, pH değeri, bakteri etkinliği ile kükürt oranı, turba sıcaklığı) oluşması gerekmektedir (Stach vd. 1982; Yağmurlu 1983).

Kömürleşme sürecinin ilk basamağı olan turbalaşma olayı oksijence beslenmenin sınırlı/kısıtlı olduğu turba yüzeylerinden başlamaktadır. Biyokimyasal kömürleşme süreci oksijenli ortamda yani su üstünde gerçekleşirse, bitkilerin bileşimindeki selüloz, hemiselüloz, nişasta, pektin, sokarid ve proteinler aerobik mantar ve bakterilerin etkisiyle su (H_2O), karbondioksit (CO_2) ve hümkik asite (NH_3) dönüşürler (Van Krevelen 1961; Stach vd. 1982; Yağmurlu 1983). Fakat bitkiler su yüzeyinin altında bulunursa ve ya bitki gelişim süreci devam ediyorsa oksidasyon süreci ile aerobik bakteriler tarafından yok edilemezler. Bakteriyal etki 10 metre derinliğe kadar sürmektedir (Köksoy 1994).

İçerdikleri organik maddenin türüne bağlı olarak hümkik ve sapropelik olmak üzere iki çeşit kömür bulunmaktadır. Hümkik kömürler, bitki girdisinin bataklık ortamında mantar ve bakterilerin etkisine maruz kalarak turbalaşması, ardından gömülme ve sıcaklığının artmasıyla turbanın kömürleşmesi sonucunda meydana gelirler. İçerdikleri organik madde tipi genel olarak Tip III kerojendir. Sapropelik kömürler ise homojen görünümlü kömür olup, belirli bir su kütlesine sahip lagün, gölsel ve denize benzer ortamlarda biriken sapropelinin sıcaklığa bağlı olarak kömürleşmesi sonucunda oluşmaktadır. Sapropelik kömürlerin cannel (yüksek miktarda spor ve polen içeren) ve boghead (zengin alg içeren) olarak iki çeşiti bulunmaktadır. Bu çeşit kömürlerin organik madde içeriği Tip II ve III kerojendir. Dünyada bulunan kömürlerin büyük çoğunluğu hümkik kömürlerdir (Stach vd. 1982).

Biyokimyasal kömürleşme sonrasında kömürleşmenin ikinci basamağı olan jeokimyasal süreç başlamaktadır (Taşçı 1998). Jeokimyasal kömürleşme sürecinde turba jeokimyasal etkilere maruz kalarak kömürleşme rankına göre linyitten (kahverengi kömür) başlayarak meta-antrasite kadar çeşitli kömür türlerine geçiş sağlanmaktadır (Stach vd. 1982). Bu süreçte kömürleşmeye etki eden basınç, zaman ve sıcaklık gibi faktörler önemli rol oynarlar. Bu faktörlerden sıcaklık önemli bir etken olup kömürleşme sürecini hızlandırıp, kömürleşme derecesini artırmaktadır. Kömürleşme derecesinde meydana gelen artım, nem miktarında azalmaya sebep olmaktadır. Bunun başlıca nedeni, gözenekliliğin azalmasından başka, $-C=O$ (karbonil), $-OH$, $COOH$ ve CH_3 (metoksil) gibi grupların ayrılmasıdır (Stach vd. 1982). Kömürleşme derecesinin artması kömür içeriğinde bulunan karbon miktarının artmasına neden olurken, hidrojen ve oksijen içeriğinin azalmasına sebep olmaktadır. Böylece kömürdeki kimyasal etkinlikte azalmaktadır (Speight 1983).

Kömürleşme süreci, fiziksel ve kimyasal bozunmalar göz önüne alındığında olgun-yumuşak kahverengi kömür evresine kadar yalnızca bir diyajenetik süreçten geçmektedir. Fakat bu evreden hemen sonra sert kahverengi kömür (alt bitümlü kömür) evresiyle birlikte organik malzemenin bozunma durumu çok şiddetli şekilde gerçekleşmekte ve bundan sonraki evreler metamorfizma olayı olarak bilinmektedir (Ocakoglu 2015).

2.2. Kömürün Sınıflandırılması

Kömürleşme derecesi, kömürü oluşturan bitkilerin türü, metamorfizma derecesi, sıcaklık ve basınç dereceleri, etkime süresi, biyokimyasal olarak bozunma dereceleri ve jeolojik yapının özelliği gibi birçok çeşitli faktörlerden asılıdır. Amerikan standartlarına göre (ASTM 1983) kömürdeki uçucu madde miktarıyla yanma sırasında açığa çıkabilen ısı miktarından yararlanılarak kömürleşme derecesi belirlenir (Çizelge 2.1). Buna göre uçucu madde değerlerinin düşük olması, kömürleşme derecesinin yüksek olmasına sebep olmaktadır. ASTM (1983) standartlarına göre linyit ve alt bitümlü kömürler yüksek uçucu madde değerlerine sahip olduklarından düşük sınıfta, antrasit sınıfında yer alan kömürler ise düşük uçucu madde değerlerine sahip olduklarından kömürleşme derecelerine göre yüksek sınıfta yer almaktadırlar (Koç 2006).

Çizelge 2.1. ASTM kömür sınıflanaması (ASTM 1983)

Sınıf	Grup	Sabit Karbon ^a (%)	Uçucu Madde ^a (%)	Isıl Değer ^b (Btu/lb)	Isıl Değer ^b (kcal/kg)
ANTRASİT	Meta-antrasit	>98	<2		
	Antrasit	92-98	2-8		
	Yarı-Antrasit	86-92	8-14		
BİTÜMLÜ	Düşük uçuculu	78-86	14-22		
	Orta uçuculu	69-78	22-31		
	Yüksek uçuculu-A	<69	>31		
	Yüksek uçuculu-B			>14000	>7778
	Yüksek uçuculu-C			13000-14000	7222-7778
ALTBİTÜMLÜ	Alt bitümlü-A			10500-11500	5833-6388
	Alt bitümlü-B			9500-10500	5277-5833
	Alt bitümlü-C			8300-9500	4611-5277
LİNYİT	Linyit-A			6300-8300	3500-4611
	Linyit-B			<6300	<3500

2.3. Organik Jeokimyasal Yöntemler

Organik maddenin tipi, miktarı ve olgunluğu hakkında bilgi organik jeokimyasal yöntemler ile sağlanmaktadır. TOC (Toplam Organik Madde) ve piroliz analizleri yapılarak organik maddenin bu özellikleri belirlenebilmektedir (Philip ve Galvez-Sinibaldi 1991; Bordenave vd. 1993).

2.3.1. Organik maddenin miktarı

TOC, kayaç içerisinde bulunan kerojene ait karbonun miktarı ve aynı kerojenden türemiş ama kaya dışına atılamamış hidrokarbonların toplamı olarak ifade edilmektedir. Yani, toplam organik karbon değeri, kayaç içerisindeki organik madde miktarının ağırlık yüzdesidir (Durand vd. 1972; Jonathan vd. 1976). Böyle bir kaynak kayanın

ekonomik öneme sahip olması için belirli bir miktarda organik madde içermesi şarttır. Çok yüksek miktarda organik karbon içeriğine sahip olan kömürler, termal ısınma sonucunda ilk başta gaz üretmektedir. Bu durum ise organik maddenin yapısal, bileşimsel ve hidrojen azlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca kömürler çoğunlukla tip III kerojen içerdikleri için TOC değeri içerisinde kalıntı karbon (RC) hakimdir (Jarvie 1991).

Organik maddenin bozunup yok olmaması için ortamın anoksik ve asidik olması çok önemlidir. Aksi halde bakteriler tarafından organik maddenin korunumu mümkün olmayacaktır. Bir fosil enerji kaynağının kömür olarak adlandırılabilmesi için organik madde miktarının ağırlıkça % 50'nin üzerinde olması gerekmektedir (Tissot ve Welte 1984).

2.3.2. Organik maddenin tipi

Organik maddenin tipi kaynak kaya olabilecek kayaçların üretmiş oldukları hidrokarbonların petrol/gaz oluşturabilmesi bakımından önemli bir parametredir (Hunt 1995). TOC ve piroliz analizlerinden elde edilen parametreler vasıtasıyla organik maddenin tipi (kerojen türü) belirlenebilmektedir. Kimyasal bileşimlerine göre kerojen türleri 3 gruba ayrılmıştır (Tissot ve Welte 1984).

Tip I kerojenlerin, atomik H/C oranı yüksek olup O/C oranı ise düşüktür. Petrol ve gaz oluşum potansiyeli yüksek olan Tip I kerojenler denizel ve gölssel ortamlarda oluşabilmektedir. Bu ortamlarda sediman girdisinin yüksek miktarda olduğu bilinmektedir.

Tip II kerojenlerin, Tip I kerojenlere göre H/C oranı ve petrol/gaz oluşum potansiyeli daha düşüktür. Bu tip kerojenler spor ve polenlerden, lipid bileşiklerinden (parafin ve yağ) ve planktonlardan oluşmaktadır. Genel olarak bakterilerden oluşup, yapı olarak da hidrojen zengindirler.

Tip III kerojenler, oksijen zengin selüloz ve ligninden meydana gelmektedirler. Aromatik karaktere sahip karasal kökenli yüksek bitkilerden oluşmuşlardır. Karasal ortamda bu gibi bitki artıklarının çökeliminin artmasıyla önemli miktarda gaz türetme potansiyeli olup petrol oluşum potansiyelleri ise çok düşüktür.

Tip IV kerojenler, 'ölü' karbon olarak bilinmekte ve önemli miktarda HC türüm verimi sağlamadığına için organik maddenin olgunlaşma tanımlamasında kullanılmamaktadır. Çok fazla oksidasyon şartlarına maruz kalan, önceki depolanma ortamından taşınarak tekrar bir araya gelmiş farklı kökene sahip organik maddelerdir.

2.3.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi

Organik maddenin olgunlaşma süreci organik maddenin sedimanter bir havzada çökmesiyle çeşitli etkenler altında (ısı, basınç, gömülme ve zaman) fizikokimyasal değişimler sonucunda hidrokarbon bileşiklerini meydana getirmesidir (Tissot ve Welte 1984).

Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen veriler vasıtasıyla (T_{max}, Üretim İndeksi (PI), HI-T_{max} diyagramı) organik maddenin olgunlaşma düzeyi belirlenebilmektedir. PI ve T_{max} değerleri organik maddenin sıcaklık sürecindeki gelişimi ile yakın ilgisi olup birçok özelliklerini değiştirdiğine saptanmıştır. Olgunlukla beraber PI değerinde artması organik maddenin olgunluğunu belirlemede önemli bir parametre hesap edilmektedir (Çizelge 2.2). PI ve T_{max} arasında çok iyi bir korelasyon vardır (Tissot ve Welte 1984; Waples 1985; Peter ve Cassa 1994).

Çizelge 2.2. T_{max} ve PI değerlerine göre olgunlaşma dereceleri (Peter ve Cassa 1994)

OLGUNLUK	T _{max}	PI
Olgunlaşmamış	< 435 °C	< 0,10
Erken Olgun	435-445 °C	0,10-0,15
Orta Olgun	445-450 °C	0,25-0,40
Olgun	450-470 °C	> 0,40
Aşırı Olgun	> 470 °C	-

2.3.4. Kaynak kaya potansiyeli

TOC ve piroliz analizinden elde edilen (S₁ ve S₂) parametrelerle kaynak kaya potansiyeli hakkında bilgi edinilebilmektedir. S₁ parametresi jenetik potansiyelin hemen hidrokarbona dönüşebilen miktarını ve S₂ parametresi ise kerojenin ısısal parçalanmasıyla açığa çıkan hidrokarbon miktarını gösterir. Kayaç içerisinde önceden oluşmuş hidrokarbonlarla kerojenin ısısal parçalanması sonucunda açığa çıkabilen hidrokarbonların toplamı potansiyel ürün (PY) ile ifade edilmektedir (Tissot ve Welte 1984). Potansiyel ürün (PY), 1 ton kayada olan kg türünden hidrokarbonun miktarı olup S₁+S₂ toplamı olarak belirlenmektedir. Ana kayanın nicel sınıflanmasını Tissot ve Welte (1984) aşağıdaki gibi hesaplamıştır:

(S₁+S₂)<2 kg/ton — bu tip kayalar petrol ana kayası olamazlar, ender olarak doğal gaz kayası olabilmekteler,

2 kg/ton<(S₁+S₂)<6kg/ton — orta dereceli petrol ana kayası olabilirler,

(S₁+S₂)>6 kg/ton — iyi derecede petrol ana kayası olabilirler.

2.4. Biyomarker Jeokimyası

Biyomarkerler (jeokimyasal fosiller) bazı yapısal alterasyonlardan, diyajenetik veya başka süreçlerle ilgili olarak biyolojik kökeninde bulunan kimyasal yapısındaki iskeletini koruyabilen organik bileşiklerdir (Tissot ve Welte 1984; Hunt 1995). Biyojenik bir belirteç olarak bilinen biyomarkerler paleoortam ve jeokimyasal değerlendirmelerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır (Mackenzie vd. 1982; Johns 1986; Simoneit vd. 1986; Brassell 1992; Inbus ve Mckirdy 1993; Mitterer 1993; Simoneit 1998). Biyomarkerler organik maddenin oluşmasında iştirak eden denizel (fitoplankton, zooplankton ve bakteriler gibi) ve karasal (spor, polen ve mumsu) organik maddelerde bulunan bileşiklerdir. Biyomarker oranları ile kaynak kayanın türüne bağlı olan denizel-karasal kökeni ve gölsel malzemeye kaynak kayanın depolanma ortamı (tatlı su, denizel, aşırı tuzlu, oksik ve anoksik), kaynak kayanın litolojisi (karbonat/şeyl),

organik madde türü, kaynak kayanın tahminen yaşı, olgunluk derecesi ve biyodegradasyon dereceleri ile bağlı bilgi vermektedir. Biyomarkerlerin karakteristik özelliği bazı alterasyon olaylarına (ısısal olgunlaşma, göç ve biyodegradasyon) direnç göstermeleri ve organizmada bulunan orijinal kimyasal yapısındaki iskeletini hidrokarbon içerisinde muhafaza etmeleridir (Hunt 1995; Peters vd. 2005).

2.4.1. N-alkan ve isoprenoidler

Gaz kromatogramından alınan n-alkan dağılımlarıyla çökelim ortamı, biyodegradasyon, organik madde türü ve ısısal olgunluk hakkında bilgi sahibi olup elde edilen verilerden yorumlamalar yapılabilmektedir (Çizelge 2.3). İsooprenoidler pristan (Pr) ve fitan (Ph) olup sırasıyla nC_{17} ve nC_{18} ile çift pikler gibi görünmektedir. Bunlar (Pr ve Ph) fitolden (klorofil-A) türemektedirler. Bu değerler vasıtasıyla organik maddenin olgunlaşması, biyolojik kökeni ve çökelim ortamının redoks koşulları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Fitolden Ph anoksik ortamda, fitolden Pr ise oksik/suboksik ortamda oluşmaktadır (Hökerek 2015).

Verilen Çizelge 2.3’de n-alkanların dağılımına bakılarak karasal ve denizel olmayan n-alkanların varlığı tek ve yüksek karbon atomu numarasına sahip olan n-alkanlar ile (nC_{23} - nC_{31}) belirlenmektedir. Denizel veya gölsel algleri nC_{15} , nC_{17} ve nC_{19} temsil etmektedir (Tissot ve Welte 1984). Kısa zincire sahip n-alkanlar (<20) ağırlıklı olarak alg ve mikroorganizmalarda tespit edilirken (Cranwell vd. 1987), orta zincire sahip olan n-alkanların (20-25) ise biyolojik öncüleri damarlı bitkiler, mikroalgler ve cyonobakteriler hesap edilmektedir (Giger ve Schaffner 1977; Matsumoto vd. 1990; Ficken vd. 2000). Uzun zincire sahip n-alkanların egemenliği epikitüküler mumsu maddeden oluşmuş yüksek olan bitkilerde gözükmektedir (Eglinton ve Hamilton 1967).

Çizelge 2.3. Biyolojik girdi ve depolanma ortamı olarak asiklik (halkalı olmayan) biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)

BİLEŞİM	BIYOLOJİK 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, gölsel
C ₂₅ HBI, 2,6,10, 14 tetrametil-7-(3-metilpentil) pentadekan	Diatomlar	Denizel, gölsel
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

Isısal olgunluğa bağlı yorumlamalar yapılabilmesi için n-alkanlardan elde edilecek Karbon tercih indeksi (CPI) ve tek karbon numaralı alkanların çift karbon numaralı n-alkanlara baskınlığı (OEP) değeri kullanılmasıyla belirlenebilmektedir. OEP ve CPI değerleri 1'den küçük veya büyük olması olgunlaşma olmadığını göstermektedir. Değerin 1 olması olgunlaşma göstergesi olarak kabul edilmektedir. Fakat böyle bir değer bitüm/petrolün olgun olduğunu ispatlamaz. Bu değerlerin (CPI ve OEP) 1'den küçük olması çok nadir görülen bir durum olup bitüm ve petrolün karbonat ve ya aşırı tuzlu olan ortamlarda oluştuğunu ifade etmektedir (Peters vd. 2005). Bu değerlerin 1'e yaklaşması için olgunluğun artması gerekmektedir. Karasal organik maddeden oluşmuş bitümlerin değerleri (CPI ve OEP) genelde 1'den büyüktür (Waples 1985).

İsoprenoid değerleri ortam koşullarının belirlenebilmesi için yaygın şekilde kullanılmakta olup Pr/Ph oranının yüksek değerleri (Pr/Ph>1) oksik ortama, düşük değerleri ise (Pr/Ph<1) anoksik ortama işaret etmektedir (Tissot ve Welte 1984). Isısal olgunluğu düşük olan örneklerde Pr/Ph oranının paleoortam değerlendirilmesinde kullanılmaması tavsiye edilmektedir (Volkman ve Maxwell 1986). Kömürlerin Pr/Ph oranları genellikle yüksektir. Bu durum kömürlerin karasal ortamda maruz kaldığı dekarboksilasyon ve oksidasyon olaylarına bağlıdır (Didyk vd. 1978). Ayrıca Pr/Ph oranlarının yüksek olması durumunu bazı araştırmacılar kömürün depolanma ortamına bağlı olarak yüksek miktarda oksijenli depolanma şartları değil, organik madde bulunan damar şeklindeki bitki materyallerinin yüksek girdisi olduğunu söylemişler (Tenhaven vd. 1987). Kaynak kayanın türü ve litolojisi hakkında Pr/nC₁₇ ve Ph/nC₁₈ oranları vasıtasıyla bilgi edinilebilmektedir. Biyodegradasyona bağlı olarak n-alkanlar

yok olduğundan izoprenoid/n-alkan oranı yüksek değerde görünmektedir. Bazı olaylar (organik madde girdisi, biyolojik bozunma ve bazı ikincil olaylar) bu oranı etkileyebilmektedir (Tissot ve Welte 1984; Hunt 1995).

2.4.2. Steran ve terpanlar

Biyomarker değerlendirmelerinde yaygın olarak kullanılan steran ve terpanlar Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi vasıtasıyla belirlenmektedir. Biyomarkerler genelde organik madde türü ve çökelim ortamları ile ilgili bilgi edinilebilmek amacıyla bazı organizmalar ile doğrudan ilişkilidir (Noble vd. 1991). Biyomarkerler, bazı karakteristik özelliklerine karşı (ısısal olgunluk, göç ve biyolojik bozunma) dirençli olmalarından dolayı kimyasal olarak yapısındaki iskeletini koruduklarından depolanma ortamı, kaynak kaya ve paleoortam/paleoiklim belirtmek amacıyla kullanılabilir (Hökerek 2015) (Çizelge 2.4 ve 2.5).

Çizelge 2.4. Biyolojik girdi veya depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerlar (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)

BİLEŞEN	BİYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
Doymuşlar		
C ₂₅ -C ₃₄ makrosiklik alkanlar	Yeşil alg, <i>Bortyococcus</i>	Göl-Acı
C ₁₅ -C ₂₃ sikloheksil alkanlar (tek)	~Ordovisiyen, <i>G. Prisca</i>	Denizel
β –karoten	Cyanobakteri, alg	Kurak,hipersalin
Fillokladanlar	Kozalaklı ağaç	Karasal
4β-Eudesman	Yüksek bitkiler	Karasal
C ₁₉ -C ₂₀ trisiklik terpanlar	<i>Tasmanites</i> ?	Denizel, yüksek enlem
C ₂₄ tetrasiklik terpanlar	Bilinmiyor	Hipersalin
C ₂₇ -C ₂₉ steranlar	Alg ve yüksek bitkiler	Değişken
23,24-Dimetil-kolestanlar	Dinoflegellatlar?, Haptophytes	Denizel
C ₃₀ 24-n-propil-kolestan (4-desmetil)	Chrysophyte alg	Denizel
4-Metilsteran	Bazı bakteriler/dinoflegellatlar	Göl yada deniz
Pregnan, homopregnan	Bilinmiyor	Hipersalin
Diasteranlar	Alg/yüksek bitkiler	Kilce zengin kayaçlar
Dinosteranlar	Dinoflegellatlar	Denizel, Triyas yada daha Genç
25,28,30-trisnorhopan	Bakteri	Anoksik deniz, upwelling?
28,30-bisnorhopan		
C ₃₅ 17α, 21β(H)-hopan	Bakteri	İndirgen-anoksik
Norhopan (C ₂₉ hopan)	Değişken	Karbonat/evaporit
2-Metilhopan	Cyanobakteri	Kapalı havza
3β-Metilhopan	Metanotrofik bakteri	Gölsel?
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
Aromatikler		
Benzotiyofen, alkildibenzotiyofen	Bilinmiyor	Karbonat/evaporit
¹³ C-zengin, 2,3,6-trimetil yerine geçen aril isoprenoidler, İsoerenieraten	Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi	Anoksik fotik zon
Metil n-pristan ve metil i-butil Maleimides	Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi	Anoksik fotik zon
İsoerenieratane	Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi	Anoksik fotik zon
Trimetil kroman (2-metil-2-(4,8,12-trimetil-tridesil)	Fitoplankton	Tuzlu fotik zon?

Çizelge 2.5. Biyodegradasyona uğramamış denizel, karasal ve gölsel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri (Peters vd. 2005)

	Denizel	Karasal	Gölsel
Sülfür (ağırlıkça %)	Yüksek (anoksik)	Düşük	Düşük
C ₂₁ -C ₃₅ n-alkanlar	Düşük	Yüksek	Yüksek
Pristan/fitan	<2	>3	~1-3
Pristan /nC ₁₇	Düşük (<0,5)	Yüksek (>0,6)	-
4-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 işaretçisi olan steranlar yüksek bitkilerde ve alglerde daha çok miktarda olup prokaryotik olan organizmalarda çok az veya hiç olmayan sterollerden oluşmaktadır (Volkman 1988). Steroidlerin varlığı tüm organizmalarda görünmekte, fakat cyonobakterilerde (mavi/yeşil algler) ise çok iyi bir gelişim göstermektedir. Steran hidrokarbonlarına dönüşüm steroid moleküllerinin diyajenetik değişime uğramasıyla meydana gelmektedir (Waples 1985). Dört tür sterol fosil molekülü tanımlanmakta ve fotosentik organizmalarda (C₂₇-C₃₀) bulunmaktadır. Böyle bir steroller birbirinden farklı dört düzenli steran grubunu diyajenez sürecinde oluşturmaktadır. Bu dört steran molekülündeki belirli bir yere CH₂ ünitesinin eklenmesinden dolayı farklıdır ve bu sebeple ya “homologlar”, ya da “homolog serileri” nin bir üyesi olarak tanımlanmaktadır. C₂₇-C₃₀ steranlar organik madde tipine göre farklılıklar göstermekte ve en çok rastlanılanları kolestan (C₂₇), ergostan (C₂₈) ve stigmastan (C₂₉) hesap edilmektedir. Yaygın şekilde belirlenen bu steranların (C₂₇, C₂₈ ve C₂₉) birbirleriyle göreceli bollukları ortamsal yorumlamalar hakkında önemli bilgiler sunmaktadır (Peters vd. 2005). C₂₇ steranların yüksek değerleri denizel/bentik fitoplanktonlara, C₂₈ steranların yüksek değerleri alg içeren gölsel organik maddeye ve C₂₉ steranların yüksek değerleri ise karasal organik madde girdisine işaret etmektedir. C₃₀ steranlar denizel organik maddeye işaret etmekte, fakat yokluğu aksini belirtmemektedir (Huang ve Meinschen 1979; Waples ve Machihara 1991; Peters vd. 2005; Volkman 1988). Steranlar üzerinde yapılan çalışmalar m/z 217 kütle fregmantogramı vasıtasıyla belirlenen piklerle uygulanmaktadır. Çizelge 2.6’de pik tanımlamaları verilmektedir.

Çizelge 2.6. 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)
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)

M/z 217 iyon fragmentogramından elde edilen steran dağılımları kullanılarak hesaplanan çeşitli parametreler vasıtasıyla kaynak kayanın çökelim ortamı, organik fasiyes ve olgunluk düzeyi hakkında önemli bilgiler edinilebilmektedir.

Diasteran/steran oranı genel olarak kırıntılı ve karbonat kaya belirleyici olarak kullanılmakta olup yüksek değerleri kilce zengin kırıntılı kaynak kayayı gösterirken, düşük değerleri anoksik ortamdaki kil miktarı düşük olan karbonat kayanın varlığını ortaya koymaktadır. Termal olgunluğun artmasıyla düzenli steranların diasteranlara dönüşmesi gerçekleşmektedir. Özellikle biyodegradasyondan etkilenen diasteranlar steranlara göre daha duraylı olarak bilinmektedir. Ayrıca diasteran/steran oranı benzer olgunluğa sahip kaynak kayaların çökelim koşullarını korele etmek için kullanılabilir (Peters vd. 2005).

Steran/hopan değeri yüksek bitki ve alglerin bakteriyel organik maddeye oranını belirtmektedir. Bu oranın 1'den küçük olması karasal veya bakteriyel organik maddeye, 1'den büyük olması ise denizel kökenli planktonik/bentik algere sahip organik maddeye işaret etmektedir (Tissot ve Welte 1984).

20S/(20S+20R) izomerizasyonu olgunluk parametresi olarak çok hassas hesap edilmektedir. Olgunlaşmanın artmasıyla 20R konfigürasyonları 20S konfigürasyonuna

dönüşmekte ve $20S/(20S+20R)$ izomerizasyonu 0,52-0,55 aralığında dengeye ulaşmaktadır. Steran izomerizasyonunu bazı faktörler (aşınma, bozunma vb.) etkilemektedir. (Mackenzie vd. 1980; Spiro 1984; Waples ve Machihara 1991; Seifert ve Moldowan 1981-1986; Peters ve Moldowan 1993).

$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ izomerizasyonu da olgunluk parametresi olup olgunlaşmamış-olgun aralığı belirtmek için kullanılmaktadır. Biyolojik olarak var olan $\alpha\alpha$ formu olgunluğun ilerki evrelerinde kademeli şekilde $\beta\beta$ formuna dönüşmektedir (Mackenzie vd. 1980; Seifert ve Moldowan 1981; Spiro 1984; Waples 1985; Waples ve Machihara 1991). $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ izomerizasyonu olgunlaşmanın artmasıyla ~0'dan ~0,7'ye kadar yükselmektedir. Fakat 0,67-0,71 aralığında dengeye ulaşmaktadır. $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ve $20S/(20S+20R)$ oranları kullanılarak oluşturulan diyagram vasıtasıyla kaynak kaya ve petrolerde ısısal olgunlaşma belirlenebilmektedir (Seifert ve Moldowan 1986). Ayrıca bu diyagramla bir olgunlaşma parametresinin bir başka olgunlaşma parametresine karşı kullanılması da uygundur. Özellikle farklı yeraltı sıcaklıklarına sahip, kil-kataliz olan örnekleri de bazen gösterebilmektedir (Mackenzie 1983; Huang ve Zhang 1990).

Diasteran/steran oranı erken olgun-aşırı olgunlaşma başlangıcına kadar spesifik bir parametre olup kısmi olarak çökelim ortamından asılıdır. Bazı olaylar (litoloji, ısısal olgunlaşma ve kaynak kaya çökelim ortamının redoks şartları) diasteran/steran oranını etkilemektedir. Yani, diasteran/steran oranı benzer kaynak kayaların organik fasiyesinden oluşan bitüm/petrol karşılaştırılabilirdiğinde kullanılmalıdır. Asidik killerle kataliz, diasteranların öncüsü olan steranları diasteranlara dönüşümü için gereklidir (Kirk ve Shaw 1975).

Steranlar algler ve yüksek bitkilerden meydana gelirken terpanların büyük çoğunluğunun kaynak oragnizmaları bakterilerdir (Waples ve Machihara 1991). Çift bağla ve -OH gruplarıyla karakterize olan birbirinden farklı triterpanlar bakterilerde hücre zarının önemli olan bir bileşenidir (Freeman vd. 1990). Korelasyon ve çökelim ortamı hakkında yorumlamalar yapılırken terpanlardan yararlanılmaktadır. Diyajenez sürecinde terpanların genel yapısı çok az miktarda etkilenmektedir. Halka sayısına göre terpanlar bisiklik, trisiklik, tetrasiklik ve pentasiklik alt gruplarına ayrılmaktadır. Bisiklik terpanlar mikrobiyal kökenli olup ham petrol ve sedimanlarda her zaman bulunabilmektedirler. Trisikliklerin karbon atom numarası (C_{19} - C_{54}) 19'dan 54'e kadar uzanmaktadır. Kayaç ve petrol özütlerinin korelasyonu için C_{28} (11R ve 11S) ve C_{29} (12R ve 12S) trisiklikterpanlar çok sık kullanılmaktadır. Ayrıca trisiklik terpanlar karasal ortam ve organik madde belirticidir. Damarlı olan bitkilerden üretilen trisiklik diterpanlar (C_{19} - C_{20}) diterpanoid kökene sahiptirler. Hopanlardan bozunma ve olgunlaşmasına göre daha dirençli olarak seçilen tetrasiklik terpanların karbon atomu C_{24} - C_{27} olarak bilinmekte ve bozunmuş hopan gibi görülmektedirler. Pentasiklikler 2 gruba (hopanoid ve nohopanoid) ayrılmış olup hopanoidleri, hopanları ve moretanları içermektedirler. Pentasiklik triterpanlar içinde en yaygın olarak hopanlar gözükmemektedir. Hopanlar naftenik yapıya sahip olarak, dört adet altı üyeli zincirden ve bir adet beş üyeli zincirden oluşmuş ve karbon atomları genel olarak C_{27} - C_{35} arasında değişen pentasiklik terpanlardır (Peters vd. 2005). Terpanlar üzerinde yapılan çalışmalar m/z 191 kütle fregmantogramı vasıtasıyla belirlenen piklerle uygulanmaktadır. Çizelge 2.7'de pik tanımlamaları verilmektedir.

Çizelge 2.7. 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-Trisnorhopan (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)

Biyomarker değerleri kullanılarak terpanlarla ilgili hesaplanan parametreler organik fasiyes, olgunluk ve çökelim ortamı ile ilgili önemli bilgiler vermektedir (Hökerek 2015).

C₂₉ (norhopan)/C₃₀ (H) oranı paleoortamsal yorumlamalarda sıkça kullanılan bir parametredir. Bu oranın 1'den küçük değerleri kırıntılı kaynak kayaya, 1'den büyük

değerleri ise anoksik şartlarda marn ve karbonat kaynak kayaların varlığını ortaya koymaktadır (Riva vd. 1989; Waples ve Machihara 1991; Peters vd. 2005).

C₃₁-C₃₅ Homohopan dağılımları paleoortam yorumlamalarında yaygın şekilde kullanılmakta ve örnekten örneğe yüksek derecede değişim göstermektedir. Özellikle yüksek değerlerdeki C₃₅ homohopanların varlığı karbonat ve evaporitlerle ilgili olduğu bilinmektedir (Connan vd. 1986). Genel olarak homohopan dağılımlarındaki (C₃₁-C₃₅) düzenli bir azalış kırıntılı fasiyesin varlığını ortaya koymaktadır. Karbonatlılık belirleyicisi olan C₃₅/C₃₄ oranının yüksek değerleri litolojiden ziyade çökelim döneminde yüksek indirgen ortam şartları ile ilgili olduğu bilinmektedir (Peters ve Moldowan 1991). C₃₅/C₃₁-C₃₅ homohopan indeksinin yüksek değerlerde belirlenmesi güçlü indirgeyici koşullara işaret etmektedir. Özellikle bu indeks düşük değerlere sahip olan örneklerde (eğer C₃₁ ve C₃₂ homohopanların egemenliği söz konusu ise) suboksik ortamın varlığını ortaya koymaktadır (Hunt 1995).

Gameseran indeksi deniz sedimanları veya tuzluluk oranı yüksek göller için karakteristiktir ve depolanma ortamı hakkında önemli bilgiler vermektedir (Hunt 1995; Waples ve Machihara 1991; Peters ve Moldowan 1993). Gameseran değerinin yüksek oluşu çökelim sürecinde yüksek indirgeyici ve hipersalin özelliği göstermekte, fakat olmayışı da aksini belirtmemektedir. En çok kullanılan Gameseran indeks hesaplanma yöntemi Gameseran/17 α -hopan oranıdır. Ayrıca Gameseran indeksi Gamaseran/C₃₁ 22R hopan ve 10x Gamaseran/(Gamaseran+Hopan) şeklinde de hesaplanabilmektedir (Peters vd. 2005).

Ts(C₂₇18 α (H)-22,29,30Trisnorneohopan)/Tm(C₂₇17 α (H)-22,29,30Trisnorhopan) oranı termal olgunluktan ve diyajenetik koşullardan etkilenmektedir. Ts/Tm oranı ortamsal yorumlamalarda doğru sonuçlar vermeyebilir. Çünkü bu oran ile litoloji arasında olan ilişkinin tam olarak belirlenememesi ile anoksik sedimentlerde oksik olanlara göre daha düşük olmasına bağlı olarak düşünülmektedir (Moldowan vd. 1986).

Oleananlar karasal kaynaklı olup, başlıca otsu bitkilerden (yüksek bitki angiospermiler) türedikleri düşünülmektedir (Peters ve Moldowan 1991). Özellikle Kretase ve daha genç yaşa sahip kaynak kayalarda bulunmaktadır (Ekweozor ve Udo 1988; Riva vd. 1988). Oleanan indeksi Oleanan/C₃₀ (H) olarak hesaplanmaktadır. Oleanan indeksi yaş belirlenmesi yerine karasal organik madde girdisi hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu indeksin yüksek değerleri (>30) ortamda güçlü bir karasal organik madde girdisine işaret ederken, düşük değerleri (<10) önemsiz hesap edilen karasal girdiyi belirtmektedir (Hunt 1995).

22S/(22S+22R) Homohopan izomerizasyon oranı olgunlaşmamış ve erken olgun oluşumlar için kullanılmaktadır. C₃₁-C₃₅ 17 α -hopanların C₂₂ pozisyonundaki izomerizasyonu petrol ve bitümün ısısal olgunlaşma belirteci olarak R steranlarda C₂₀ izomerizasyonu gibi birçok biyomarker reaksiyonlarından daha önce oluşur (Ensminger vd. 1977). Biyolojik olarak termal stres altında olan hopanlar kademeli olarak 22R ve 22S diastereomerlerin karışımına dönüşmekte olan 22R konfigürasyonuna sahiptirler (Waples ve Machihara 1991; Hunt 1995). Olgunluğun artmasıyla 22S/(22S+22R) homohopan oranı 0'dan 0,6'ya kadar yükseliş göstermekte ve 0,57-0,62 aralığında dengeye ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan 1980). 22S/(22S+22R) homohopan oranı 0,50-0,54 aralığında değişimi nadiren petrol oluşum penceresine girerken, 0,57-0,62

arasında belirlenen değerleri ise petrol oluşum penceresini belirtmektedir. Bu oran çok az termal strese uğramış bazı petrolerde 0,50'nin altında değerlerde belirlenmektedir. Litoloji gibi bazı etmenler bu oranı etkileyebilmektedir (Moldowan vd. 1992).

Moretan/hopan oranı olgunlaşmamış-erken olgun seviyelerinde petrol oluşumları için tipik hesap edilmektedir. 17α , 21β (H)-hopanlar, 17β , 21α (H)-moretanlara göre daha duraylı olmasıyla bilinmektedir. Moretan/hopan oranı ısısal olgunluk arttıkça azalır sergilemektedir. $\beta\beta$ -hopanlar, $\beta\alpha$ -moretanlara ve $\alpha\beta$ -hopanlara dönüşüm göstermektedir (Seifert ve Moldowan 1980). $\beta\alpha$ -moretan/ $\alpha\beta$ -(H) oranı termal olgunlukla ilgili olarak olgunlaşmamış bitümlerde yaklaşık 0,8'den, olgunlaşmış kaynak kaya ve petrolerde ise $<0,15$ 'e kadar azalma göstermektedir (Mackenzie vd. 1980; Seifert ve Moldowan 1980). Araştırmacılar C_{29} ve C_{30} homologlarını bu oranın hesaplanması için uygun görmüşlerdir. Kaynak kaya girdisi ve çökelim ortamına bağlı olarak moretan/hopan oranı kısmen değişim göstermektedir (Mackenzie vd. 1980).

$Tm/(Tm+Ts)$ oranı olgunlaşmamış-aşırı olgun seviyesinde kullanılabilen ve C_{27} hopanlarında göreceli duraylılığını baz alan, fakat kaynağa kuvvetli şekilde bağlı olmasıyla bilinen olgunluk parametrelerindendir. Ts (C_{27} 18α (H)-22,29,30-Trisnorhopan) ısısal olgunluğa karşı Tm 'den (C_{27} 17α (H)-22,29,30-Trisnorhopan) daha az duraylıdır (Seifert ve Moldowan 1978). Özellikle Tm 'den Ts 'e dönüşümünün olup olmadığı bilinmemektedir. Ayrıca zaman zaman Tm/Ts olarak bilinen $Tm/(Tm+Ts)$ oranı kaynak ile olgunlaşmaya bağlılık gösterebilmektedir (Moldowan vd. 1986). Bu oran gerçekleşebilecek bazı reaksiyonlara (kil-kataliz) karşı hassasiyet gösterebilmektedir. Birçok hipersalin kaynağa sahip bitümenlerin $Tm/(Tm+Ts)$ oranı yüksek değerler sunmaktadır (Fan Pu vd. 1988; Rullkötter ve Marzi 1988).

$C_{29}Ts/(C_{29}Ts+C_{29}H)$ oranı olgunlaşma parametresi olup, fakat spesifik bir aralıkta belirlenebilmemektedir. Bu oranı $Tm/(Tm+Ts)$ oranının termal olgunlaşmanın etkisiyle karşılaştırılabilir fakat aralarında çok az fark bulunmaktadır (Hughes vd. 1985; Cornford vd. 1988; Riediger vd. 1990; Hökerek 2015).

Biyomarker değerlerinden hesaplanan olgunluk parametreleri bazı faktörlerden (litofasiyes ve organik fasiyes) etkilendiği için diğer olgunluk parametreleri (vitrit/hüminit yansıması (Ro), T_{max}) ile desteklenmeli ve dikkatlice değerlendirilmelidir (Hökerek 2015).

2.4.3. Monoaromatik ve triaromatik steroidler

Aromatik hidrokarbonlar halkalarının sayılarına göre sınıflara ayrılmıştır. İki ve daha çok halkalı hidrokarbonlar aromatik hidrokarbonlar olarak adlandırılmaktadır. Genellikle en çok görülen türleri fenantren ve türevleri, tiofenler (kükürtlü ve benzo), kolestanlar, ergostanlar ve stigmastanlardır. Monoaromatik ve triaromatik steroidler aromatik ve doymuş hidrokarbon bileşikleridir. Aromatik hidrokarbonlar termal olgunluk, organik madde kaynağı ve depolanma ortamı hakkında önemli bilgiler vermektedir (Radke vd. 1982; Alexandr vd. 1985; Hughes vd. 1995). Özellikle monoaromatik ve triaromatik steroidler n-alkanlara göre biyodegradasyondan çok az etkilenmektedir (Volkman vd. 1983). Monoaromatik ve triaromatik steroidlerle yapılan çalışmalar sırasıyla m/z 253 ve m/z 231 kütle fregmantogramı üzerinde belirlenen

piklerle gerçekleştirilmektedir. MA steroidler Çizelge 2.8’de, TA steroidler ise çizelge 2.9’da pik tanımlamaları gösterilmiştir.

Çizelge 2.8. m/z 253 iyon fragmentogramı tanımlaması (MA steroid)

PİK	BİLEŞEN
1	C ₂₁
2	C ₂₂
3	C ₂₃
4	C ₂₇ 20S 5β
5	C ₂₇ 20S 5β DİA-MA
6	C ₂₇ 20R 5β + C ₂₇ 20R 5β DİA-MA
7	C ₂₇ 20S 5α
8	C ₂₈ 20S 5β + C ₂₈ 20S 5β DİA-MA
9	C ₂₇ 20R 5α
10	C ₂₈ 20S 5α
11	C ₂₈ 20R 5β + C ₂₈ 20R 5β DİA-MA
12	C ₂₉ 20S 5β + C ₂₉ 20S 5β DİA-MA
13	C ₂₉ 20S 5α
14	C ₂₈ 20R 5α
15	C ₂₉ 20R 5β + C ₂₉ 20R 5β DİA-MA
16	C ₂₉ 20R 5α

Çizelge 2.9. m/z 231 iyon fragmentogramı tanımlaması (TA steroid)

PİK	BİLEŞEN
1	C ₂₀ Pregnan
2	C ₂₁ Metil-Pregnan
3	C ₂₂ Epimerleri
4	C ₂₆ 20S
5	C ₂₆ 20R + C ₂₇ 20S
6	C ₂₈ 20S
7	C ₂₇ 20R
8	C ₂₈ 20R
9	C ₂₉ 20S Epimerleri
10	C ₂₉ 20R

Organik madde kaynağı, depolanma ortamı ve olgunluğunu belirleyebilmek için aromatik hidrokarbonlardan elde edilen parametreler aşağıda verilmiştir:

M/z 253 kromatogramından hesaplanan C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ monoaromatik steroidlerin % değerleri organik maddenin kaynağı hakkında önemli bilgiler vermektedir. C₂₇ steroidlerin egemenliği denizel fitoplanktonları, C₂₈ steroidlerin göreceli bollukları gölsel algleri ve C₂₉ steroidlerin egemenliği ise çok yoğun bir karasal beslenimi belirtmektedir (Peters ve Moldowan 1993; Peters vd. 2005).

Termal olgunluğun artmasıyla C₂₁ ve C₂₂ MA (I) steranlar, C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ MA (II) steranlara göre artış göstermektedir (Hunt 1996). MA steroidler vasıtasıyla

hesaplanan MA(I)/MA(I+II) oranı olgunluk parametresi olarak kullanılmakta ve erken olgun % 10'luk, petrol zirvesini % 60'luk ve geç olgunluk seviyesi ise % 100'lük oranı temsil etmektedir. Geç olgun evre sonunda bu oranın % 100'lük bir değeri dengeye ulaştığını belirtmektedir. MA(I)/MA(I+II) oranının düşük değerleri olgunlaşmamış organik maddenin varlığını ortaya koymaktadır (Peters vd. 2005).

Dia/(Dia+Reg)MA steroid oranı olgunluk değerlendirmelerinde yaygın kullanılmakta ve ısısal olgunluğun artmasıyla yükselmektedir (Peters ve Moldowan 1993; Mackenzie vd. 1981; Moldowan ve Fago 1986).

Artan termal olgunluğa bağlı olarak kısa zincirli TA(I) değerini yansıtan C₂₀ ve C₂₁ triaromatik steranlar, uzun zincirli TA(II) değerini yansıtan C₂₆, C₂₇ ve C₂₈ triaromatik steranlara dönüşmektedir. TA steroidlerden elde edilen verilerle hesaplanan TA(I)/TA(I+II) oranı kaynak kayanın olgunluğu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Bu oran % 0 ile % 100 arasında değişmekte ve % 100'lük bir değerde dengeye ulaşmaktadır. TA(I)/TA(I+II) oranının düşük değerlerde belirlenmesi kaynak kayanın olgunlaşmamış olduğuna işaret etmektedir (Peters vd. 2005).

C₂₀/(C₂₀+C₂₈)TA steroid oranı bir diğer olgunluk parametresi olarak kullanılabilmekte ve artan olgunluğa bağlı olarak değişim göstermektedir (Peters ve Moldowan 1993).

Petrol ve bir çok kaynak kayada olgunluğun artmasıyla MA steranlar TA steranlara dönüşümü gerçekleşmektedir. TA steranlar ve MA steranlardan elde edilen verilerle C₂₈(TA)/C₂₉(MA)+C₂₈(TA) parametresi olgunluk düzeyini belirlemek için yaygın kullanılmaktadır. Erken ve geç olgunluk seviyelerini % 0'dan % 100'e yükselerek belirtmektedir. % 100'lük bir değerde dengeye ulaşarak kaynak kayanın olgunluğunu göstermektedir (Peters ve Moldowan 1993; Hunt 1995; Peters vd. 2005).

2.4.4. Fenantrenler ve dibenzotiyofenler

Fenantren (P) ve alkil-fenantrenler (1-MP, 2-MP, 3-MP, 9-MP) petrol ve kaynak kayalardaki en önemli aromatik hidrokarbonlardandır. Bileşimleri ve dağılımları organik madde, çökelim fasiyesi ve termal olgunluğa bağlıdır (Szczërba ve Rospondek 2010). Fenantrenlerle yapılan çalışmalar m/z 178+192 kütle fregmantogramı üzerinde belirlenen piklerle gerçekleştirilmektedir. Pik tanımlamaları Çizelge 2.10'da görülmektedir.

Çizelge 2.10. m/z 178+192 iyon fragmentogramı fenantren pik tanımlaması

PİK	BİLEŞEN
1	P – Fenantren
2	1MP – 1-Metil-Fenantren
3	2MP – 2-Metil-Fenantren
4	3MP – 3-Metil-Fenantren
5	9MP – 9-Metil-Fenantren

Metilfenantren indeksleri (MPI-1 ve MPI-2), aromatik hidrokarbonlara dayalı olarak en yaygın kullanılan olgunluk parametrelerinden biridir (Radke vd. 1983; Radke 1987). Bazı araştırmacılar MPI-1'in farklı organik maddeler veya kerojen türleriyle ilişkili olabilecek derinlik artımıyla değişmediğini belirtmişlerdir (Li ve Lin 2005). MPI-1 indeksi vitrinit yansıması (Ro) ile iyi bir korelasyon sergilemektedir (Radke ve Welte 1983). MPI-2 değerinin >2 olması yüksek olgunluğa, 0,8-1,0 aralığında olması orta olgunluğa ve $<0,8$ olması ise düşük olgunluğa sahip organik maddeye işaret etmektedir. MPI-1 ve MPI-2 indeksleri, 1-MP, 2-MP, 3-MP, 9-MP ve P bağlı konsantrasyonlarına göre hesaplanmıştır (Angelin vd. 1983; Radke 1987; Ivanov ve Golovko 1992).

1-MP/9-MP oranının 1'den büyük olması karasal organik maddenin varlığını ortaya koymaktadır (Budzinski vd. 1995).

Dibenzotiyofenlerle yapılan çalışmalar m/z 184+198 kütle fregmantogramı üzerinde belirlenen piklerle gerçekleştirilmektedir. Pik tanımlamaları Çizelge 2.11'de verilmektedir.

Çizelge 2.11. m/z 184+198 iyon fragmentogramı dibenzotiyofen pik tanımlaması

PİK	BİLEŞEN
1	DBT – Dibenzotiyofen
2	1MDBT – 1- Metil-Dibenzotiyofen
3	2MDBT – 2- Metil-Dibenzotiyofen
4	4MDBT – 4- Metil-Dibenzotiyofen

Dibenzotiyofen (DBT) ve metil-dibenzotiyofenler (1-MDBT, 2-MDBT ve 4-MDBT) genellikle çökelme fasiyesini ve termal olgunluğu belirlemek için kullanılan başlıca sülfür içeren organik bileşiklerdir. Olgunluğa bağlı olarak artan 4-MDBT/1-MDBT (MDR) oranı yaygın bir olgunluk parametresidir, fakat organik fasiyesten etkilenmektedir (Radke vd. 1986). Ayrıca MDR oranı vitrinit yansıma (Ro) değeri ve kaynak kayanın Tmax değeri ile iyi bir korelasyon göstermektedir (Radke 1988). Bazen olgunlaşmamış kaynak kayalarda termal stresin etkisiyle yüksek MDR değerleri gözlemlenmektedir (Akaegbobi vd. 2000).

DBT/P (dibenzotiyofen/fenantren) oranı kaynak kayanın çökelim ortamı hakkında bilgi vermektedir. Kömürlerde genellikle DBT/P oranı 0,06-0,2 arasında değişmektedir (Requejo 1994). DBT/P <1 ve Pr/Ph >3 değerleri disoksik veya oksik koşulları gösterir (Hughes vd. 1995).

2.5. Kömür Petrografisi

2.5.1. Kömürün organik bileşenleri

Organik bileşenler, kömürlerin kömürleşme derecesi ile çeşidini farklı kullanım alanlarındaki değerini belirtmek için kullanılmaktadır. Bitki parçacıkları fizikokimyasal değişimlere maruz kalarak kömürlerin maseral olarak adlandırılan çok küçük organik bileşiklerini oluştururlar (Toprak 1996). Maseral kelimesi maserasyon ve mineral

kelimelerinden oluşmaktadır ve maserasyon ‘bitkisel doku’ anlamını ifade etmektedir. Kayaçları oluşturan mineraller gibi maseraller de kömürleri oluşturmaktadır. Maseraller birbirinden farklı kökene sahip bitkilerin kömürleşmiş halleri olduklarından dolayı morfolojik olarak farklı yapı ve fizikokimyasal özellikleriyle ilgili gruplandırılmışlar. Kömürlerin petrografik incelemeleriyle elde edilen maseral grupları kömürlerin yansıma değeri, oluşum evresindeki şartları, organik madde kaynağı ve depolanma ortamı hakkında önemli bilgiler vermektedir (Diessel 1986). Sonlarına “init” sözcüğü alıp, mikroskobik olarak şekillerine bakılarak ve ışığı yansıtımalarına göre belirlenirler. Maseraller 3 ana gruba ayrılmaktadır (Buzkan 1985).

1. Hüminit (Vitrinit)

2. Liptinit

3. İnertinit

Hüminit grubu maseralleri bitkilerin kök, gövde ve yapraklarını oluşturan selüloz, tanin ve lignin bileşimli parankima, odun dokuları ve hücre içeriklerinden türemişlerdir. Bozunma evresine ve kömürleşme derecesine bağlı olarak bu grup maserallerde hücre yapıları korunabilir ve değişik derecelerde gözlemlenmektedir. Hüminit grubu maseralleri diğer iki gruba (liptinit ve inertinit) kıyasla karbon içeriği düşük, oksijen miktarı ise yüksek olmasıyla bilinmektedir. Bu grup maserallerin yansıyan ışıktaki renkleri orta koyu gridir. Hüminit maseralleri bataklık ortamlarda linyoselüloz maddesinin anaerobik şartlarda korunması nedeniyle kömür damarlarında meydana gelmektedir. Ayrıca hüminitler Tersiyer yaşlı kömürlerde yaygın olarak (% 90) bulunmaktadır (Sykorova vd. 2005). Hüminitler grubu ile ilgili maseraller Çizelge 2.12’de verilmiştir.

Çizelge 2.12. Hüminit grubu maseralleri (Sykorova vd. 2005).

Maseral Grubu	Maseral Alt Grubu	Maseral
Hüminit	Telohüminit	Tekstinit
		Ülminit
	Detrohüminit	Atrinit
		Densinit
	Jelohüminit	Korpohüminit
		Gelinit

Liptinit grubunda yer alan maseraller spor, polen, kütin, süberin, mum, alg, reçine hayvansal ve bitkilerden oluşmaktadır. Bu grup maseraller koyu griden siyaha kadar değişebilen renklere sahiptir. Liptinitler diğer grup maserallerden kendine özgü karakteristik morfolojisi ve flüoresans özelliklerine göre seçilebilmektedir. Özellikle liptinit maserallerinin güçlü flüoresans özelliği yeşilimsi sarı ve sarı renklerde meydana gelmektedir (Scott 2002). Liptinit grubu maseralleri Çizelge 2.13’de verilmiştir.

İnertinit grubu maserallerinin kökeni ile ilgili tartışmalar devam etmekte olup, ancak başlangıç maddesi olarak hücre duvarlarında bulunan linyin ve selüloz olduğu bilinmektedir. Semifüzinit, inertodetrinit ve füzinit maseralleri bazı etmenler tarafından (yangın, sıcaklık, taşınma vb.) kontrol edilmektedir (Scott ve Glasspool 2007). İnertinit

maseralleri yansıyan ışıktaki gri, grimsi, beyaz-sarımsı beyaz renkler arasında değişim göstermektedir. Bu grup maserallerin flüoresans özelliğine sahip değil, fakat mavi ve mor-yeşil uygulandığında düşük yansıtma derecesine sahip inertinitler flüoresans özelliği gösterebilmektedir. İnertinit maserallerinin diğer maseral gruplarından farkı yüksek karbon içeriği ve düşük oksijen-hidrojen içeriklerine sahip olmalarıdır (Van Krevelen 1993). İnertinit grubu maseralleri Çizelge 2.14’de verilmiştir.

Çizelge 2.13. Liptinit grubu maseralleri (Pickel vd. 2017)

Maseral Grubu	Maseral
Liptinit	Kütinit
	Suberinit
	Sporinit
	Rezinit
	Eksudatinit
	Klorofilinit
	Aljinit
	Liptodetrinit
	Bitüminit

Çizelge 2.14. İnertinit grubu maseralleri (ICCP 2001)

Maseral Grubu	Açıklama	Maseral
İnertinit	Bitki hücre dokusu gösteren maseraller	Füzinit
		Semifüzinit
		Funginit
	Bitki hücre dokusunu kaybeden maseraller	Sekretinit
		Makrinit
		Mikrinit
	Parçalanmış (kırıntılı) İnertinit maseralleri	İnertodetrinit

2.5.2. Vitrinit/Hüminit (Ro) yansıması

Kaynak kaya çalışmalarında organik madde olgunluğu farklı analizler vasıtasıyla belirlenebilmektedir. Linyitlerde yansıma ölçümleri genel olarak hüminit maseral grubunda bulunan Eu-ülminit maserallerinde uygulanmaktadır. Ayrıca Eu-ülminit maseralinin az olması durumunda ise tekstoülminit maseralleri üzerinde ölçüm yapılabilmektedir. Bu analizlerden güvenilir ve en yaygın olanlardan birisi hüminit yansıma değeridir. Hüminitler bitkilerin gövde kısımlarında meydana gelen ve kömür içerisinde önemli maseral gruplarından birini oluşturmaktadırlar. Hüminit yansıması ölçümü, hüminit grubu içeren maserallerin gömülme sebebiyle artışına bağlı ve artma oranlarında ışığı yansıtma özelliği ile belirlenebilmektedir. Tissot ve Welte (1979) tarafından hüminit yansıması değerlerine göre olgunlaşma değişimi aşağıdaki gibidir:

1. % 0-0,5 arasında yansıma değerine sahip olan kayalar; diyajenez aşamasında (olgunlaşmamış),
2. % 0,5-2 arasında yansıma değerine sahip olan kayalar; katajenez aşamasında (olgun),
3. % 2-4 arasında yansıma değerine sahip olan kayalar; metajenez aşamasında (gaz üretmiş).

2.5.3. Kömürün C, H, O, N ve S bileşenleri

Kömürün esas bileşenleri karbon (% 70-95) ve hidrojen (% 2-6), az miktarda ise azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) oluşturmaktadır. Kömürde bulunan karbon (C) ve hidrojenin (H) büyük bir miktarı organik yapıda, bir kısmı ise inorganik yapıda bulunur. Karbon mineral karbonatlarda, hidrojen ise kömürdeki nemin içerisinde bulunmaktadır (Speight 2005).

Azot (N) genellikle kömürde organik bileşiklere bağlı olarak gözükmektedir. Fakat bu bileşikler hakkında az bilgi mevcut olup, kararlı ve halka yapılarında oldukları düşünülmektedir. Kömürde bulunan azotun bir kısmı koklaşma sürecinde amonyum bileşimlerine dönüşebilmektedir. Özellikle yüksek azot miktarı kömürlerde istenmeyen parametredir. Çünkü kömürün yanması sürecinde oksit oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Kömürdeki azotun kaynağının bitkisel/hayvansal olduğu düşünülmektedir (Speight 2005).

Kükürt (S) kömürde üç farklı şekilde oluşmaktadır. Organik kükürt olarak kömürün organik yapısında, piritik kükürt olarak bazı sulfat minerallerinin (FeS_2 , markazit ve pirit) bünyesinde, sülfat kükürt olarak ise sülfat minerallerinin (Na_2SO_4 , CaSO_4 vb.) bünyesinde oluşmaktadır. Kömürlerdeki kükürdün yüksek miktarını pirit ve organik kükürtler, çok az kısmını ise (%0,1'den az) sülfat kükürdü oluşturmaktadır (Speight 2005).

Kömürlerin organik ve inorganik yapısında oksijen bulunmaktadır. Organik yapıdaki oksijen hidroksil (OH), metoksil ($-\text{OCH}_3$), karbonil ($=\text{C}=\text{O}$) ve karboksil (CO_2H) gruplarında bulunmaktadır. Düşük dereceli ve kahverengi kömürlerde organik yapıdaki oksijen miktarı yaklaşık %1, yüksek dereceye sahip kömürlerde ise ölçülebilir bir değere sahiptir. Oksijen kömürün inorganik yapısında nem, sülfatlar, karbonatlar, silikatlar ve oksitlerin çeşitli formlarında bulunmaktadır. Kömürdeki oksijen miktarının pratik hesaplanma yöntemi olarak kül, karbon, hidrojen, azot ve kükürt değerlerinin toplamından oksijenin çıkarılması kullanılabilir (Speight 2005).

2.6. Kaynak Taraması

Konyanın K-KB ve Ilgın çevresinde birçok jeolojik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların bazıları aşağıda verilmiştir;

Wiesner (1968), bölgede bulunan metamorfik ve magmatik kayaçları ilk çalışan araştırmacılardandır. Söz konusu çalışmada metamorfik kayaçların Siluriyen-Permiyen yaş aralığında oluştuğuna saptanmış ve magmatik kayaçların ise Alpin Orojenizi ile yakından ilgili olduğunu belirtmiştir.

Doğan (1975), çalışma alanının güney kısmındaki kayaçların Siluriyen-Karbonifer yaş aralığında oluştuğunu ortaya koymuştur.

Özgül (1976), Orta Toroslarla ilgili çalışmada Ilgın (Konya) bölgesini Bolkardağı birliğine dahil etmiştir.

Bektimuroğlu (1978), bölgedeki kömürlerin taban kısımlarında bulunan killerin seramik endüstrisinde kullanımı ile ilgili çalışmalar gerçekleştirmiştir.

Şengör ve Yılmaz (1983), Ilgın (Konya) ve yakın çevresini içeren metamorfik kuşağı Paleozoyik-Mesozoyik (Anatolit/Torid platformu) otokton/paraotokton kayaçların dahilinde olduğunu ortaya koymuşlardır.

Okay (1984), Afyon-Bolkardağ kuşağındaki kayaçların taban kısmında metaklastik kayaçlar, bunların üstünde kısmen Karbonifer-Permien yaşlı koyu-gri rekristalize kireçtaşı geldiğini ve en bunun üzerinde ise Triyas klastiklerinin olduğunu söylemiştir.

Şengör vd. (1985), Bitlis-Zagros Kenet kuşağındaki (Orta/Geç Miyosen zamanında) Arabistan ve Avrasya levhalarının çarpışması sonucunda Geç Miyosen'den başlayarak Anadolu'nun iç kısımlarında yanal atımın aktif olduğu ova rejiminin oluştuğunu ifade etmişlerdir.

Umut vd. (1987), Konyaya bağlı Tuzlukçu, Ilgın, Doğanhisar ve Doğanbey yörelerinin jeoloji haritası ile bu yörelerin stratigrafisini çalışmışlardır.

Özcan vd. (1988), İç Anadolu'da yaptıkları geniş çaplı incelemelerinde çalışma alanını Hersiniyen temeli Kütahya Bolkardağı Kuşağı olarak isimlendirmişlerdir. Bölgede yer alan kayaçların bir yay ardı havza olarak gelişim süreçlerini Geç-Paleozoyik'te tamamladıklarını vurgulamışlardır.

Umut vd. (1990), Kütahyanın güney kısımlarından Konyanın kuzeyine kadar olan ve Ilgın ilçesinide içeren geniş ölçekli çalışmasında Karbonifer yaşlı kırıntıların olduğunu ve çalışılan alanın alt biriminin yaş aralığının Siluriyen-Devoniyen rekristalize kireçtaşlarından oluştuğunu saptanmışlardır.

Çağlar ve Ayhan (1991), çalışma alanının kuzey kısımlarında bulunan Haremiköy linyit yataklarında linyitlerin faylar vasıtasıyla kesilen blok tarafında Kurugöl Kuvarterner alüvyonlarının alt kısımda kaldığını söylemişlerdir.

Eren (1993), Kadınhanı, Ilgın, Sarayönü ve Derbent ilçelerinin sınırları dahilinde bulunan arazinin jeolojik gelişim sürecini incelemiş ve kayaç gruplarını otokton, paraotokton ve allohton olarak ayırt etmiştir. Ayrıca birimleri teknostratigrafik olarak da sınıflandırmıştır.

Çelik ve Temel (1993), Ilgın (Konya) kömürlerinin tabanında bulunan kil mineralleri ile ilgili çalışmalarında linyit seviyesine bağlı olan killerin kökensel ve ortamsal yorumlanmalarında kömür oluşumu sırasında ortamın bazen tatlı su, bazende acı su ortam özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir. Ortamın bazen asidik, bazen de bazik olduğunu ifade etmişlerdir.

Eren (1996), Konyanın kuzey batısında yer alan Bozdağlar masifinin tektonostratigrafik ve yapısal özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmış ve ilk defa mezoskopik tektonik analizlere bağlı olarak alanın yapısal özelliklerini ortaya koymuştur.

Karayığit vd. (1999), çalışma alanının kuzeyinde bulunan Miyosen yaşlı linyitler hakkında inceleme yapmışlardır. İlgin linyitlerinin fosil içeriğine göre Orta Miyosen yaşlı olduğunu ve oluşum ortamının ise göl kenarında bulunan bataklık ortam şartlarında ve yarı tropikal iklim koşullarında geliştiğini belirtmişlerdir.

Eren vd. (2004), Konya civarında metamorfik kayaların Silüryenden Kretaseye kadarki zaman aralığında yüzeylendiğini ortaya koymuşlardır. Araştırmacılara göre bölgedeki Paleozoyik birimler Triyas-Kretase metasedimanları vasıtasıyla uyumsuz olarak örtülmüşlerdir.

İnaner (2005), Çavuşçu bölgesindeki çökelmiş Miyosen yaşlı linyitlerin depolanması süreçleri ve onlardan yararlanma ihtimalleri üzerine geniş ölçekte çalışmalar yapmış ve termik santrallerde depolanması için yeteri kadar kömürün olduğunu vurgulamıştır.

Hüseyinca ve Eren (2006), Ilgın (Konya) ilçesinin K-KB alanlarının jeolojisi ile tektoniğini incelemişlerdir. Bölgedeki Mezozoyik ve Paleozoyik yaşlı birimlerinin Alpin hareketlenmelerle çok evreli deformasyon geçirdiğini ve değişime uğrayarak yapraklanma kazandığını, böyle bir deformasyonların etkisiyle Mezozoyik ve Paleozoyik yaşlı birimlerin en az üç evreden ibaret kıvrımlanma geçirdiklerini belirtmişlerdir. Neotektonik dönemde hem kuzey-güney gidişli, hem de doğu batı gidişli olmakla iki normal fay sisteminin geliştiğini ifade etmişlerdir. Böyle bir fay sistemlerinin gelişmesi bölgede farklı gidişli graben ve horst yapılarını oluşturmuş ve bu normal iki fay sisteminin bir birini kestiğine işaret etmişlerdir.

Şengüler ve Saraç (2006), Ilgın yöresinde bulunan linyit damarlarının jeokronolojik, stratigrafik ve petrografik özellikleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. İnceleme alanına ait numunelerin vitrinit yansıma ölçümlerini baz alarak ASTM sınıflanmasına göre linyit, DIN sınıflanmasına göre ise kahverengi kömür olduğunu vurgulamışlardır. Ayrıca petrografik analiz sonuçlarına göre GI ve TPI değerlerini hesaplayıp GI-TPI diyagramına uygulamışlar ve havzada bulunan linyitlerin limnik ortam koşulları altında çökelindiğini söylemişlerdir.

Özdamar vd. (2010), Ilgın ilçesinde bulunan metavolkanik ve metasedimanter kayaların jeolojik ve jeokimyasal özellikleri incelemişlerdir.

Altunsoy vd. (2015), Ilgın (Konya) Dursunlu Formasyonunda bulunan kömür birimlerinin ana ve iz element içeriklerini karakterize etmek amacıyla çalışmalar yapmışlardır. Kömürlerin bulunduğu linyit tabakalarının 100-300 m arasında değiştiğini söylemişlerdir. Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonun kumtaşı, silttaşı, marn, çamurtaşı ve kömür ile karakterize olduğunu belirtmişlerdir.

Çetinkaya (2015), Ilgın (Konya) Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonunun kömürlü birimleri üzerinde organik fasiyes çalışmaları yapmışlardır. Araştırmacılar elde ettikleri kömürlü birimleri olgunlaşmamış safhada, alg ve amorf kökene sahip ve kömür birimlerinin C, CD ve D tip organik fasiyes olduğuna işaret etmişlerdir.

Kuşçu ve Yıldırımlar (2016), Ilgın (Konya) kömür birimlerinin Neojen yaşlı istifin dahilinde bulunan muhtelif kil ve linyit katmanındaki alt killerin minerolojisi ve

jeokimyasına bağlı olan çalışmalar yapmışlardır. Bölgede bulunan killerin Pliyosen ve Neojen yaşlı birimlerde yer almakta olduğunu vurgulamışlardır.



3. MATERYAL VE METOT

İlgın (Konya) Dursunlu Formasyonu kömür birimlerinin organik jeokimyasal ve petrografik özelliklerini konu alarak yapılan tez çalışması kapsamındaki incelemeler arazi ve laboratuvar çalışmaları olarak iki aşamadan oluşmuştur.

3.1. Arazi Çalışmaları

Çalışma sahasının jeolojisi hakkında bilgi edinmek amacıyla ilk olarak kapsamlı bir literatür taraması gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalar değerlendirilmiş ve bölgenin jeolojisi gözden geçirilmiştir. Mevcut olan jeoloji haritası arazide denetlenerek birimlere ait gözlemler yapılmıştır. Bu çalışmada MTA tarafından açılmış olan İlgın (Konya) havzasındaki kömürlü birimlere ait sondajlardan yararlanılmıştır. Sondajlardan alınan karot örnekleri artan derinliklerde ve belirli aralıklardan alınmıştır.

Mevcut çalışma alanında Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonu'nda yer alan kömürlü birimlerden kumtaşı, silttaşı, kiltası, marn, çamurtaşı ve yer yer linyit olmak üzere havzayı temsil eden stratigrafik kesit (toplam 5 adet numune) alınmıştır. Çalışma sahasından elde edilen kömür birimleri numune poşetlerine konarak numaralandırılmış ve analize hazır hale getirilmiştir.

3.2. Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları kapsamında gerçekleştirilen analizler ve uygulanan yöntemler aşağıda açıklanmıştır. Çalışma kapsamında kömürlü birimlere ait numunelerde, Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Araştırma (TPAO) Grubu Laboratuvarlarında (Ankara) organik jeokimyasal analizler (TOC-Piroliz analizi, Özütleme (ekstraksiyon) analizi, Kolon Kromatografi Analizi, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri), Maden Tetkik ve Arama (MTA) Laboratuvarlarında ise organik petrografik analizler (maseral analizi, vitrinit yansıması (%Ro) analizi ve elementel analizi) yapılmıştır.

3.2.1. Jeokimyasal yöntemler

3.2.1.1. TOC ve piroliz analizi

TOC piroliz yöntemi, çalışma sahasındaki kömürlü birimlere ait numuneler üzerinde organik maddenin miktar, tip, olgunlaşması ve özellikle kömür birimlerinin kaynak kaya potansiyel durumunu belirlemek amacıyla gerçekleştirilen analiz tekniğidir. Organik maddenin miktarını belirlemek amacıyla TOC miktarından yararlanılmaktadır. TOC miktarı tek başına kaynak kaya hakkında bilgi vermeyebilir. Çünkü, sedimanter kayaların organik madde tipi ile olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için piroliz verilerinden de yararlanılır. Her zaman kaynak kaya yorumlamalarında yüksek karbon içeriği yardımcı olmayabilir. Bu sebeple diğer parametrelerinde kaynak kayanın değerlendirilmesi için kullanılması gerekmektedir.

TOC-piroliz analizi Rock-Eval VI cihazında IFP 160000 (Fransa Petrol Enstitüsü) standartına göre gerçekleştirilmiştir. Cihazın çalışma prensibine göre, 100 mg

öğütülmüş numunenin helyum atmosferinde 3 dakika boyunca ısıtıldıktan sonra her dakika 25°C artırılır ve 600°C'e kadar yükseltilir. Yaklaşık 300°C'de organik maddedeki serbest hidrokarbonlar buharlaşır. Termo-buharlaşma her 3 dakikada bir S₁ pikini verir. Isıtılma işleminin devam etmesiyle (300–600 °C) bazı bileşikler (hidrojen-oksijen içeren ve ağır ekstrakt edilebilir bileşikler) parçalanma döneminde kayaçtan dışarı atılır ve hidrokarbonların kayaç numunlerinde olan potansiyeli S₂ pikleri olarak şekillenir. 300–390 °C aralığında oksijen bileşikleri ayrışır ve S₃ değeri kaydedilir. S₃ değeri kerojenin ısısal parçalanmasıyla açığa çıkan CO₂ gazını temsil etmektedir. S₂ pikinin maksimum olduğu seviye maksimum sıcaklık seviyesi (Tmax) olarak isimlendirilmektedir. Oksidasyon sürecinde S₂ pikinden sonra kalan organik karbon 600 °C hava/oksijen atmosferinde yakılır ve CO₂ olarak bilinen S₄ piki kaydedilir. TOC miktarı ise S₁, S₂ ve S₃ değerleri vasıtasıyla otomatik olarak % ağırlığı hesaplanır.

Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen S₁, S₂, S₃, Tmax ve TOC değerleri kullanılarak organik maddenin çeşitli özelliklerinin değerlendirilmesi için farklı parametreler hesaplanabilmektedir. Bu parametrelerden, S₂/TOC oranı hidrojen indeksini (HI), S₃/TOC oranı oksijen indeksini (OI), S₁+S₂ oranı potansiyel ürünü (PY) ve S₁/(S₁+S₂) oranı üretim indeksini (PI) verir.

Organik maddenin tipini belirlemek amacıyla HI-Tmax ve HI-OI diyagramlarından yararlanılmaktadır. Kerojenin elementer analizinden elde edilen verilerle (H/C ve O/C) HI ve OI doğrudan korele edilebilmektedir. Bu değerler kullanılarak Van Krevelan diyagramında (HI-OI) kerojen tipleri, yani organik madde tipi belirlenebilir. Ayrıca S₂/TOC diyagramında da organik madde tipleri belirlenebilir. Kaynak kaya potansiyeli ile ilgili yorumlamalarda S₁, S₂ ve TOC değerlerinden de yararlanılmaktadır. Kaynak kayalarda hidrokarbon türüm potansiyelini belirlemek için PY değeri kullanılmaktadır. Tissot ve Welte (1984)'e göre PY<2 olduğunda sadece doğal gaz, PY>6 olduğunda ise iyi derecede kaynak kayanın varlığına işaret eder. S₂/S₃ oranı ile kerojen tipi indeksi elde edilmekte ve kaynak kayanın ne kadar hidrokarbon türetebileceği ile ilgili bilgiler vermektedir.

Tmax değeri kaynak kayanın olgunluğu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Tmax değeri bazı etkenler hariç (jeotermal gradyan değişikliği, fay, uyumsuzluk, kıvrımlar, analiz zamanı yapılan hatalar vb.) genellikle derinliğin artmasıyla yükselmektedir (Espitalie vd. 1977; Peters 1986; Yalçın 1998). PI değeri kaynak kayalarda olgunluk düzeyinin belirlenmesinde kullanılan bir diğer parametredir. PI değeri genel olarak derinliğin artmasıyla yükselmektedir. Fakat bu değişimin nedeni kayaca göç yoluyla taşınan hidrokarbonlardan dolayı kaynaklandığı da söz konusudur (Peters 1986; Peters ve Cassa 1994).

Ayrıca Tmax 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. Özütleme (ASE) analizi

Özütleme analizi ile yapılan çalışmalarda temel amaç, kayaçtaki serbest halde bulunan hidrokarbonları (bitüm) ayırmaktır. Özel krozelere tutulan öğütülmüş örnekler ekstraksiyon soksileti içerisine yerleştirilir. Diklorometan (CH₂Cl) ve ASE 300'de

ortalama 40 saat özütlenmektedir. Ekstraksiyon düzeneğinin ısı artışıyla birlikte CH_2Cl 'un buharlaşması başlar ve buharlaşmakta olan CH_2Cl 'da bulunan serbest hidrokarbonların çözünmesi gerçekleşir. Çözücü azot gazı vasıtasıyla uçurularak serbest hidrokarbonlar (bitüm) elde edilmektedir.

3.2.1.3. Gaz kromatografi (GC) analizi

Gaz kromatografi (GC) analizi petrol/bitüm örneklerinde bulunan hidrokarbon bileşimlerinin (n-alkanlar) dağılımlarını belirlemek amacıyla yapılan bir tekniktir. Analiz Norveç Petrol standardı kullanılarak Agilent 6850 GC cihazında karbonsülfür (CS_2) vasıtasıyla seyreltilerek yapılmıştır.

GC cihazı üç bölümden (enjeksiyon, kolon ve dedektör) oluşmaktadır. Belirli bir konsantrasyonda hazırlanmış olan numuneler bu cihaza enjektörle enjeksiyon bölümünden verilir. GC cihazının önemli bir bölümü olan kolon kısmı buraya aktarılan petrol/bitüm numunelerindeki bileşiklerin ayrışmasını gerçekleştirmektedir. Taşıyıcı gaz olarak helyum ve FID dedektörü için ise kuru hava ve hidrojen kullanılmıştır. Kolona ayarlanmış olan sıcaklık programı ile kolona verilen numunelerdeki moleküllerin kaynama noktalarının farklılığından dolayı ayrışma sağlanmaktadır. Bu moleküller dedektör kısmında ölçülür ve bilgisayara sinyaller şeklinde bilgi ulaşır. Bilgisayara ulaşılan sinyaller vasıtasıyla GC'lar elde edilir. GC analizinden elde edilen sonuçlar (pik dağılımlar) organik maddenin tipi, çökelim ortamı ve olgunluğu hakkında önemli bilgiler vermektedir.

3.2.1.4. Kolon kromatografi analizi

Bu analizle, özütleme analizinden elde edilen bitüm ve petrol örneklerinden hidrokarbon grupları ayrılarak toplanması, hidrokarbon gruplarının elde edilmesini sağlamak ve GC-MS analizlerini uygulamak yani örnek elde etmek için kullanılmaktadır. Üç aşamadan oluşan kolon kromatografi analizinde;

1. Doymuş hidrokarbonlar ve aromatikler için alümina silika jel kolon,
2. Aromatiklerden elementer kükürtün uzaklaştırılması için bakır kolon,
3. Monoaromatik ve triaromatik hidrokarbonların elde edilmesi için ise alümina kolon yöntemleri kullanılmaktadır.

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

Bu analizin yapılmasının temel amacı, petrol-petrol ve petrol-kaynak kaya korelasyon çalışmaları gerçekleştirerek biyobelirteçlerin belirlenmesidir. Biyobelirteçlerin moleküler kompozisyonu dış etmenlerden çok zor etkilenir ve yapılarını korurlar. Bu sebeple GC-MS analizinden elde edilen değerler kaynak kaya hakkında (depolanma ortamı, biyodegradasyon, litoloji, jeolojik yaş ve olgunlaşma düzeyi) önemli bilgiler vermektedir.

GC-MS analizi için Agilent 5975C dört uça sahip kütle spektrometre cihazı kullanılmakta ve bu cihaz 7890A gaz kromatografi ve 7683B otomatik sıvı numune alıcıyla birleşik kullanılmaktadır. GC-MS cihazı iki cihazın (gaz kromatografi ve kütle spektrometre) bir arayüz ile bağlanması şeklinde dizayn edilmiştir. Gaz kromatografi

cihazı enjeksiyon, fırın ve GC kolon şeklinde olarak, kütle spektrometre ise kendi içinde bulunan iyon kaynağı, filtre ve dedektörden oluşmaktadır. Önceden hazırlanan numuneler enjektörle GC kolon kısmına verilerek kapiler kolon dahilinde bileşenlerine ayrılır. Ayrılmış olan bileşenler kolonun içerisinde helyum gazı yardımıyla taşınmaya maruz kalarak kütle spektrometrenin iyon oluşturma kısmına gelirler. Burada bir filaman üzerine uygulanan akım sonucunda oluşmuş elektron demetiyle borbardıman olurlar. Elektronlar kolon bölümünden gelen moleküllerle çarpışarak iyonların oluşmasına neden olurlar. Daha önceden bilgisayara verilmiş komutlar oluşan iyonları seçebilmektedir. İyon kaynağında oluşan iyonlaşmadan sonra iyonlar analizör kısmına girerek kütlelerine ayrılır ve electron multiplier tarafından sayılırlar. Ardından bu bilgiler sinyaller vasıtasıyla bilgisayara ulaşırlar ve toplam iyon kromatogramı elde edilir. Analiz sonucunda elde edilen piklerin her biri bir molekülü belirtmektedir. Bu tez çalışması kapsamında tanımlamalar yapılarak kömür numunelerinden elde edilen bitümler vasıtasıyla, steranlar (m/z 217 kütleli iyonlar), terpanlar (m/z 191 kütleli iyonlar), mono aromatikler (m/z 253 kütleli iyonlar), tri aromatikler (m/z 231 kütleli iyonlar), fenantrenler (m/z 178+192 kütleli iyonlar) ve dibenzotiyofenler (m/z 184+198 kütleli iyonlar) için analiz edilmiştir.

3.2.2. Petrografik yöntemler

3.2.2.1. Organik petrografi analizler

Petrografik yöntemlerle organik maddenin tipi, olgunluğu ve depolanma ortamı hakkında önemli bilgiler elde edilmektedir (Stach vd. 1982). Çalışma sahasından elde edilen numuneler üzerinde kömür petrografisi standartlarına (ASTM 1983 ve Stach vd. 1982) uygun olarak analizler gerçekleştirilmiştir. Petrografik analiz ile maseral gruplarının % ağırlıkca değerleri TS ISO 7404-2 standartına göre belirlenmiştir.

3.2.2.2. Hüminit yansıma (% Ro) ölçümü

Hüminit yansıma değerleri organik maddenin olgunluk düzeyini belirleme amacıyla kullanılan bir parametredir. Bu analiz sonucundan elde edilen hüminit yansıma değerleri olgunluk evreleri (diyajenez, katajenez ve petrol aralığı, geç diyajenez ve ana gaz zonu, metajenez) hakkında önemli bilgiler vermektedir (Tissot ve Welte 1984). Ölçüme alınacak numuneler önce kurutulup öğütülerek 1mm'lik elekten geçirildikten sonra silindirik kalıplara polyesterle birlikte dökülerek patlatma biriketleri elde edilir. Bu analiz parlatma biriketleri üzerinde ASTM metotlarına (American Society for Testing and Materials 1994) uygun olarak gerçekleştirilmektedir. Hazırlanmış örnekler ilk olarak üstten aydınlatmalı mikroskopta yansıması 0,551 olan safir standartı kullanılarak kalibrasyon işlemi yapılır. Kalibrasyon ve ölçüm sürecinde 1,516 kırılma indisine sahip yağ immersiyonu kullanılır. Hüminit yansıma değeri önceden partlatılmış yüzeye düşürülen normal ışığın ısı yada derinlik artışından asılı olarak artan oranlardaki yansımasının yüzde şeklinde ifade edilmesiyle hesaplanmaktadır. Her numune için 100 farklı noktada rastgele olarak hüminit yansımaları ölçülerek ortalaması alınır ve kömürleşme dereceleri belirlenmiş olur.

3.2.2.3. Elementel analiz

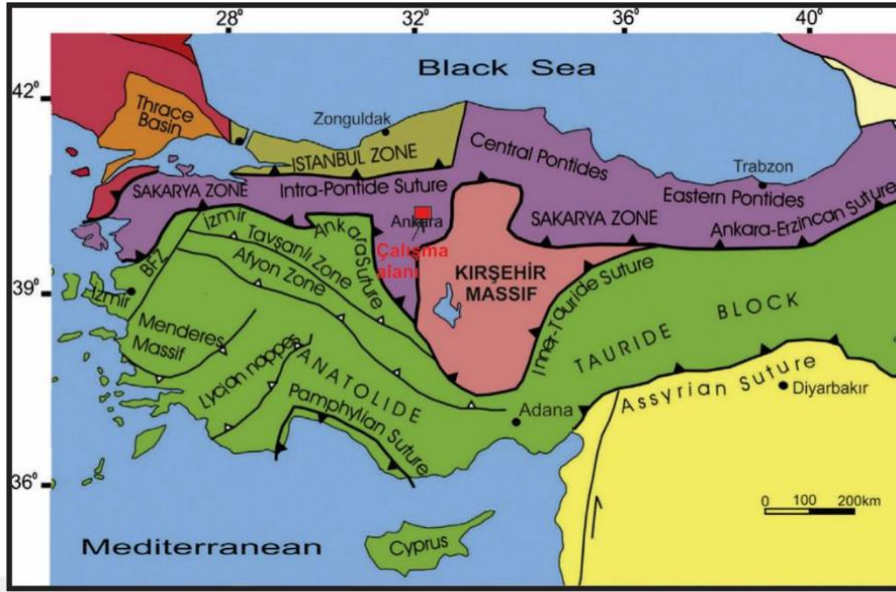
Elementel analiz yöntemi ile kömürün organik yapısındaki ana elementleri oluşturan karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) değerlerinin ağırlıkça yüzdesi belirlenmektedir. Bu analiz C, H ve N için ASTM D5373, S için ise ASTM D4239 standartlarına uygun olarak LECO Truspec cihazında yapılmıştır. Bu cihazın çalışma prensibi numunelerin yüksek sıcaklıkta yakılmasıyla açığa çıkan yanma gazlarının taşıyıcı bir gaz ile dedektöre taşınması ve miktarının hesaplanmasına dayanır. C, H, N ve S analiz sırasında yanma sonucu CO₂, H₂O, N₂ ve SO₂ gazlarına dönüşmektedir. C, H ve N analizi birlikte yapılmasına karşın S analizi ayrı yapılmaktadır. Kömürdeki oksijenin doğrudan belirlenmesi için yeterli bir yöntem mevcut olmadığından oksijen miktarının (%) belirlenmesi için uygulanan yöntem nem, kül, C, H, N ve S yüzdelerinin toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanmaktadır (ASTM D-3176):

$$\% \text{ Oksijen} = 100 - (\text{kül} + \text{nem} + \% \text{ C} + \% \text{ H} + \% \text{ N} + \% \text{ S})$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Bölgesel Jeoloji

Çalışma alanı Afyon zonunun alt kısmında kalan Anatolitler olarak isimlendirilen alanın kuzey kısmında yer almaktadır (Okay ve Tüysüz 1999) (Şekil 4.1). Bu kuşakda bulunan kayaçlar Paleo-Tetis ve Neo-Tetis okyanuslarının evrimini belirtmekte ve Neo-tektonik dönemdeki Orta Anadolu Bölgesi'ni karakterize eden farklı gidişli bloklu/faylı yapıları içermektedir (Özcan vd. 1988; Eren vd. 2004). Çalışma sahası Anadolu Levhası'nın orta-alt kısımlarında yerleşmektedir ve Neotektonik rejim değişikliğinden etkilenmiştir. Orta-Geç Miyosen döneminde Türkiye bütününde Bitlis/Zagros Kenet kuşağı boyunca Arabistan-Avrasya levhaları çarpışmış ve bölgenin tektoniğinde çok belirgin etkiler meydana gelmiştir. Bu çarpışmaya bağlı olarak Geç Miyosen'den başlayarak İç Anadolu'da etken olduğu ova rejimi oluşmaya başlamıştır (Şengör vd. 1985). Böyle bir oluşum sonrasında bölge şekillenmeye başlayarak çalışma sahasındaki kenar fayları oluşturmuştur. Miyosen döneminde havzanın genişlemesi ile sığ gölssel alan üzerine çakıltası, kumtaşı, marn, kiltası, silttaşı, çamurtaşı, kireçtaşı, tuf ve bazen organik boyamalı killeriyle ince mercekli yapıya sahip linyit damarlarından oluşan Çiğil Formasyonu uyumsuz bir şekilde çökelim göstermiştir. Sonrasında (Pliyosen-Pleyistosen evresinde) havzada bulunan kenar fayların hareketliliği, yani ikinci Grabenleşme sonucunda bu havzanın derinliği artarak sulu ortama dönüşmüş ve Çiğil Formasyonunun üzerine kumtaşı, silttaşı, kiltası, marn, çamurtaşı ve yer yer linyit seviyelerini içeren akarsu ve göl ortamlı Dursunlu Formasyonu uyumlu bir şekilde çökelmiştir. Ardından havzanın büyük bir kısmının üzerine daha yaşlı çökeller uyumsuz bir şekilde gelerek genç Kuvaterner yaşlı çökellerle (alüvyon, yamaç molozları ve alüvyon yelpazelerden) dolmuş ve bugünkü jeomorfolojik yapısını oluşturmuştur. Çalışma sahasının yer aldığı bölgenin jeoloji haritası Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Türkiye'nin tektonik birlikleri (Okay ve Tüysüz 1999).

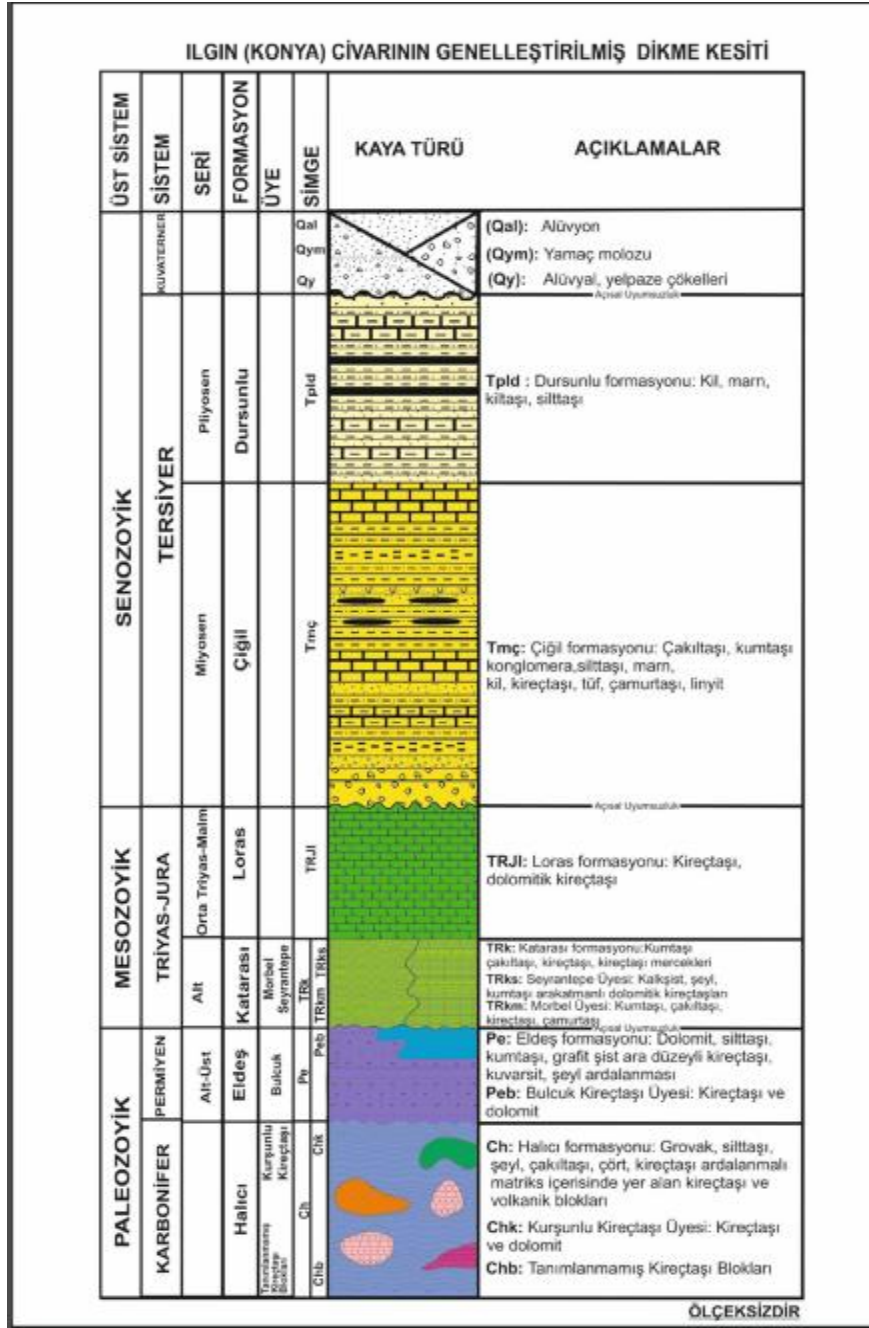


Şekil 4.2. İncelenen alanın basitleştirilmiş jeoloji haritası (Altunsoy vd. 2015)

4.2. Stratigrafi

Konya Linyit havzası çok evreli yoğun deformasyon geçirmiştir. Çalışma alanı ve çevresini Karbonifer yaşlı Halıcı Formasyonu, Permian yaşlı Eldes Formasyonu, Alt Triyas-Jura yaşlı Katarası Formasyonu, Orta Triyas yaşlı Loras Formasyonu,

Miyosen yaşlı Çiğil Formasyonu, Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonu ve Kuvarterner çökelleri oluşturmuştur (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Ilgın (Konya) Neojen Havzasının stratigrafik kesiti (Umut 2009)

4.2.1. Paleozoyik birimler

4.2.1.1. Halıcı Formasyonu (Ch)

Halıcı Formasyonu (Karbonifer yaşı) orta-kalın katmanlı, kireçtaşı, çakıltası, silttaşı, şeyl, çört aralanmalı matriks içerisinde bulunan kireçtaşı blokları ile bazı volkanik kayalardan oluşmaktadır. Topoğrafyada yumuşak tepeler şeklinde olan Halıcı Formasyonu düşük derecede metamorfizmaya uğramıştır. Bu formasyon Kurşunlu kireçtaşı üyesi ile (gri, siyah ve beyaz renke sahip orta veya kalın katmanlı kireçtaşı/dolomit yapılı) tanımlanmamış kireçtaşı bloklarından oluşur ve kalınlığı ~650 m'dir (Özcan vd. 1990).

4.2.1.2. Eldeş Formasyonu (Pe)

Halıcı Formasyonun üzerine uyumsuz olarak Eldeş Formasyonunun Bulcuk kireçtaşı üyesi çökelmiştir. Permiyen yaşı Eldeş Formasyonu orta-kalın tabakalı olup, genel olarak kireçtaşı-kuvarsit-şeyl aralanmasından (mermer, kalkışit, silttaşı, kristaliz kireçtaşı, kumtaşı, dolomit ve grafit şist düzeyleri) oluşmuştur. Böyle bir aralanmalı birimin kireçtaşları siyah, sarı, kırmızı, mor ve yeşilimsi renkli olup, birimin kalınlığı ~250 m'dir (Özcan vd. 1990). Bu formasyon köken olarak platform tipli çökelleri temsil etmektedir. Buradaki çökel kayaçlar iki ayrı evrede (Triyas ve Geç Paleosen öncesi) metamorfizmaya uğramışlardır (Özcan vd. 1989).

Bulcuk Kireçtaşı Üyesi (Peb) birbirleri ile yanal ve düşey geçişli olan kireçtaşı (kırmızı, siyah ve pembe) ve dolomitlerden (siyah, gri, kırmızımsı ve beyaz) oluşmaktadır. Bu birim Eldeş Formasyonunun tavanında yerleşmektedir. Birimdeki kireçtaşları ince, orta ve kalın, dolomitler ise katmansız-masiftir (Özcan vd. 1990).

4.2.2 Mesozoyik birimler

4.2.2.1. Katarası Formasyonu (TRk)

Katarası Formasyonu (TRk) kaba taneli olup kumtaşı (kırmızımsı ve mor), yer yer çakıltası, kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşlarından oluşmuştur. Bu formasyon iki üyeye bölünerek incelenmiştir. Formasyonun taban kısmında egemen olan kırmızı kırıntılar Morbel Üyesi (TRkm) olarak adlandırılmıştır. Tavan kısmında ise sarımsı renkli kireçtaşından oluşan Seyrantepe Üyesi (TRks) yer almaktadır. Katarası Formasyonun kalınlığı ~50-950 metre arasında değişim göstermektedir (Demirtaşlı 1967; Özcan vd. 1990).

Morbel Üyesi (TRkm) kaba kumtaşı (kırmızımsı-mor), çakıltası (kırmızımsı-kahverenkli), kireçtaşı (sarımsı-kahverenkli, pembemsi-gri) ve çamurtaşlarından (kırmızımsı) oluşmuştur. Birim genellikle şeyl görünümünde kıymıksı kırıklı ve akarsudan, gel/git ile sık su ortamına değişen bir ortamda oluşmuştur. Morbel üyesinin kalınlığı ~750 metre civarındadır (Özcan vd. 1990).

Seyrantepe Üyesi (TRks) kumtaşı, şist, ince katmanlı kalkışit (kahverengimsi-sarı) ile orta-kalın katmanlı dolomitik kireçtaşlarından (kahverengimsi-sarı renkli, gri, pembemsi-gri) oluşan bir birimdir. Bu birim Morbel üyesi ile yanal ve düşey geçişli

olup kısıtlı/sınırlı platform tipli fasiyes ortamının belirteçidir. Araştırmacılar, bu birimin Erken Triyas yaşında olduğunu ve kalınlığının ~250 metre olduğunu tahmin etmişlerdir (Özcan vd. 1990).

4.2.2.2. Loras Formasyonu (TRJl)

Özcan vd. (1990) tarafından adlandırılan "Loras Kireçtaşı" Formasyonu genellikle açık gri, beyazımsı, orta-kalın katmanlı, yer yer oolitlik ve algli kireçtaşlarından oluşmaktadır. Adını Loras Dağından alan formasyonunun çevresinin dışında bulunan alanlar rekristalize-şeker dokuludur. Masif kesimleri çoğunlukla gri renkli rekristalizeden, bazı yerleri ise koyu-gri renkli dolomitlerden oluşan bu birimin kalınlığı ~700 metredir.

4.2.3. Senozoyik birimler

4.2.3.1. Çiğil Formasyonu (Tmç)

Çiğil Formasyonu (Tmç) beyaz, sarı ve gri renkli kireçtaşı, çakıltası, kumtaşı konglomera, silttaşı, marn, tuf, kil, çamurtaşı ve yer yer merceksele ince linyit katmanlarından oluşan bir birimdir. Formasyon, Paleozoyik ve Mesozoyik birimlerin üzerine aşıl uyumsuz olarak gelmiştir. Ayrıca, birim içerisinde organik boyamalı killeri ve devamlılık göstermeyen merceksele linyit damarları bulunmakta ve birimin kalınlığı ~500-600 metre aralığında değişim göstermektedir. Araştırmacılar Çiğil formasyonunun akarsu ve gölsel ortamda çökeldiğini belirtmişlerdir (Umut vd. 1987).

4.2.3.2. Dursunlu Formasyonu (Tpld)

Dursunlu Formasyonu (Tpld) kiltası (beyaz, sarı ve yeşil), marn, kumtaşı ve yer yer linyit damarları içeren bir birimdir. Bu birimin yeşil renkli killeri ile başlayan istifin altındaki kısımlarında toplam kalınlığı 8 metrelik ve iki tabakadan oluşan linyit kömürü vardır. Linyit kömürünün üzerine killeri, marn ve kumtaşı gelmektedir. İstifin en üst kısmında ise çakıltası (kırmızı-kahve) katkılı çamurtaşları yer almaktadır. Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonu Miyosen yaşlı Çiğil Formasyonunun üzerine uyumlu bir şekilde gelmektedir. Formasyonda linyit içeren yeşil/killi yataklar gölsel ve bataklık şartlarının yer değiştirdiği bir ortamda gelişmiştir. Killeri ve siltlerin çökeliş süreci su derinliğinin artmasıyla duraylı ve düşük enerjiye sahip şartlarda meydana gelmiştir. Linyitler, yaygın turbalıkların varlığına işaret etmekle birlikte bölgenin gölsel ortam koşullarından bataklık ortam koşullarına geçtiğini de ortaya koyar. Birim üzerinde kırmızı çamurtaşlarının varlığı gölsel ortam şartlarının zamanla yerini akarsu ortam şartlarına bıraktığını göstermektedir. Havza düzlüğünde biriken çökeller (kırmızı çamurtaşları ve silttaşları) yaygı ve çamur akmalarıyla havzaya taşınmıştır. İnce çakıltası yaygıları ise havza içine kadar uzanan sığ akarsu kanalları içinde depolanmış birimlerdir. Dursunlu Formasyonunun kalınlığı ~100-300 metre arasında olup gölsel ortamda çökelmiştir (Umut vd. 1987).

4.2.4. Kuvaterner çökelleri

Bu birim yelpaze çökelleri (Qy) (çakıltaşı, konglomera, kumtaşı), yamaç molozu (Qym) (değişik boyutta çakıl ve bloklar) ve alüvyonlardan (Qal) (genellikle kum, silt ve kil) oluşmaktadır. Kuvaterner çökelleri daha yaşlı birimlerden üzerine aşıl uyumsuzlukla gelmiştir.

4.3. Yapısal Jeoloji

Çalışma alanında tektonik kuvvetlerin etkisiyle Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı birimlerde yoğun kıvrımlı/kırıklı yapılar oluşarak metamorfizma geçirmişlerdir. Bölgedeki bulunan kayaçların Kimmeriyen, Alpin ve Neotektonik orojenezin etkisi altında kaldığı belirlenmiştir (Eren vd. 2004; Hüyesinca 2005). Paleozoyik yaşlı birimler Paleotetis okyanusunun kapanmasından dolayı Kimmeriyen orojenezinin etkisi altında, Mesozoyik yaşlı birimler ise Neotetis okyanusunun kapanmasından dolayı Alpin orojenezinin etkisi altında kalmıştır. Paleotektonik dönemindeki hareketlenmelerden sonra Miyosen yaşlı birimler Neotektonik hareketlere maruz kalarak faylı-bloklı yapı kazanmıştır. Çalışma alanında Paleotektonik hareketlenmelerin izleri Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı birimlerde net bir şekilde kendini belirtirken, Neojen yaşlı genç birimler ise daha az deforme olmuşlardır (Hüyesinca 2005). Bölgedeki Kimmeriyen orojenezine bağlı veriler, Alpin orojenezinin oluşmasıyla büyük ölçüde silinirken, Permian ve öncesi yaşlı formasyonların litolojik özellikleri ve Mesozoyik birimler ile olan aşıl uyumsuzluk sebebiyle Kimmeriyen hareketlenmelerinin varlığı kanıtlanmaktadır (Eren 1996; Eren 2001).

İnceleme sahasında Neotektonik dönemde D-B ve K-G gidişli iki normal fay sistemi gelişmiş ve K-G normal gidişli fay sistemi D-B gidişli normal fay sistemini kesmiştir. Ayrıca D-B ve K-G gidişli normal fay sistemleri değişik gidişli graben ve horst yapılarını oluşturmuştur. Kuzey-güney gidişli normal fay sistemi, doğu-batı gidişli normal fay sisteminden göreceli olarak daha gençtir (Hüyesinca 2005).

4.4. Organik Jeokimyasal-Petrografik Özellikler

4.4.1. Rock-Eval analizi

Herhangi bir havzada kaynak kayanın oluşabilmesi yani, sedimanlarla birlikte çökelen organik maddenin ekonomik potansiyele sahip olması için belirli miktar, tür ve olgunlukta olması şarttır (Hökerek 2015). Bu parametrelerin belirlenebilmesi amacıyla çalışma alanında bulunan Ilgın (Konya) Pliosen yaşlı kömürlere ait 5 örnek üzerinde Rock Eval piroliz analizi gerçekleştirilmiş olup, TOC, S₁, S₂, S₃, Tmax, HI, OI, PI, PY, S₂/S₃, RC, PC ve MINC değerleri belirlenmiştir. İncelenen örneklerin Rock-Eval piroliz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Ilgın (Konya) Pliyosen yaşlı kömür örneklerinin Rock-Eval piroliz analiz sonuçları

Kuyu No	TOC (%)	S1	S2	S3	Tmax	HI	OI	PI	PY	S2/S3	RC (%)	PC (%)	MINC (%)
KI26-5	46,13	0,59	22,36	36,55	426	48	79	0,03	22,95	0,6	42,15	3,98	3,17
KI26-4	42,94	0,99	25,23	35,97	419	59	84	0,04	26,22	0,7	38,88	4,06	2,02
KI30-13	40,11	0,93	23,57	30,00	426	59	75	0,04	24,5	0,8	36,47	3,64	1,76
KI30-12	47,25	1,71	35,44	25,31	391	75	54	0,05	37,15	1,4	42,27	4,98	8,45
KI30-10	49,62	0,96	38,73	33,28	420	78	67	0,02	39,69	1,2	44,37	5,25	2,01

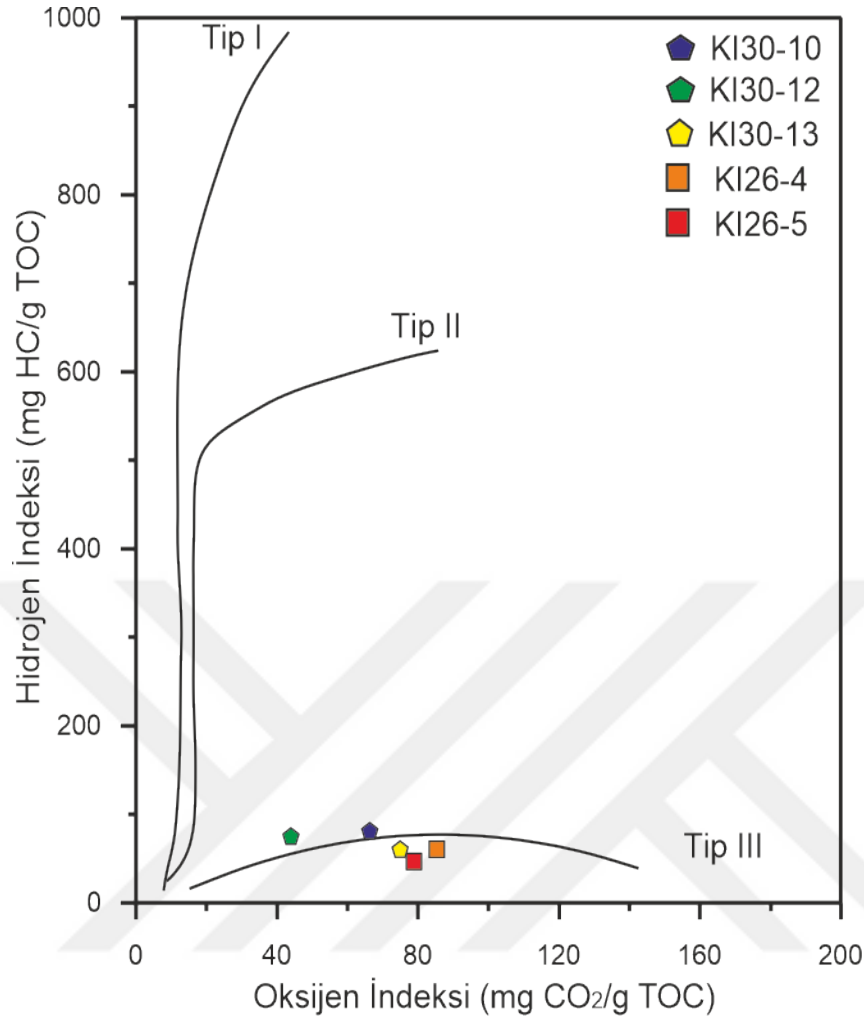
4.4.1.1. Organik madde miktarı

Tissot ve Welte (1984)'e göre TOC miktarı, kaya bünyesinde serbest olarak bulunan hidrokarbonlara ve kerojene ilişkin organik karbon toplamına eşittir. Kaynak kayada bulunan organik madde miktarı birçok değişimler (birincil biyolojik üretkenlik, tane boyu, sedimantasyon hızı, fizikokimyasal koşullar ve kaynak kaya cinsine göre) gösterebilmektedir. Ilgın (Konya) Pliyosen yaşlı kömür örneklerinin TOC miktarları ağırlıkça % 40,11-49,62 arasında değişmekte olup ortalama TOC miktarı ise ağırlıkça % 45,21 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1).

4.4.1.2. Organik madde türü

Rock-Eval piroliz analizi sonucunda elde edilen parametreler vasıtasıyla organik madde türü (kerojen tipi) belirlenebilmektedir. İncelenen örnekler üzerinde Espitalie vd. (1977) tarafından geliştirilen HI-OI, Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından geliştirilen S₂-TOC ve Mukhopadhyay vd. (1995) tarafından geliştirilen HI-Tmax diyagramlarını kullanarak organik madde türleri belirlenmiştir. HI ve OI organik madde miktarından bağımsız ve kerojenin elementel bileşiği ile yakından ilişkili olup kerojen türlerini belirlemede kullanılan bir diğer parametredir. Özellikle HI ile atomik H/C oranı ve OI ile atomik O/C oranı arasında uyumlu bir korelasyon söz konusu olduğu için bu iki parametre kerojenin elementel bileşimine göre sınıflanan Van Krevelen diyagramına uygulanabilmektedir. Fakat bazı sebeplerden dolayı olgunlaşmamış çökeller için güvenilir sonuçlar vermeyebilir (Tissot ve Welte 1984; Hunt 1995).

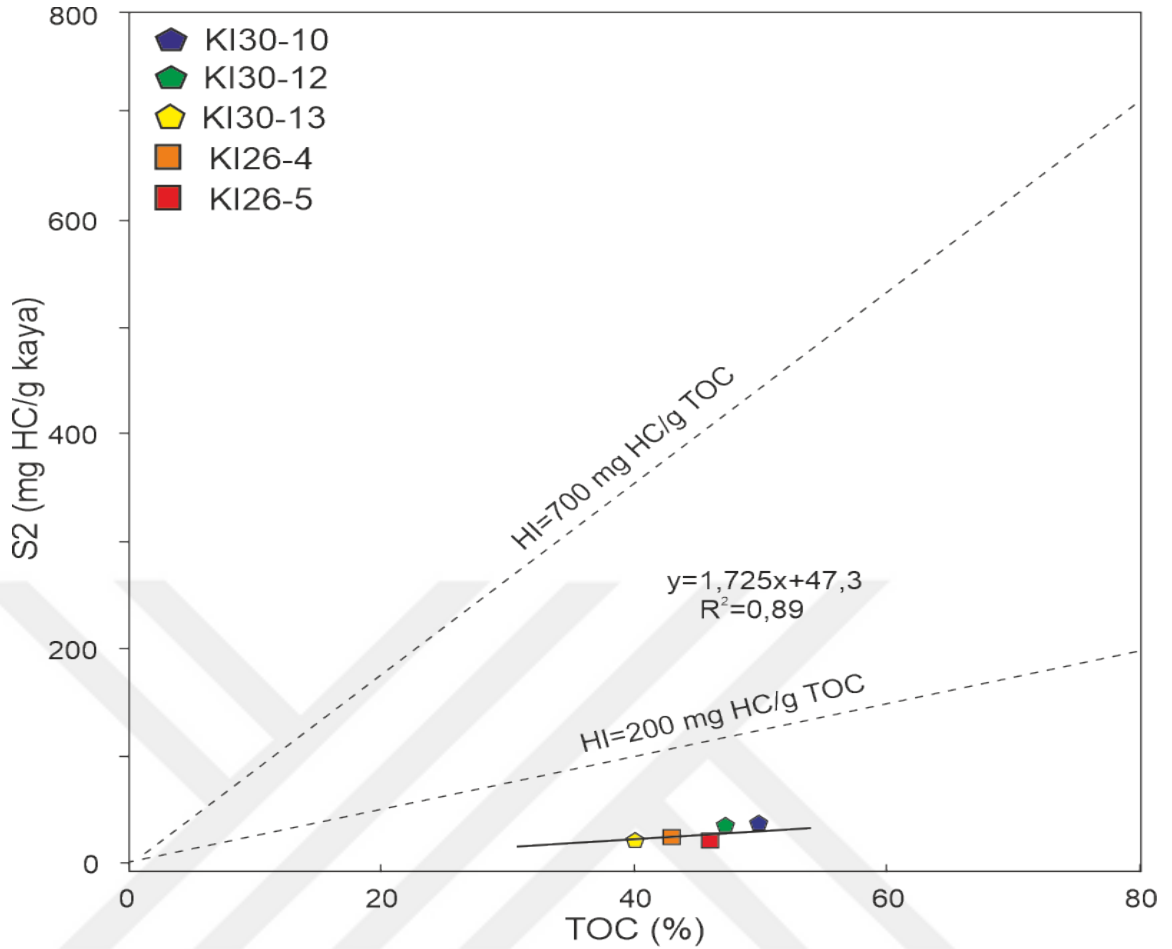
İncelenen örneklerin Hidrojen İndeksi (HI) değerleri 48-78 mg CO₂/g TOC arasında, Oksijen İndeksi (OI) değerleri ise 54-84 mg CO₂/g TOC arasında değişmektedir (Çizelge 4.1). HI-OI diyagramına bakıldığında örneklerin Tip III kerojen alanında olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. İncelenen örneklerin HI-OI kerojen tipi sınıflama diyagramı

S₂-TOC ile HI arasındaki ilişkiye bağlı olarak gösterilen diyagramda, eğimi 2 olan doğrunun alt kısmında kalan alan Tip III, eğimi 2-7 olan doğrunun arasındaki kısım Tip II, eğimi 7 olan doğrunun üst kısmında kalan alan ise Tip I kerojendir (Şekil 4.5). S₂-TOC diyagramında örnekler üzerinde verilen regresyon çizgisinin eğimi kaya içerisindeki piroliz edilebilir hidrokarbon yüzdesini vermektedir (Langford ve Blanc Valleron 1990).

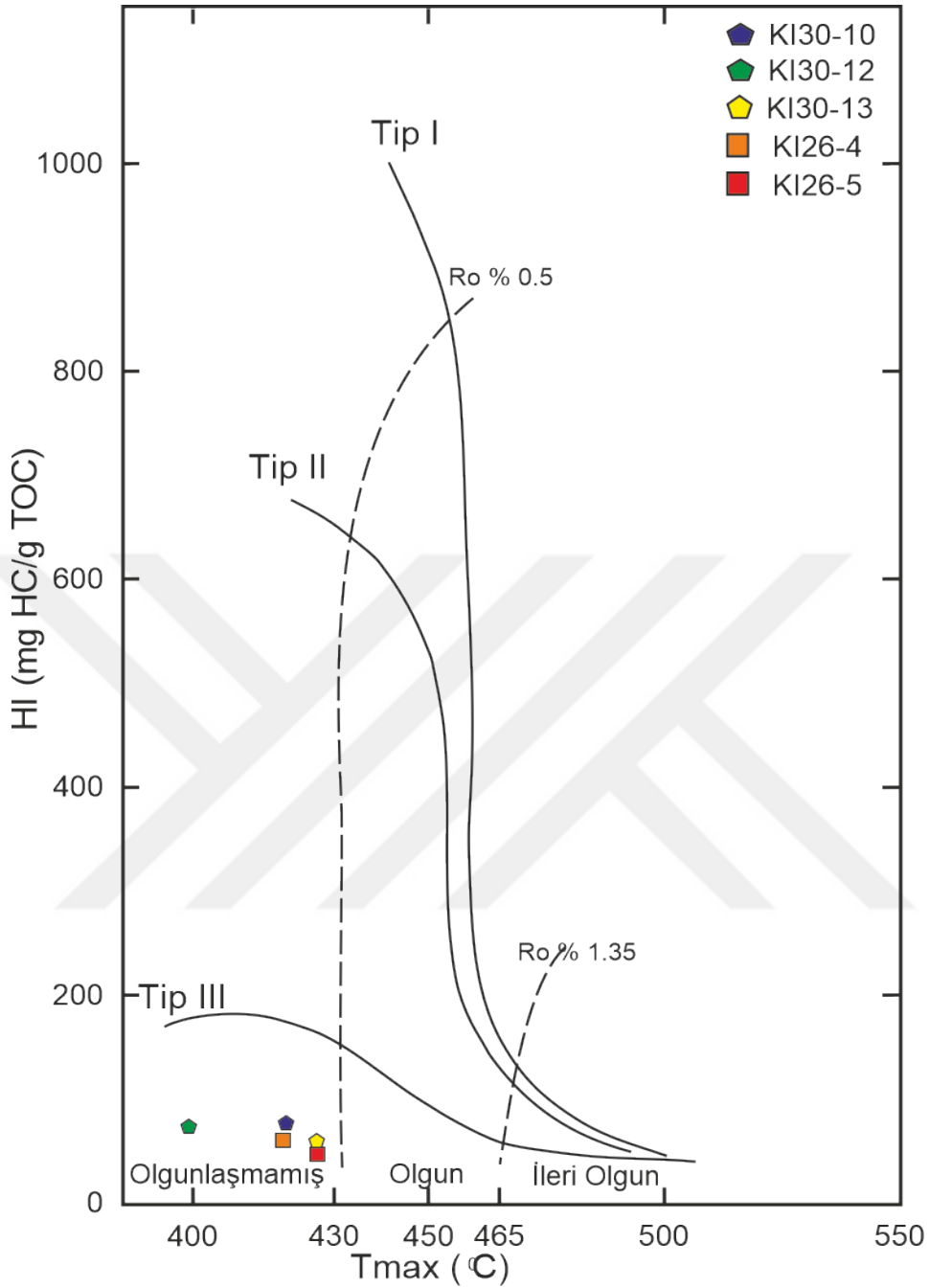
İncelen örneklerin HI değerleri 200'den az olduğu için S₂-TOC diyagramında örneklerin tümü Tip III kerojen olarak belirlenmiştir (Şekil 4.5). Tip III kerojene ait örnekler karasal bitki kökenli (hümik) organik madde içermektedir. Ayrıca diyagramda regresyon çizgisinin eğimi 1,72 olarak hesaplanmıştır. Bu durum kömür birimlerinin %17,2 oranında piroliz edilebilir hidrokarbon içerdiğini göstermektedir.



Şekil 4.5. İncelenen örneklerin S₂-TOC diyagramı ve organik madde türleri

Piroliz analizinden elde edilen verilerden olan HI ve S₂ pikinin maksimum sıcaklığı olan T_{max} değerleri kullanılarak oluşturulan HI-T_{max} diyagramı kerojen türünü belirlemede kullanılan bir diğer yöntemdir. Hunt (1995)'e göre T_{max} değeri kerojenin olgunluğu kadar kerojenin türüne göre de değişmektedir. Olgunlaşmamış kömür örneklerinde T_{max} değeri organik madde tipine göre değişim göstermektedir, ama aşırı olgun örneklerde bu farklılığın belirsizleştiği belirlenmiştir (Peters 1986).

Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen verilerde örneklerin T_{max} değerleri 391-426 °C arasında değişmektedir (Çizelge 4.1). HI-T_{max} diyagramında kömür örneklerin tümü Tip III kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 4.6).



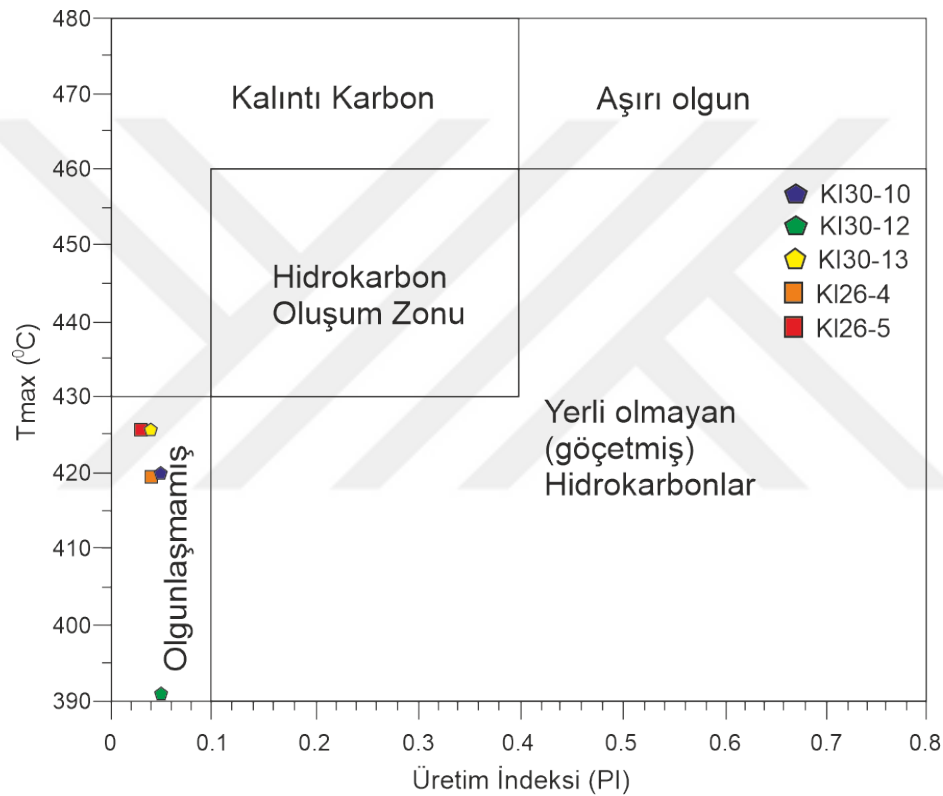
Şekil 4.6. İncelenen örneklerin HI-Tmax diyagramındaki dağılımı

4.4.1.3. Organik maddenin olgunlaşma düzeyi

Organik maddenin olgunlaşma düzeyi, herhangi bir sedimanter havzada çökme sürecinde basınç, sıcaklık, gömülme ve depolanma sonrası geçen zaman içerisinde farklı etkenler sonucunda ortaya çıkan organik maddenin fiziksel ve kimyasal değişimleridir. Organik maddenin olgunluğu kerojenin kimyasal analizinden elde edilen veriler vasıtasıyla (Tmax-PI ve HI-Tmax diyagramı) yorumlanabilmektedir. Tmax ve PI

değerlerinin organik maddenin olgunlaşma düzeyi ile yakından ilgili olduğu bilinmektedir (Tissot ve Welte 1984). Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen PI değeri organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek amacıyla kullanılmakta olan diğer bir parametredir.

Çalışma alanından elde edilen örneklerin Tmax değerleri 391-426 °C arasında değişmekte olup ortalama Tmax değeri ise 416 °C olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.1). PI değerleri 0,02-0,05 arasında değişmekte olup ortalama PI değeri ise 0,036 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Tmax ve PI değerleri organik maddenin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7).



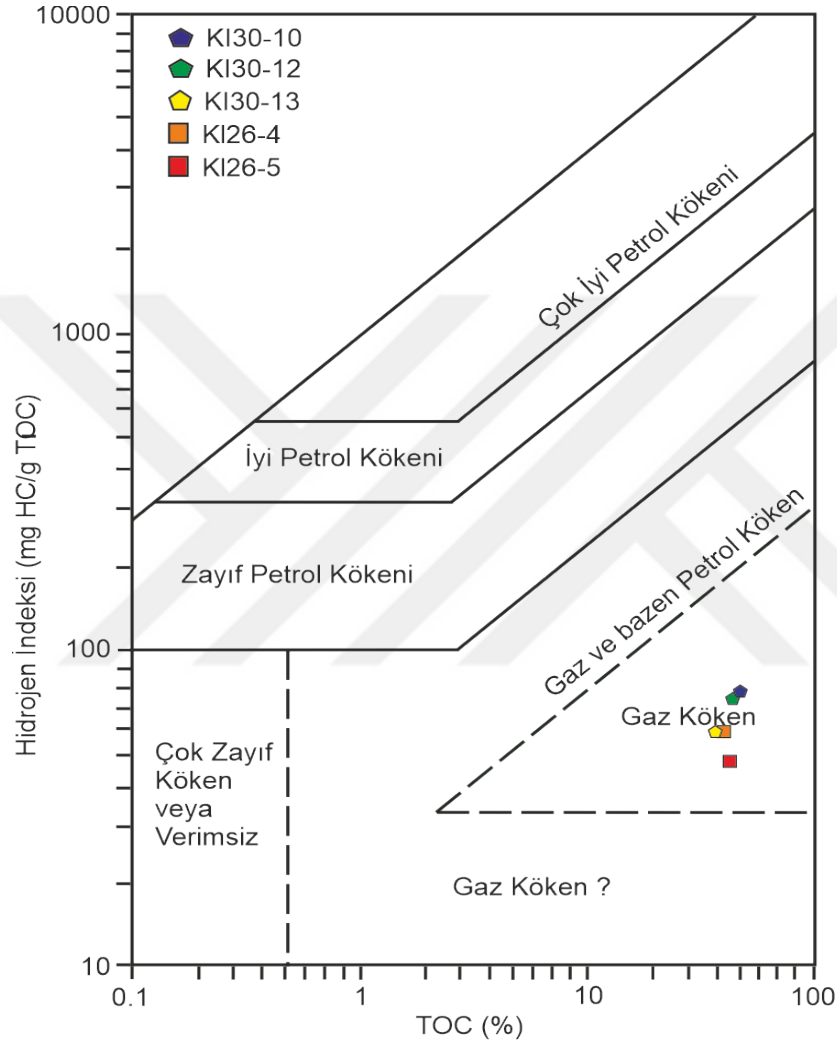
Şekil 4.7. İncelenen örneklerin Tmax-PI diyagramındaki dağılımı

4.4.1.4. Kaynak kaya potansiyeli

Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen verilerle (S₁ ve S₂) kaynak kaya potansiyeli hakkında bilgi edinilebilmektedir. S₁ ve S₂ değerleri sırasıyla serbest hidrokarbon miktarı ve kerojenin ısısal parçalanmasıyla açığa çıkabilen hidrokarbon miktarını vermektedir. S₁+S₂ toplamı 1 ton kayada bulunan kg cinsinden hidrokarbon miktarını vermekte olup PY olarak tanımlanmaktadır.

Çalışma sahasına ait örneklerin PY değerleri 22,95-39,69 arasında değişmekte olup ortalama PY değeri ise 30,1 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.1). Hesaplanan

değerler çalışma alanına ait birimler için mükemmel derecede kaynak kaya potansiyelini göstermektedir (Çizelge 4.2). Jackson vd. (1985) tarafından geliştirilen HI-TOC diyagramı köken zenginliğini belirlemek için kullanılmaktadır. Değerlendirilen örneklerin HI-TOC diyagramında gaz köken bulunan alanda olduğu görülmüştür (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. İncelenen örneklerin HI-TOC diyagramı

Çalışma sahasına ait örneklerin Rock-Eval piroliz analizlerinden elde edilen verilerle organik maddenin miktarı, türü ve olgunlaşma düzeyleri belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda kömür birimlerinin Tip III kerojen içerdiğini yani hümit organik maddeden oluştuğu ve olgunlaşmamış düzeyde olduğu belirlenmiştir. Fakat kaynak kaya potansiyeli bakımından mükemmel ve gaz kökenli olduğu saptanmıştır (Peters ve Cassa 1994) (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Olgunlaşmamış kaynak kayanın türetme potansiyeli (miktarı)

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

4.4.2. Biyomarker jeokimyası

Özütleme yöntemi yardımıyla elde edilen bitümler yani serbest hidrokarbonlar, kaya dışına atılamayan organik bileşikler temsil etmektedir (Noble vd. 1991). Bitümler, bazı analizler (kolon kromatografi vb.) vasıtasıyla doymuş hidrokarbonlar, aromatikler ve heterobileşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazır hale getirilirler. Çalışma kapsamında GC analizi için tüm özütten, GC-MS analizi için ise doymuş hidrokarbonlardan yararlanılmıştır.

İlgın (Konya) Dursunlu Formasyonu KI26 ve KI30 damarlarından elde edilen 4 örnek üzerinde biyomarker analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi'den (GC-MS) 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) diasteran (m/z 217), monoaromatik steroid (m/z 253), triaromatik steroid (m/z 231), fenantren (m/z 178+192) ve dibenzotiyofen (m/z 184+198) dağılımları değerlendirilmiştir.

GC ve GC-MS'den elde edilen veriler ve bu verilerden hesaplanan parametreler kullanılarak çalışma sahasına ait örneklerin organik madde türü, olgunlaşma derecesi, hidrokarbon oluşum potansiyeli, paleoortam-paleoiklimsel özellikleri ve biyodegradasyondan etkilenip etkilenmediği belirlenmiştir.

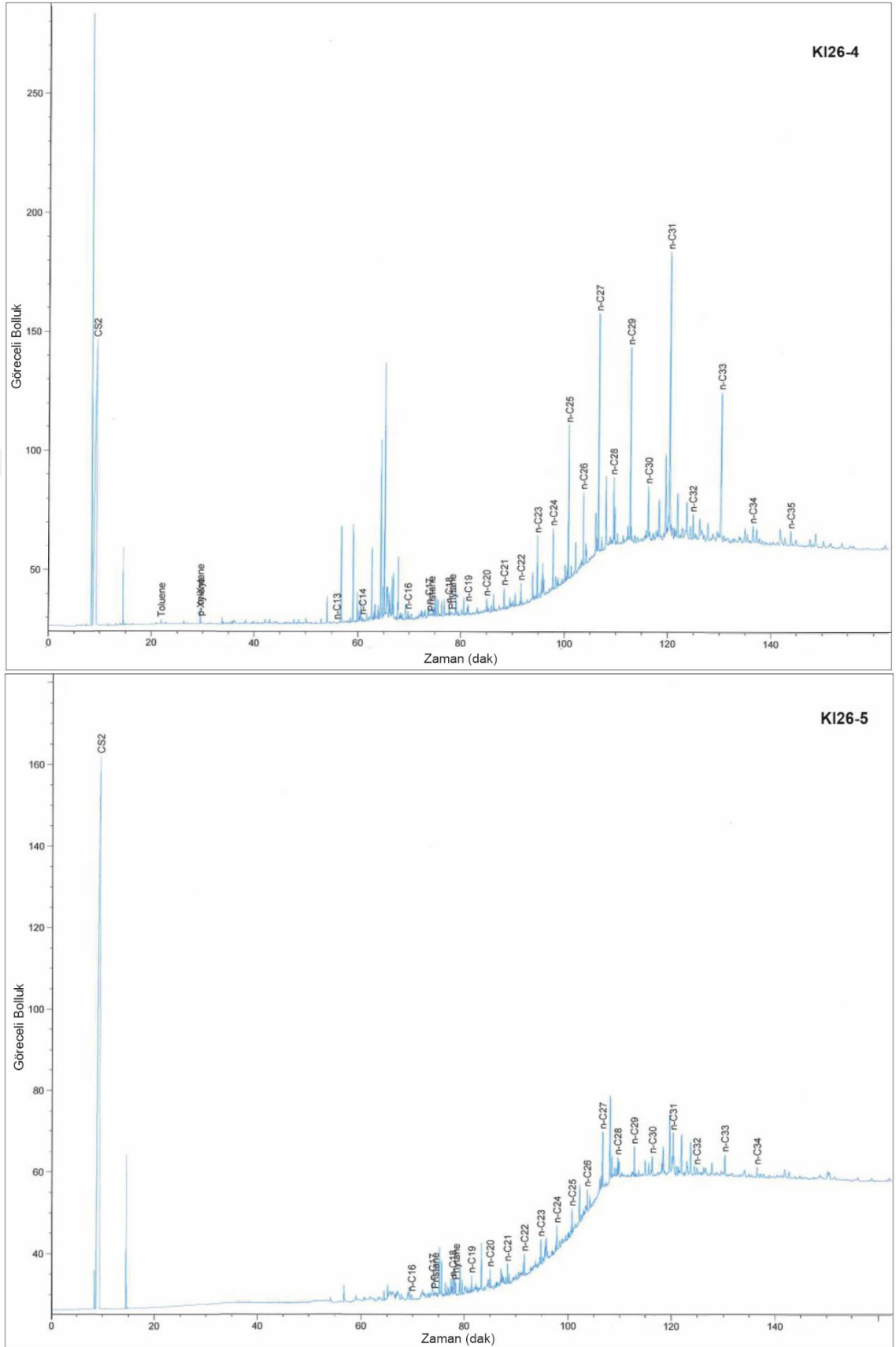
İncelenen örneklerde özüt miktarı 808-5845 ppm arasında değişmektedir (Çizelge 4.3). Ayrıca incelenen örneklerde ince tabaka kromatografi analiz sonucuna göre hidrokarbon gruplarının % değerleri belirlenmiştir. Buna göre egemen bileşeni polar (% 72,80-92,92) oluşturmaktadır. Yüksek polar miktarının III. tip kerojen içeren kayalarda yaygın olduğu bilinmektedir (Snowdon 1991). Doymuş hidrokarbonlar % 3,77-16,71 aralığında, aromatik hidrokarbonlar ise % 1,48-23,43 aralığında değişim göstermiştir. Tüm örneklerde asfaltene rastlanmamıştır. Bitüm/TOC oranı 0,002-0,014 (olgunlaşmamış-erken olgun) aralığında belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömür örneklerinin bitüm, özüt, n-alkan ve isoprenoid değerleri

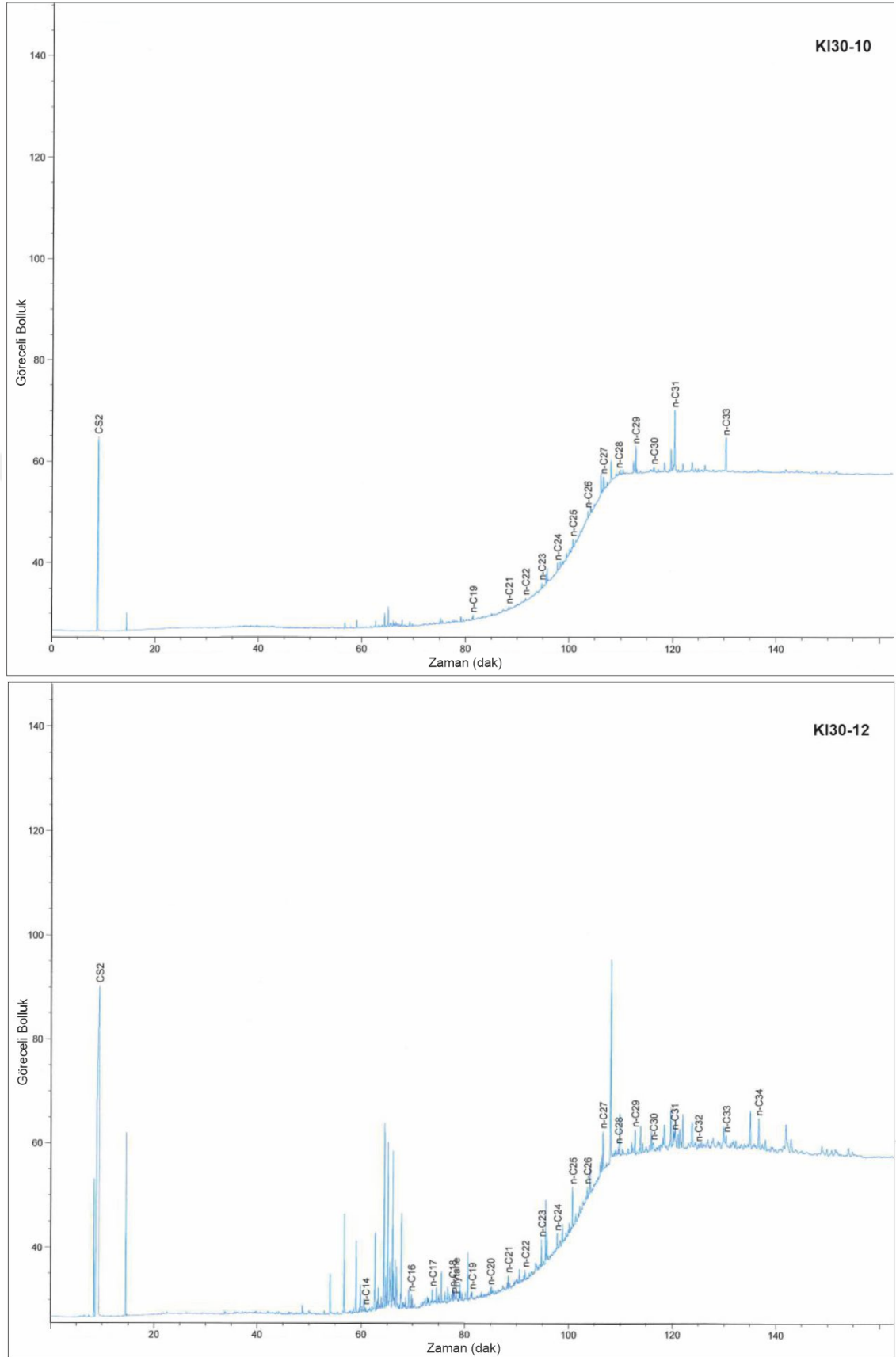
Parametreler \ Örnek No	KI30-10	KI30-12	KI26-4	KI26-5
TOC (%)	49,62	47,25	42,94	46,13
Σ Özüt (ppm)	4920	2431	5845	808
Bitüm/TOC	0,010	0,005	0,014	0,002
Pr/Ph	-	-	0,9	0,54
Pr/n-C ₁₇	-	-	0,23	0,33
Ph/n-C ₁₈	-	0,35	0,35	0,92
CPI (Bray ve Evans 1961)	2,78	2,96	2,75	1,81
OEP (Scalan ve Smith 1970)	0,98	1,75	1,58	1,11
Kısa zincirli n-alkan (<n-C ₂₀) (%)	1,6	11,8	2,6	13,3
Orta zincirli n-alkan (n-C ₂₁₋₂₅) (%)	11,1	25,1	14,5	20,6
Uzun zincirli n-alkan (n-C ₂₅₋₃₅) (%)	87,3	63,1	82,9	66,1
TAR (Bourbonniere ve Meyers 1996)	35	5,7	48,1	3,8
Paq	0,10	0,55	0,20	0,32
Pwaq	0,90	0,62	0,83	0,79

4.4.2.1. N-alkan ve isoprenoidler

GC analizinden elde edilen n-alkan dağılımları kömürlerin çökelim ortamı, biyolojik bozunma, organik madde tipi ve termal olgunluğu hakkında önemli bilgiler vermektedir. Gaz Kromatogramında n-alkan dağılımları nC₁₃-nC₃₅ aralığında değişim göstermekte ve bimodal ya da nC₂₃-nC₃₅ dizisine doğru çarpık bir n-alkan dağılımı sergilemektedir. İncelenen örneklerde uzun zincirli n-alkanlar (nC₂₆-nC₃₅) baskın olup epikütiküler mumsu maddelerden oluşan yüksek karasal bitkilere işaret etmektedir (Eglington ve Hamilton 1967). Çalışma kapsamında incelenen örneklerin gaz kromatogramları Şekil 4.9’da verilmiştir.

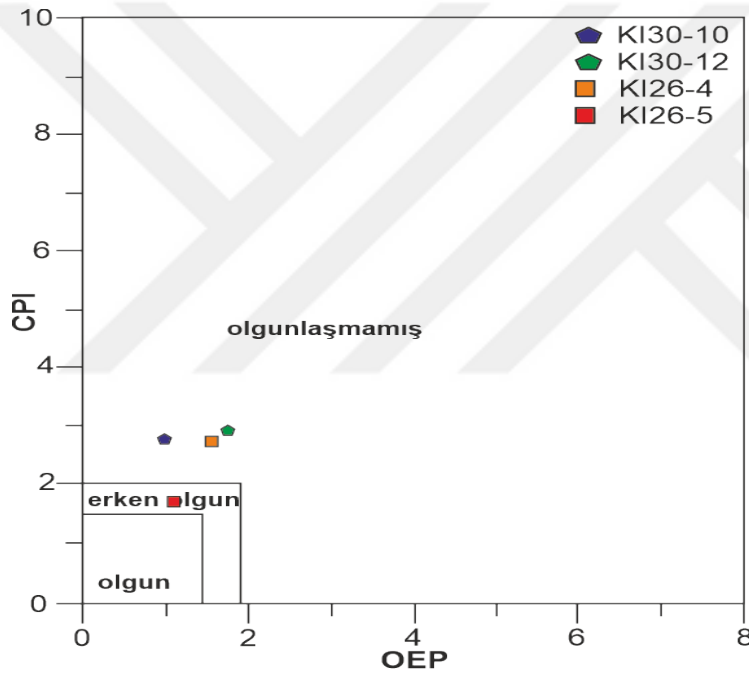


Şekil 4.9. İncelenen örneklere ait gaz kromatogramı



Şekil 4.9'un devamı

Tek karbon numaralı n-alkanların çift karbon numaralı n-alkanlara oranı ısısal olgunlaşmanın belirlenmesinde kullanılabilir. Bununla ilgili Karbon tercih indeksi (CPI) ve Teklerin çiftlere oranı (OEP) kullanılmıştır (Bray ve Evans 1961; Scalan ve Smith 1970; Peters vd. 2005). CPI ve OEP parametreleri olgunlaşma düzeyinin belirlenebilmesi için karakteristik olup, kaynak girdisi ve biyodegradasyondan etkilenmektedir. Bu değerler >1 olduğunda tek numaralı n-alkanların, <1 olduğunda ise çift numaralı n-alkanların egemenliğini gösterir. Her iki parametre nadiren 1'den küçük olmakla beraber, çok tuzlu ve ya karbonat ortamlarla ilişkili olarak gözlemlenmektedir (Peters vd 2005; Tissot ve Welte 1984). İncelenen örneklerde CPI değerleri 1,81-2,96, OEP değerleri ise 0,98-1,75 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.1). Çalışma sahasına ait örneklerin CPI-OEP diyagramında (Adedosu 2009) bir örnek dışında (KI26-5) tüm örnekler olgunlaşmamış safhada belirlenmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. İncelenen örneklerin OEP-CPI diyagramına göre olgunlaşma düzeyi (Adedosu 2009)

Çalışma sahasına ait örnekler olgunlaşmamış düzeyde olmasından dolayı kromatogramlarda yüksek kambur oluşumları meydana gelmiştir. Böyle bir oluşum olgunlaşması düşük olan kömürlerde tipik bir özellik hesap edilmektedir (Yalçın Erik ve Sancar 2010; Yalçın Erik 2011).

Jeokimyasal verilerden olan Pr/Ph oranı genellikle çökelim ortamının redoks koşullarını belirten bir parametre olarak kullanılmaktadır. Ayrıca Pr/Ph oranı organik madde tipi ve ortam tuzluluğunu da gösteren bir parametredir (Chandra vd. 1994; Didyk vd. 1978; Large ve Gize 1996; Powell ve Mckirdy 1973; Tissot ve Welte 1984; Peters

vd. 2005). Pr/Ph oranı <1 olduğunda depolanma ortamının anoksik olduğunu, >1 olduğunda ise çökelim ortamının oksik koşullarda gerçekleştiğini göstermektedir (Didyk vd 1978; Tissot ve Welte 1984). Pr/Ph değerinin 3'den büyük olması karasal, Pr/Ph 1-3 aralığında olması gölsel, Pr/Ph 1'den küçük olması ise denizel kaynak kaya girdisine işaret etmektedir (Peters ve Moldowan 1993). Kırıntılı kaynak kayalarda Pr/Ph oranı >1 , karbonat kayalarda ise Pr/Ph oranı <1 olduğu bilinmektedir (Mann vd. 1987; Ten Haven vd. 1987, 1988). Ayrıca Hughes (1995)'e göre kömür örneklerinde Pr/Ph oranı yüksek değerler (>3) göstermektedir. Pr/Ph oranının düşük olması ($<0,5$) hipersalin ortam şartlarında çökelen kaynak kayanın belirtecidir (Ten Haven vd. 1987, 1988). Çalışma sahasına ait örneklerin Pr/Ph değerlerine göre (0,54-0,90) çökelim ortamı anoksik koşulların varlığını belirtmektedir (Çizelge 4.1).

TAR oranı kömürlerde sucul/karasal kökenli organik madde girdisinin belirtilmesi amacıyla kullanılan bir parametredir. Çalışma sahasına ait örneklerin TAR oranı 3,8-48,1 arasında hesaplanmış ve yüksek değerler göstermiştir. TAR oranının yüksek değerlerde tespit edilmesi organik madde girdisinin karasal kökenli olduğuna işaret etmektedir (Cranwell vd. 1987; Goossens vd. 1989; Meyers ve Ishiwatari 1993; Bourbonniere ve Meyers 1996; Hoş Çebi 2016).

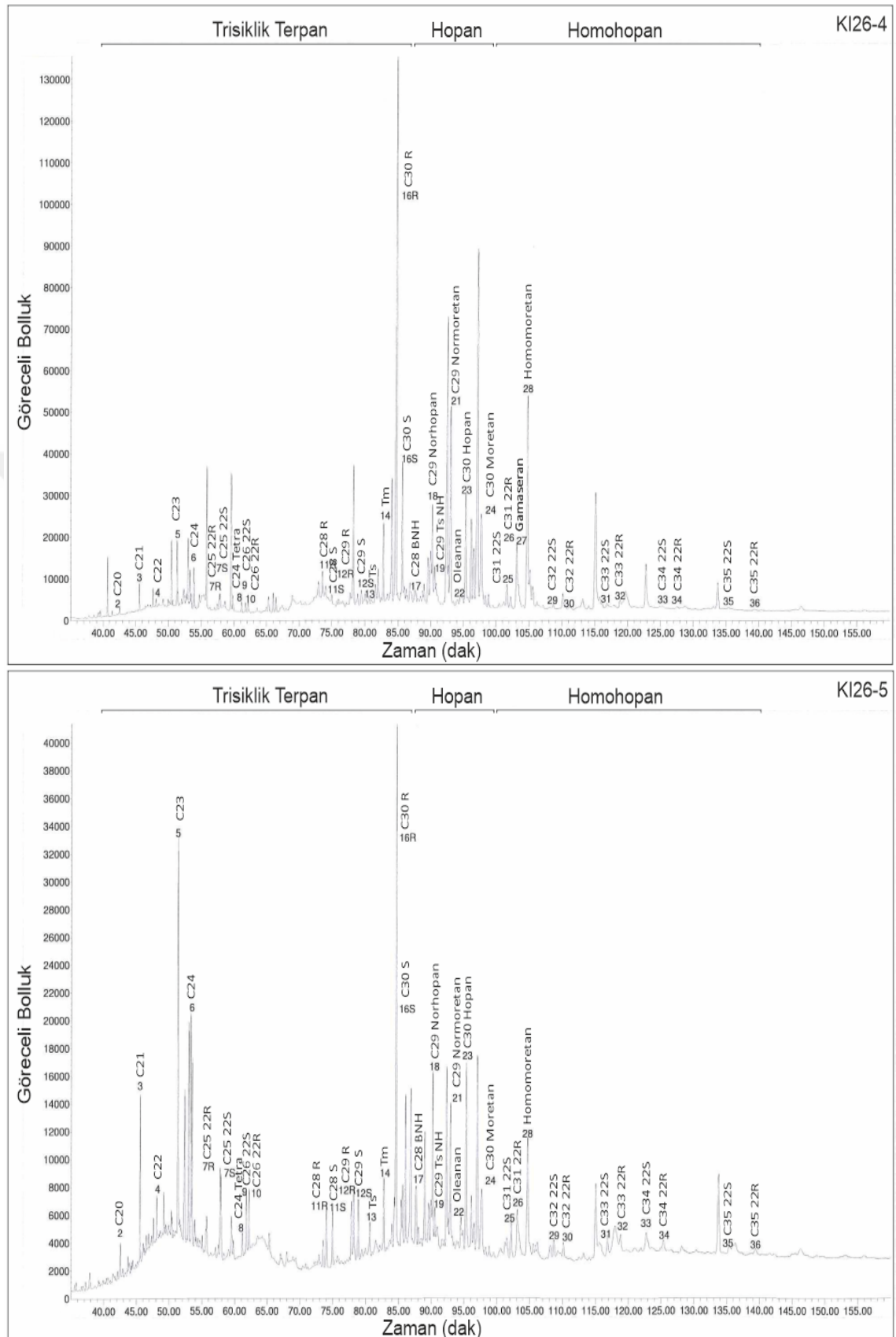
İncelenen örneklerde bitki türü ve paleoiklim değerlendirilmesi için Paq ve Pwax parametreleri hesaplanmıştır. Paq değeri 0,4-1 arasında olduğunda suda bulunan yüzücü bitkilerin, 0,1-0,4 arasında olduğunda bataklık ortamındaki yüzer bitkilerin ve $<0,1$ olduğunda ise çökelim ortamında karasal bitkilerin bulunduğunu ortaya koymaktadır (Ficken vd. 2000; Hoş Çebi 2016). Pwax değeri ise $<0,7$ olduğunda nemli iklim şartları, $>0,7$ olduğunda ise kuru iklim şartlarının egemenliğini göstermektedir (Zheng vd. 2007; Hoş Çebi 2016). İncelenen örneklerin Paq değerleri 0,1-0,55 arasında (ortalama 0,29), Pwax değerleri ise 0,62-0,9 arasında (ortalama 0,78) değişim göstermiştir. Paq değerlerine göre organik maddenin oluşumu bataklık ortamda su yüzeyine çıkmış bitkiler olarak düşünülmektedir. Pwax değerlerinin 0,62-0,9 arasında (ortalama 0,78) değişiminin nedeni organik maddenin çökelim döneminde kuru iklim şartlarına maruz kalmasıdır.

4.4.2.2. Steran ve terpanlar

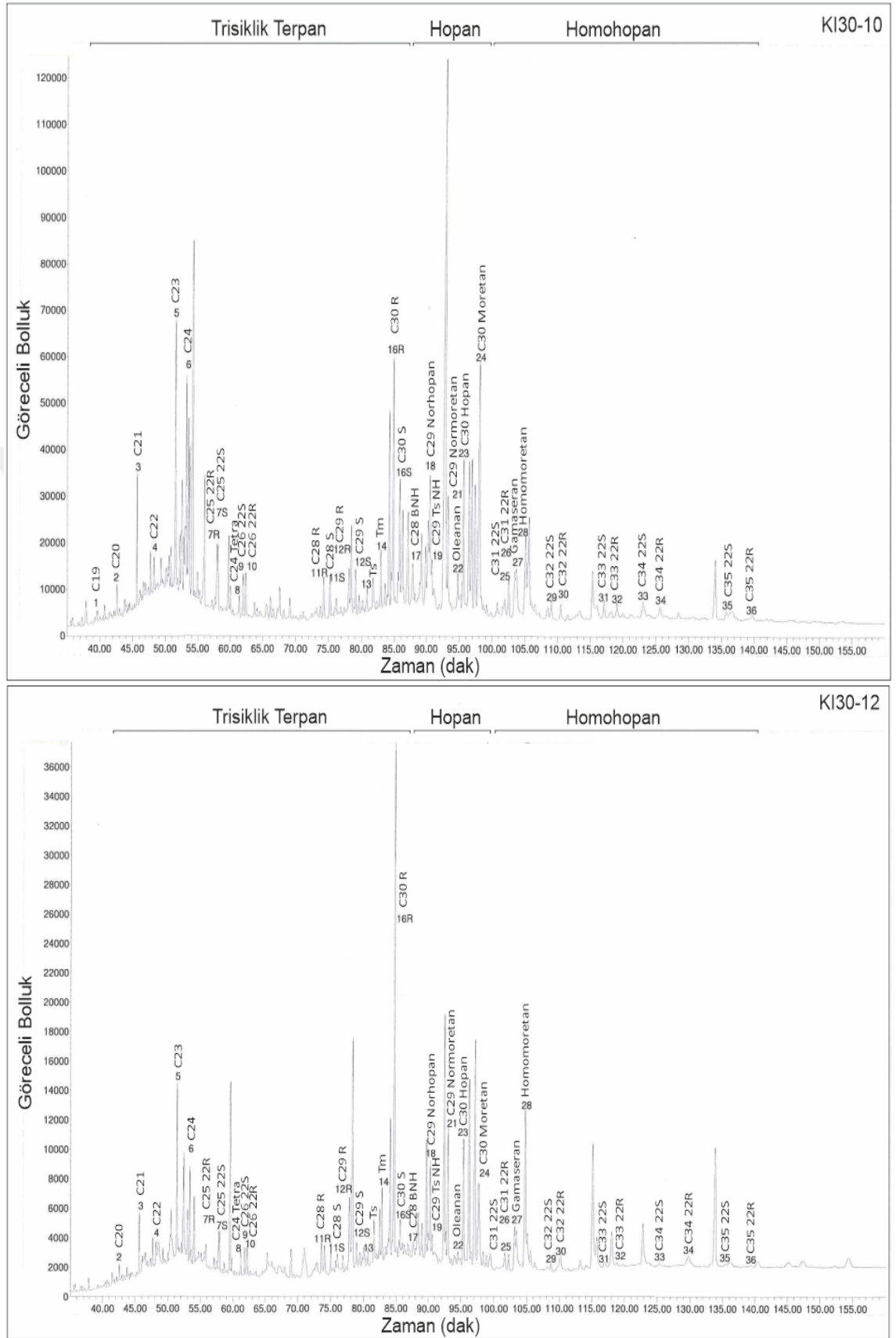
İncelenen örnekler üzerinde GC-MS analitik yöntemleri kullanılarak m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarından terpan ve steran dağılımları elde edilmiştir (Şekil 4.11 ve 4.12). Bu yöntem kaynak kaya çökelim ortamı, litolojisi, olgunlaşma düzeyi ve jeokimyasal korelasyonlar hakkında önemli bilgiler vermektedir (Seifert ve Moldowan 1981). GC-MS kromatogramlarından elde edilen verilerle organik maddenin çökelme ortamı ve olgunluğunu belirlemede kullanılan bazı biyomarker parametreleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlü birimleri için hesaplanan biyomarker parametreleri

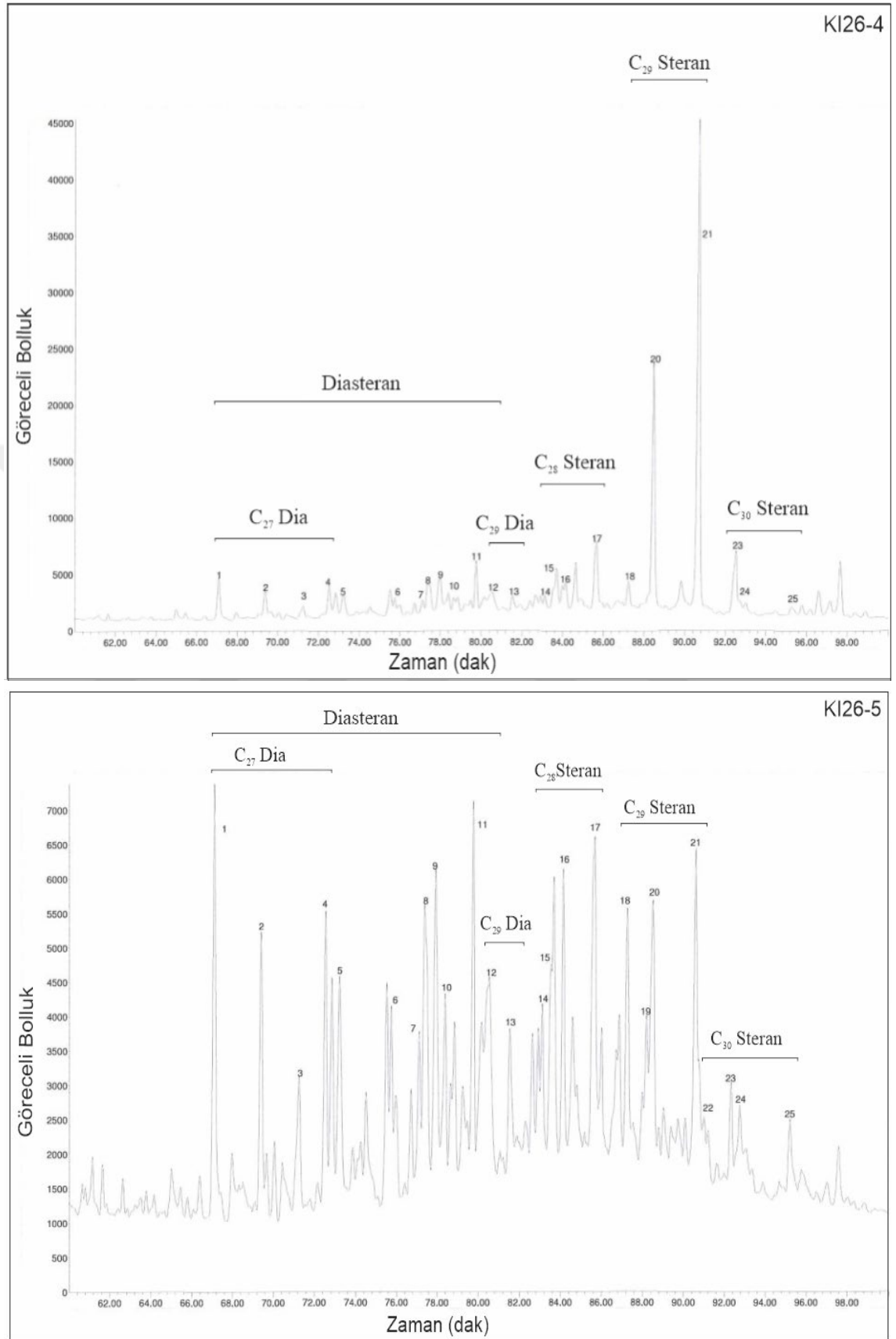
Örnek No Biyomarker Parametreleri	KI30-10	KI30-12	KI26-4	KI26-5
%C₂₇	40,5	17,7	12,1	39,4
%C₂₈	27,8	10,4	10,1	31,1
%C₂₉	31,7	71,9	77,8	29,5
C₂₉/C₃₀ hopan oranı	0,8	0,7	0,8	0,9
Steran/17α-Hopan	1,1	2,04	1,29	1,2
C₂₆/C₂₅ trisiklik trepan	0,7	1,0	1,1	0,7
Diasteran/Steran oranı	100	123	90	105
C₂₂/C₂₁ trisiklik trepan	0,26	0,31	0,29	0,26
C₂₄/C₂₃ oranı	0,55	0,5	0,56	0,59
C₃₅/C₃₄ homohopan oranı	0,44	0,72	0,65	0,42
C₃₅/(C₃₁-C₃₅) indeksi	0,06	0,04	0,03	0,06
C₃₁ 22R/C₃₀ hopan oranı	0,29	0,36	0,49	0,25
22S/(22S+22R) (C₃₂) oranı	0,46	0,35	0,18	0,30
C₂₉Ts/(C₂₉ hopan+C₂₉Ts)	0,23	0,16	0,21	0,15
Moretan/Hopan oranı	1,68	0,67	0,84	0,34
Ts/(Ts+Tm) oranı	0,30	0,20	0,08	0,31
C₂₄/C₂₆ tri. terpan oranı	0,24	0,44	0,51	0,19
C₂₃/(C₂₃+C₃₀) tri. terpan oranı	0,69	0,57	0,35	0,67
20S/(20S+20R) (C₂₈) steran	0,29	0,15	0,14	0,32
$\beta\beta$/($\beta\beta$+$\alpha\alpha$) (C₂₈) steran	0,36	0,32	0,21	0,50
iso-steran (%)	24,6	38,5	27,8	27,3
n-steran (%)	35,6	43,6	59,3	32,4
dia-steran (%)	39,8	17,9	12,9	40,3
Ts/Tm	0,43	0,25	0,09	0,45
Oleanan indeksi	23,6	8,4	6,1	12,9
Gameseran/C₃₀ Hopan	0,30	0,16	0,04	-



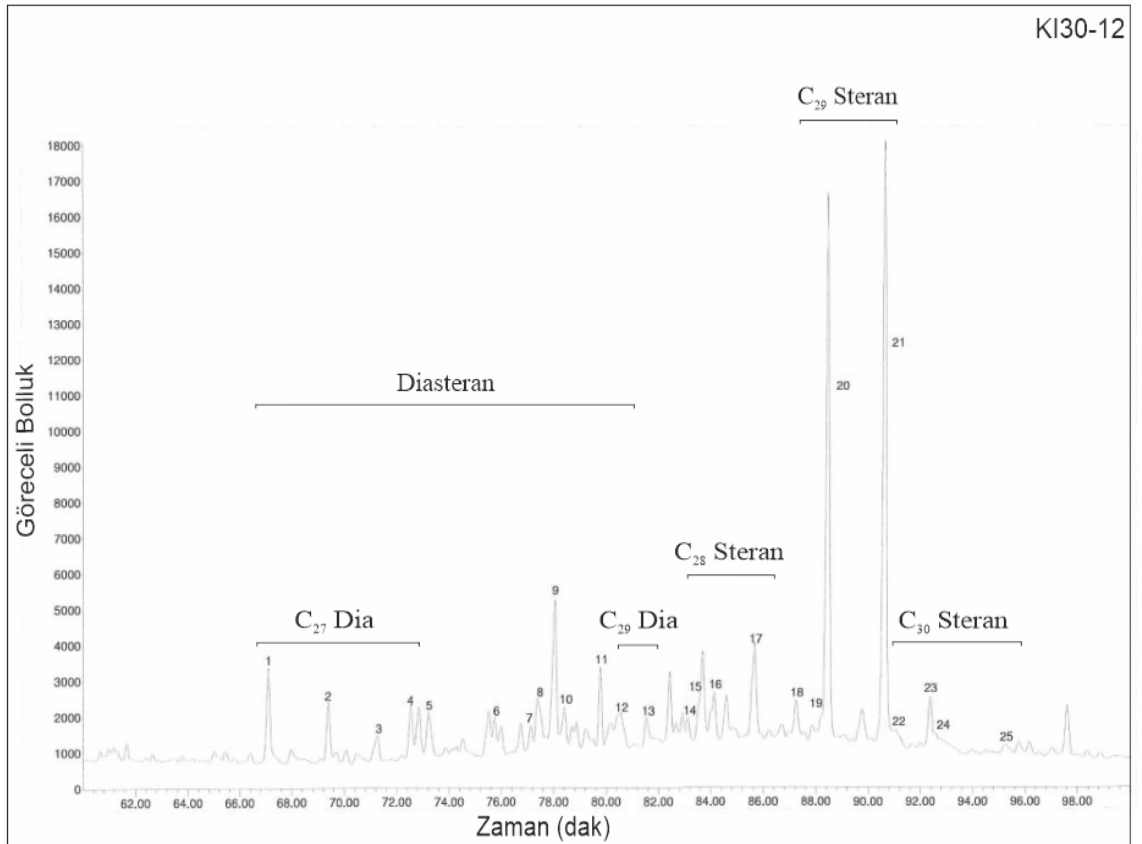
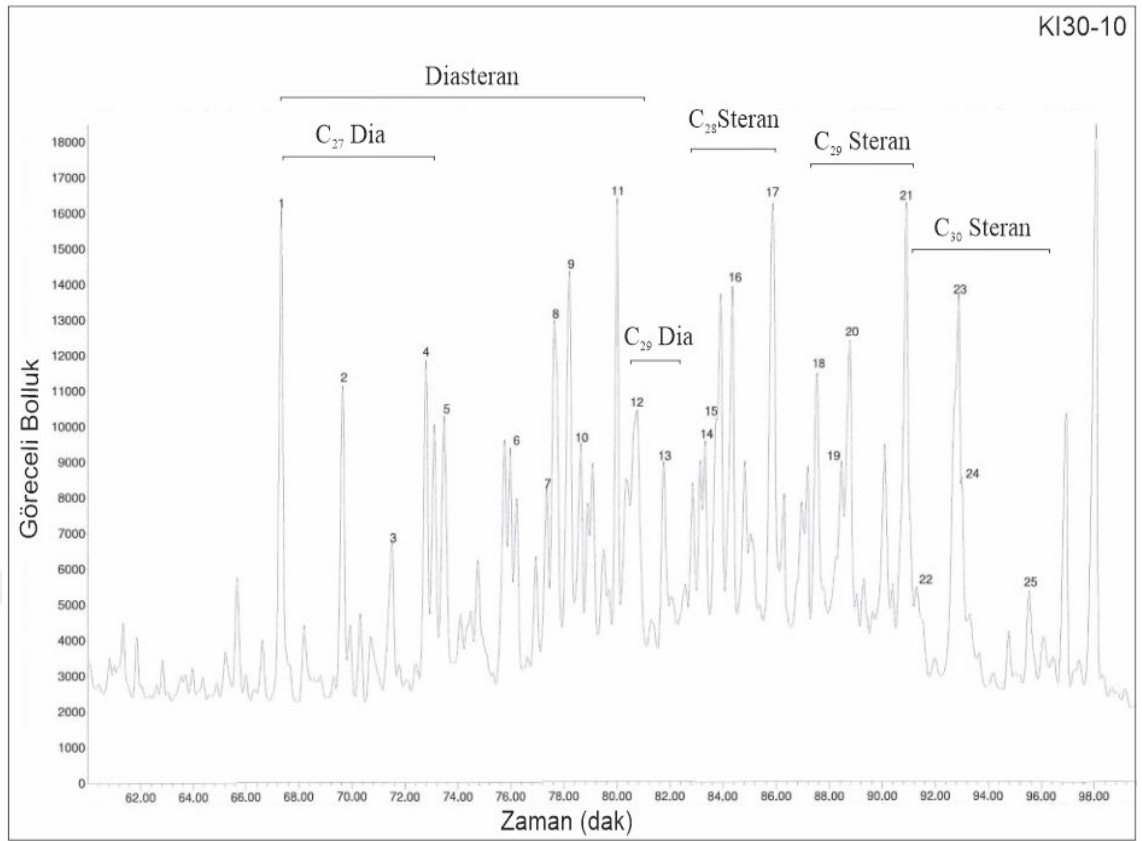
Şekil 4.11. m/z 191 kütle kromatogramından elde edilen steran dağılımları



Şekil 4.11'in devamı



Şekil 4.12. m/z 217 kütle kromatogramından elde edilen steran dağılımları



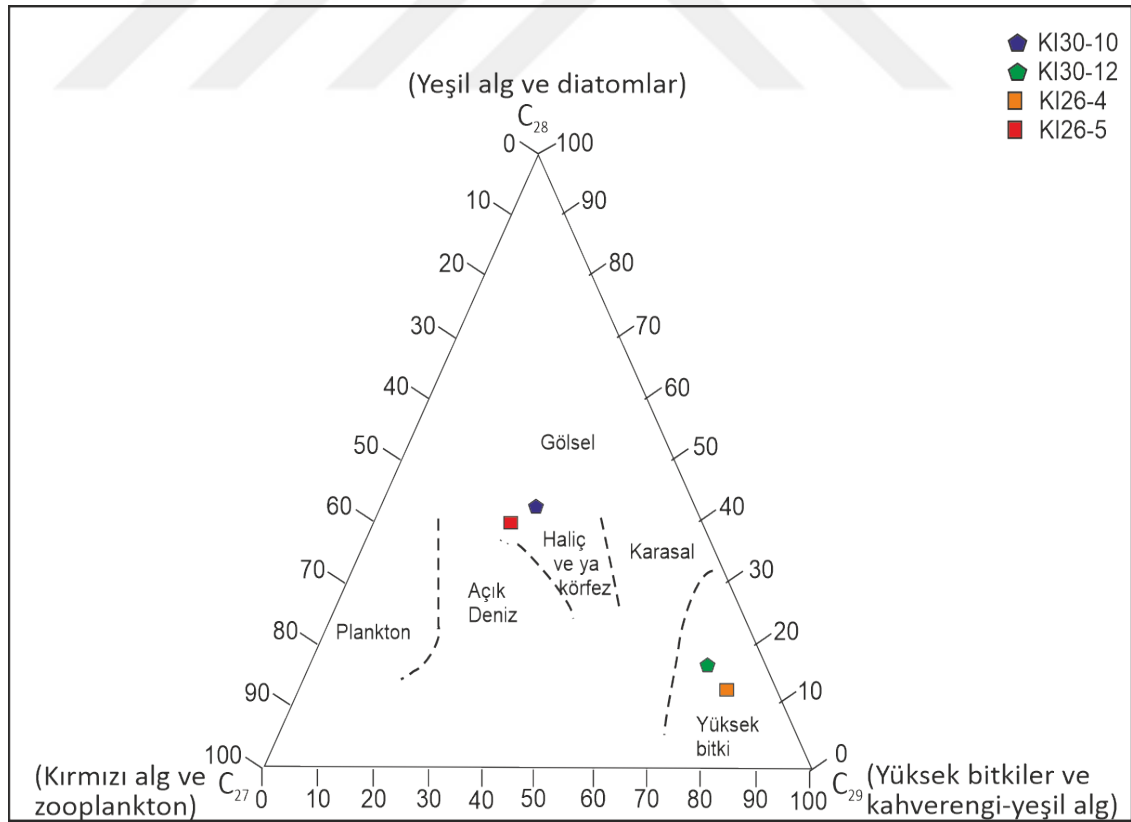
Şekil 4.12'nin devamı

Organik madde tipine bağlı olarak değişim gösteren düzenli steranlar (C_{27} - C_{30}) paleoortamsal değerlendirilmelerinde önemli bilgiler vermektedir (Hökerek 2015). Çalışma sahasına ait örneklerin C_{27} , C_{28} ve C_{29} üçgen diyagramında dağılımı Şekil 4.13’de verilmiştir. M/z 217 kütle kromatogramından elde edilen steran dağılımları C_{27} , C_{28} ve C_{29} aşağıda değerlendirilmiştir (Çizelge 4.4):

KI30-10 nolu numuneden elde edilen steran dağılımları bir birlerine yakın değerlerde hesaplanmış ve $C_{27}>C_{29}>C_{28}$ şeklinde belirlenmiştir. KI30-12 nolu numuneden elde edilen steran dağılımlarına göre ise baskın steran C_{29} olup $C_{29}>C_{27}>C_{28}$ sıralaması söz konusudur.

KI26-4 nolu numuneden elde edilen steran dağılımlarına göre baskın steran C_{29} olup $C_{29}>C_{27}>C_{28}$ sıralaması belirlenmiştir. KI26-5 nolu numuneden elde edilen steran dağılımları ise bir birlerine yakın değerlerde hesaplanmıştır ve $C_{27}>C_{28}>C_{29}$ sıralaması söz konusudur.

İncelenen örneklerde C_{27} steranların kısmen egemenliği alg içeren gölsel organik maddenin, C_{29} steranların egemenliği ise karasal organik maddenin varlığına işaret etmektedir (Huang ve Meinschein 1979; Robinson 1987; Abrams vd. 1999). Aynı sondaj kuyularından elde edilen numunelerin steran dağılımlarının farklılık göstermesinin nedeni, örneklerin farklı derinliklerden temin edilmesi ile ilgilidir.



Şekil 4.13. İncelenen örneklerin üçgen diyagramda m/z 217 kütle kromatogramından elde edilen steran dağılımları (C_{27} , C_{28} ve C_{29})

Steran dağılımlarına göre KI30-10 ve KI26-5 örneklerinde dia>normal>isosteran sıralaması, KI30-12 ve KI26-4 örneklerinde ise normal>iso>diasteran sıralaması belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Steranlardan farklı olarak diasteranlar düzensiz steranlar olarak bilinmektedir. Karbonat ve ya kırıntılı kaynak kayayı belirtecisi olan diasteran/steran oranının düşük değerleri anoksik ortam ve kil değeri düşük olan karbonat kayanın varlığını ortaya koymakta olup yüksek değerleri ise kilce zengin kaynak kayaya işaret etmektedir. Fakat istisnalarla (kil oranı düşük olan kireçtaşı ile organik madde bakımından fakir karbonat) mümkündür (Peter ve Moldowan 1994; Peters vd. 2005). Olgunlaşma düzeyi, litoloji ve biyolojik bozunmaya bağlı olarak kaynak kayalarda diasteran/steran oranı değişim göstermektedir. Çünkü yüksek biyodegradasyon ve olgunluğun artmasıyla diasteran/steran oranı da artmaktadır. Genellikle organik fasiyes yorumlamalarında kullanılmakta olup olgunlaşma düzeyi ve ortamsal değerlendirilmelerde de önemli bilgiler vermektedir. Diasteran/steran oranı ile ilgili değerlendirmeler yapılırken n-alkan, isoprenoid ve 25-norhopan varlığı biyodegradasyon belirtecisi olmasından dolayı birlikte değerlendirilmesi önemlidir. Ayrıca diasteran/steran oranının yüksek değerlerde olması ve organik maddenin olgunlaşmamış (ort. Tmax 416 °C) safhada belirlenmesi biyolojik bozunmaya işaret etmektedir (Hökerek 2015). Çalışma sahasına ait örneklerin diasteran/steran oranı yüksek değerler (90-123) göstermekte ve yüksek kil içeriğine sahip kırıntılı kaynak kayaya işaret etmektedir (Çizelge 4.4).

Kaynak kayalarda karbonatlığı belirten C₂₉ (norhopan)/C₃₀ (hopan) oranının yüksek değerlerinin (>1) anoksik koşullardaki karbonat ve marnların varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu oranın düşük değerleri (<1) ise kırıntılı kaynak kayanın varlığını ortaya koymaktadır (Riva vd. 1989; Waples ve Machihara 1991; Peters vd. 2005). İncelenen örneklerde bu oran düşük değerler (0,74-0,89) göstermekte ve kırıntılı kaynak kayaya işaret etmektedir (Çizelge 4.4).

Steran/hopan oranı kaynak kayada bulunan yüksek bitki ve alglerin bakteriyel organik madde girdisine oranını belirtmektedir. Düşük değerlerdeki (<1) steran/hopan oranı karasal ve mikrobiyal organik maddeye, yüksek değerleri ise (>1) çökelim ortamında alglerin varlığını ortaya koymaktadır (Tissot ve Welte 1984; Moldowan vd. 1985). Çalışma sahasına ait örneklerin steran/hopan oranı 1'den büyük değerlerde (1,1-2,04) belirlenmiştir (Çizelge 4.4). Fakat bu oranın değerlendirmelerde tek başına kullanılması doğru sonuçlar vermeyebilir.

Biyomarker parametresi olarak kullanılan bir diğer indeks oleanan oranı karasal kaynaklardan (angiospermiler) türediği düşünülmektedir. Kaynak kayada yüksek oleanan değeri (>30) önemli karasal organik maddeye, düşük değerleri ise (<10) önemsiz karasal girdinin varlığını belirtmektedir (Peters ve Moldowan 1991; Hunt 1995). İncelenen örneklerin oleanan değerleri 6,1-23,6 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.4).

Gameseran bir çok kaynak kaya ve petrolde bulunmakta olup, çökelim parametresi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca biyodegradasyona karşı dirençli olmasıyla bilinmektedir. Yüksek gameseran miktarı aşırı tuzlu ve yüksek indirgeyici gölsel veya denizel ortama işaret etmekte olup, yokluğu bunun aksini ispat etmemektedir (Hunt 1995; Moldowan vd. 1985). Yorumlamalarda gameseran indeksi Gameseran/C₃₀ Hopan olarak hesaplanmıştır (Peters vd. 2005). İncelenen örneklerden bir örnek hariç

(KI26-5) tüm örneklerde gameseran tespit edilmiş ve düşük değerlerde (0,04-0,3) belirlenmiştir (Çizelge 4.4).

Kaynak kayanın çökelme sürecinde oluşan farklılıkları belirten homohopan dağılımlarındaki değişimler paleoortam değerlendirilmesinde çok sık kullanılan bir parametredir (Hunt 1995). C_{31} 'den C_{35} 'e kadar düzenli bir azalış kırıntılı bir fasiyesin varlığını ortaya koymaktadır. Bunun nedeni suboksik ve ya aşırı oksik koşullara bağlıdır (Waples ve Machihara 1991). Çalışma sahasına ait örneklerin C_{31} - C_{35} homohopan dağılımları kırıntılı fasiyese işaret etmektedir. Ayrıca homohopan indeksi olan homohopan oranı (C_{35}/C_{31} - C_{35}) incelenen örneklerde düşük değerlerde (0,03-0,06) belirlenmiştir (Çizelge 4.4).

C_{35}/C_{34} homohopan oranı bir diğer otam parametresi olarak kullanılmaktadır. Bu oranın 1'den büyük olması ortamın anoksik, 1'den küçük olması ise ortamın suboksikliğine işaret eder (Peters ve Moldowan 1991). Çalışma sahasına ait örneklerin C_{35}/C_{34} homohopan oranı 0,42-0,72 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.4).

Ts/Tm oranı ısısal olgunluk ve organik madde türüne bağlı olarak etkilenebilir. Buna göre olgunluk belirleyici olarak kullanılması tavsiye edilmemektedir. Çünkü fasiyes etkisine bağlı olarak Ts/Tm oranı değişim sergilemektedir. Ts/Tm oranı anoksiklere göre oksik sedimanlarda yüksek değerler (>6) göstermektedir (Moldowan vd. 1986). Çalışma sahasına ait örneklerin Ts/Tm oranı 0,09-0,45 arasında değişmektedir (Çizelge 4.4).

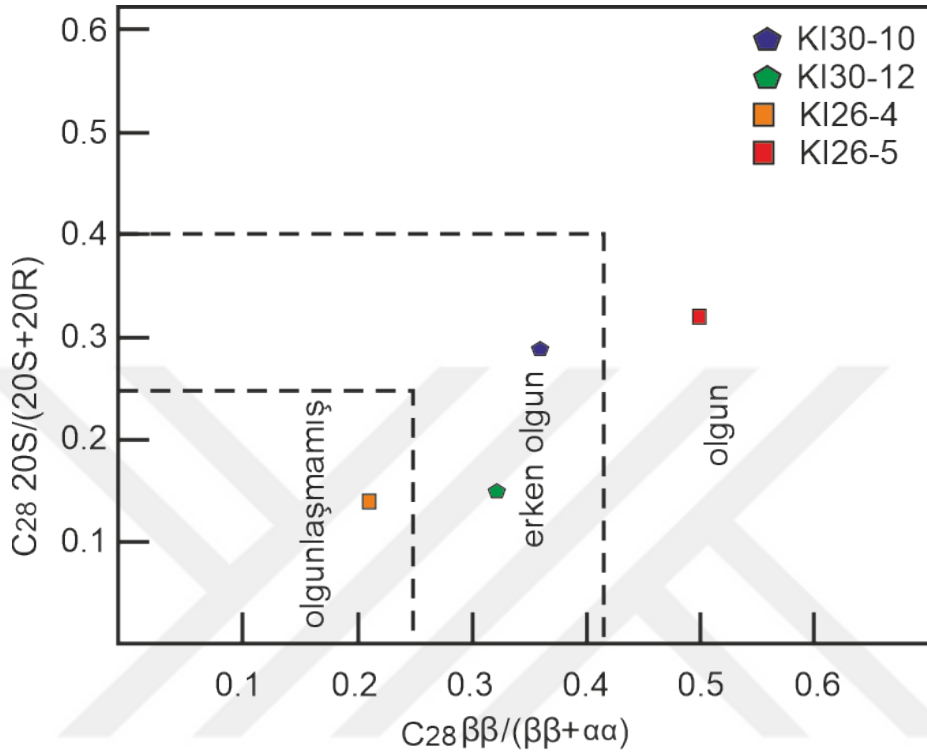
Bu tez çalışma kapsamında olgunluk parametreleri olarak m/z 191 ve m/z 217 kromatogramları kullanılarak moretan/hopan, $22S/(22S+22R)$ homohopan, Ts/(Ts+Tm), $C_{29}Ts/(C_{29}H+C_{29}Ts)$, $20S/(20S+20R)$ ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ oranları değerlendirilmiştir.

$20S/(20S+20R)$ ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı olgunlaşma ile birlikte artar ve sırasıyla 0,55 ve 0,7'de dengeye ulaşır (Mackenzie ve McKenzie 1983; Seifert ve Moldowan 1986; Waples ve Machihara 1991; Marzi ve Rullkötter 1992; Peters ve Moldowan 1993; Hunt 1995). Çalışma sahasına ait örneklerin $20S/(20S+20R)$ steran oranı 0,14-0,32, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranı ise 0,21-0,50 aralığında değişmiştir (Çizelge 4.4). Değerler dengeye ulaşmamış olduğundan olgunlaşmamış-erken olgun düzeye işaret etmektedir (Şekil 4.14).

Moretan/hopan oranı ısısal olgunlaşmanın artmasıyla azalırken (Seifert ve Moldowan 1980; Conford vd. 1983; Kvenvolden ve Simoneit 1990), Ts/Ts+Tm oranı ise olgunlaşma ile artmaktadır (Moldowan vd. 1986; Seifert ve Moldowan 1978; Aquino Neto vd. 1983). Çalışma sahasına ait örneklerde yüksek moretan/hopan oranı (0,34-1,68) ve düşük Ts/Ts+Tm oranı (0,08-0,31) kömürlerin olgunlaşmamış düzeyde olduğuna işaret etmektedir (Çizelge 4.4).

$22S/(22S+22R)$ (C_{31}) Homohopan indeksi olgunluğun artmasıyla yükselmekte ve 0,6'da dengeye ulaşmakta olup, erken olgun seviyeyi belirtmektedir (Schoell vd. 1983; Seifert ve Moldowan 1986; Zumberge 1987). İncelenen örneklerde $22S/(22S+22R)$ C_{31} homohopan oranı 0,18-0,46 arasında değişmekte ve dengeye ulaşmadığı için olgunlaşmamış safhada bulunmaktadır (Çizelge 4.4).

$C_{29}Ts/(C_{29}Hopan+C_{29}Ts)$ oranı olgunlaşma düzeyi artmasıyla yükselmektedir (Moldowan vd. 1991). İncelenen örneklerde bu oran 0,15-0,23 arasında değişim göstermiş ve olgunlaşmamış düzeye işaret etmektedir (Çizelge 4.4).



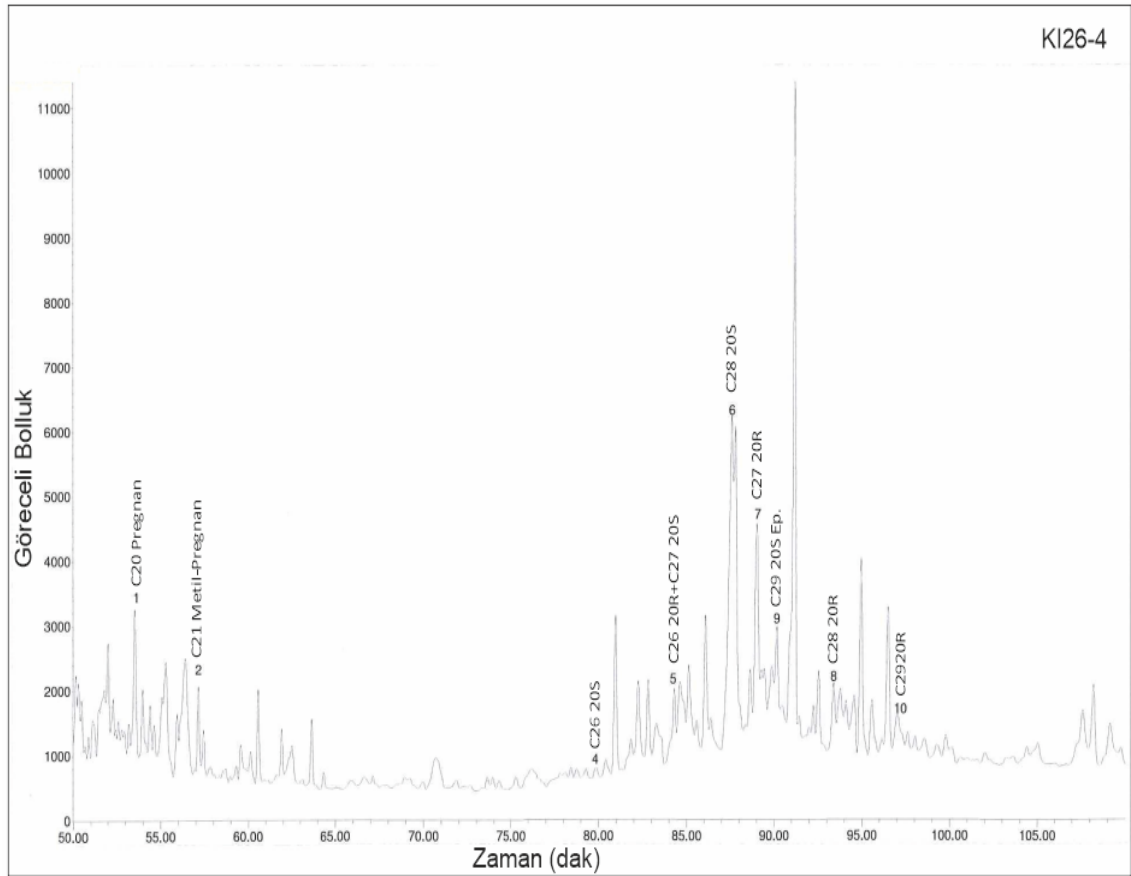
Şekil 4.14. Örneklerin olgunlaşma derecesini gösteren $20/(20S+20R)-\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ diyagramı

4.4.2.3. Monoaromatik ve triaromatik steroidler

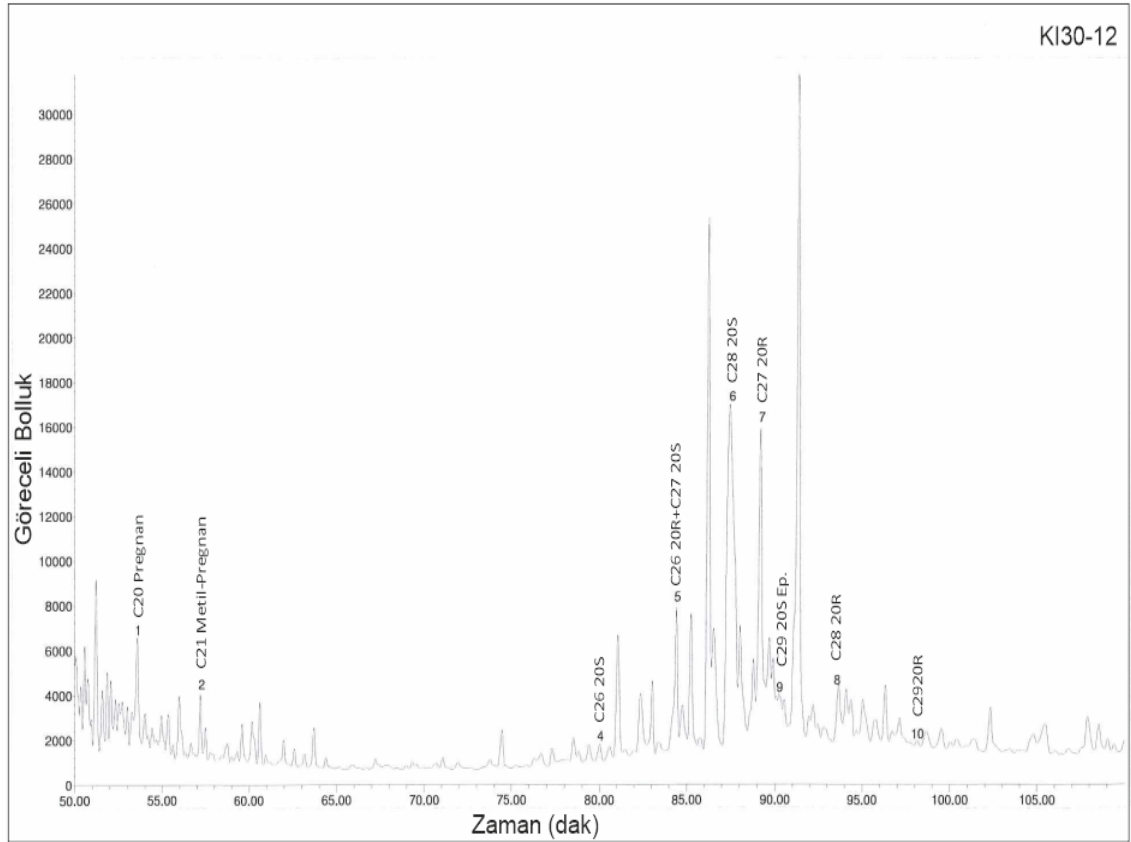
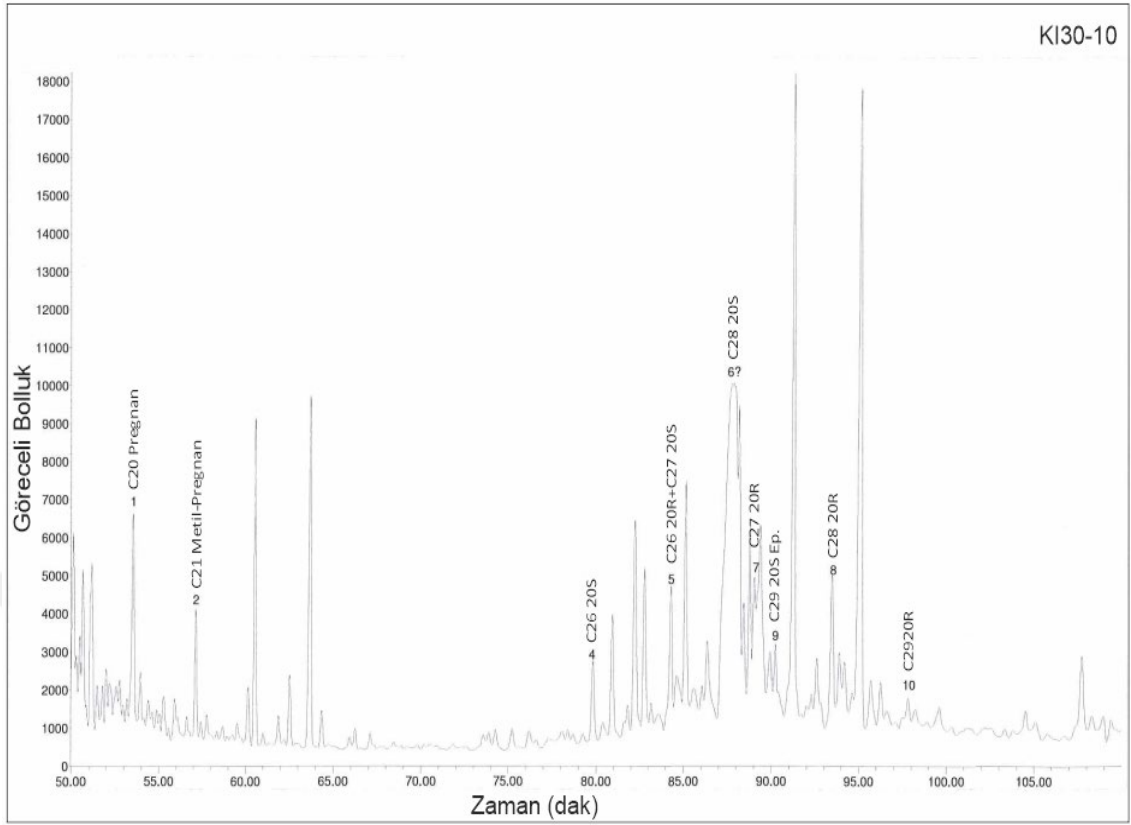
İncelenen örneklerde doymuş hidrokarbon GC-MS analitik yöntemi kullanılarak m/z 231 ve m/z 253 kütle kromatogramlarından elde edilen triaromatik ve monoaromatik steroidlerin dağılımları şekil 4.15 ve 4.16'da verilmiştir. Aromatik hidrokarbonlar termal olgunluk, organik madde kaynağı ve depolanma ortamı hakkında önemli bilgiler vermektedir (Radke vd. 1982; Alexandr vd. 1985; Hughes vd. 1995). Özellikle monoaromatik ve triaromatik steroidler n-alkanlara göre biyodegradasyondan çok az etkilenmektedir (Volkman vd. 1983). Monoaromatik ve triaromatik steroid değerleri kullanılarak hesaplanan parametreler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. İncelenen örneklerin aromatik hidrokarbon parametreleri

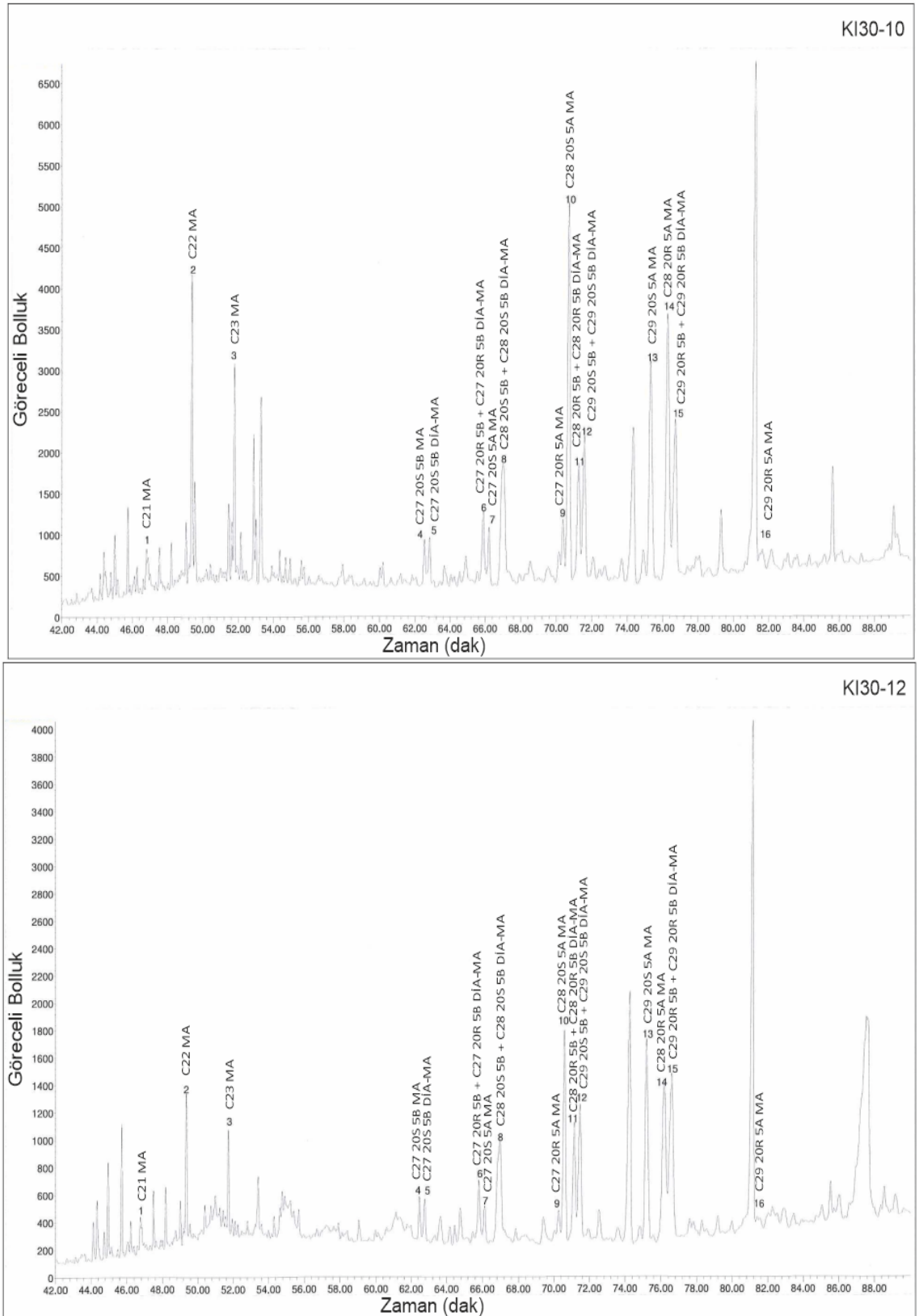
Aromatikler \ Örnek No	KI30-10	KI30-12	KI26-4
MA (I) / MA (I+II)	0,13	0,11	0,16
MA (I) / MA (I+II) ^I	0,17	0,16	0,23
TA (I) / TA (I+II) ^I	0,37	0,20	0,38
Dia/ (Dia + Reg) (MA)	0,51	0,49	0,52
C ₂₀ / (C ₂₀ + C ₂₈ R) (TA)	0,57	0,68	0,75
C ₂₈ (TA) / C ₂₈ (TA) + C ₂₉ (MA)	0,51	0,82	0,29
%C ₂₇ (MA)	12,1	15,4	20,1
%C ₂₈ (MA)	40,5	44,5	41,2
%C ₂₉ (MA)	47,4	40,1	38,7



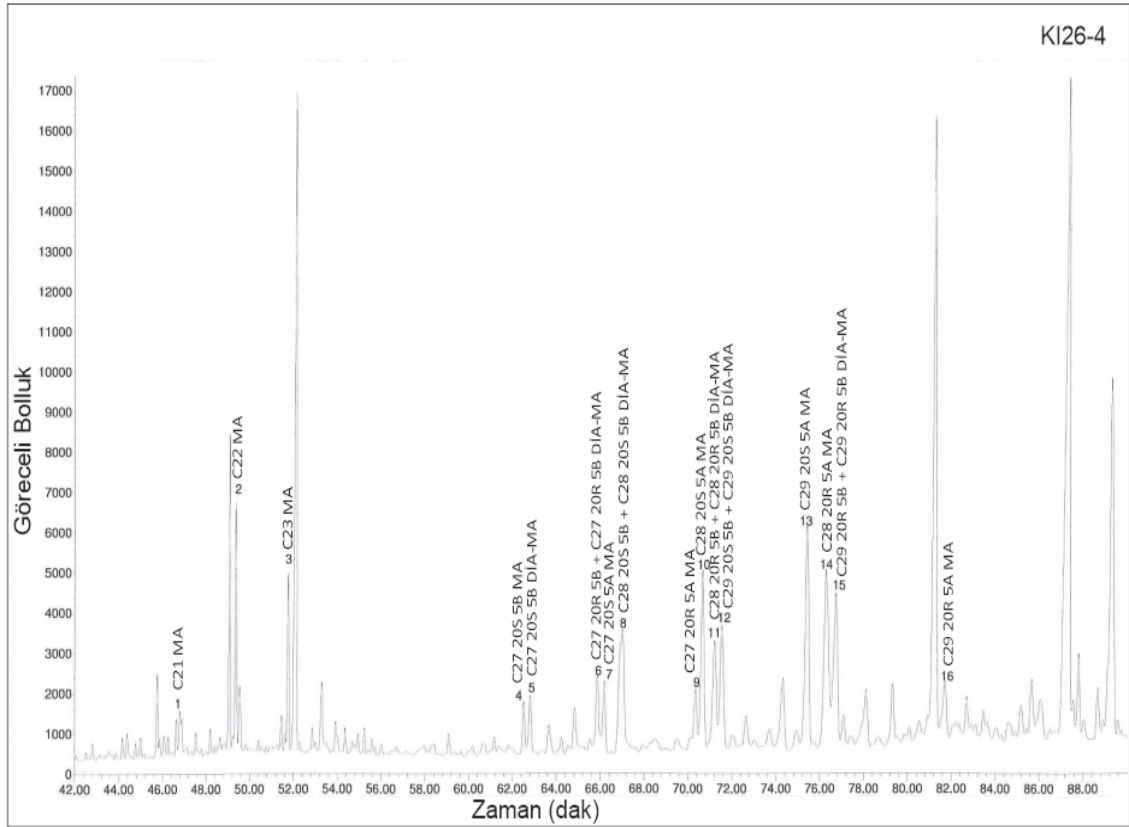
Şekil 4.15. m/z 231 kütle kromatogramından elde edilen triaromatik steran dağılımları



Şekil 4.15'in devamı



Şekil 4.16. m/z 253 kütle kromatogramından elde edilen monoaromatik steran dağılımları



Şekil 4.16'nın devamı

M/z 253 kromatogramından elde edilen C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ monoaromatik steroidlerin % değerleri hesaplanmış ve C₂₈ ile C₂₉ steroidlerin yüzde değerleri arasında az bir fark belirlenmiştir. KI30-10 nolu numunede C₂₉>C₂₈>C₂₇, KI30-12 nolu numunede ise C₂₈>C₂₉>C₂₇ sıralaması belirlenmiştir. KI26-4 nolu numunede ise C₂₈>C₂₉>C₂₇ sıralaması söz konusudur (Çizelge 4.5). Böyle bir dağılıma sahip monoaromatik steroidler çökelim ortamının karasal ve alg içeren gölsel organik maddenin egemenliğini ortaya koymaktadır (Peters ve Moldowan 1993; Peters vd. 2005).

Termal olgunluğun artmasıyla MA(I) değeri MA(II) değerine kıyasla artış göstermektedir (Hunt 1996). MA(I)/MA(I+II) ve TA(I)/TA(I+II) oranları olgunluk parametresi olarak kullanılmakta ve erken olgun % 10, petrol zirvesini % 60 ve geç olgunluğa %100'lük oran işaret etmektedir (Peters vd. 2005). İncelenen örneklerde MA(I)/MA (I+II) oranı 0,11-0,16 arasında, TA(I)/TA(I+II)^I oranı ise 0,20-0,38 arasında değişim göstermektedir (Çizelge 4.5). Böyle bir değişim olgunlaşmamış evreye işaret etmektedir.

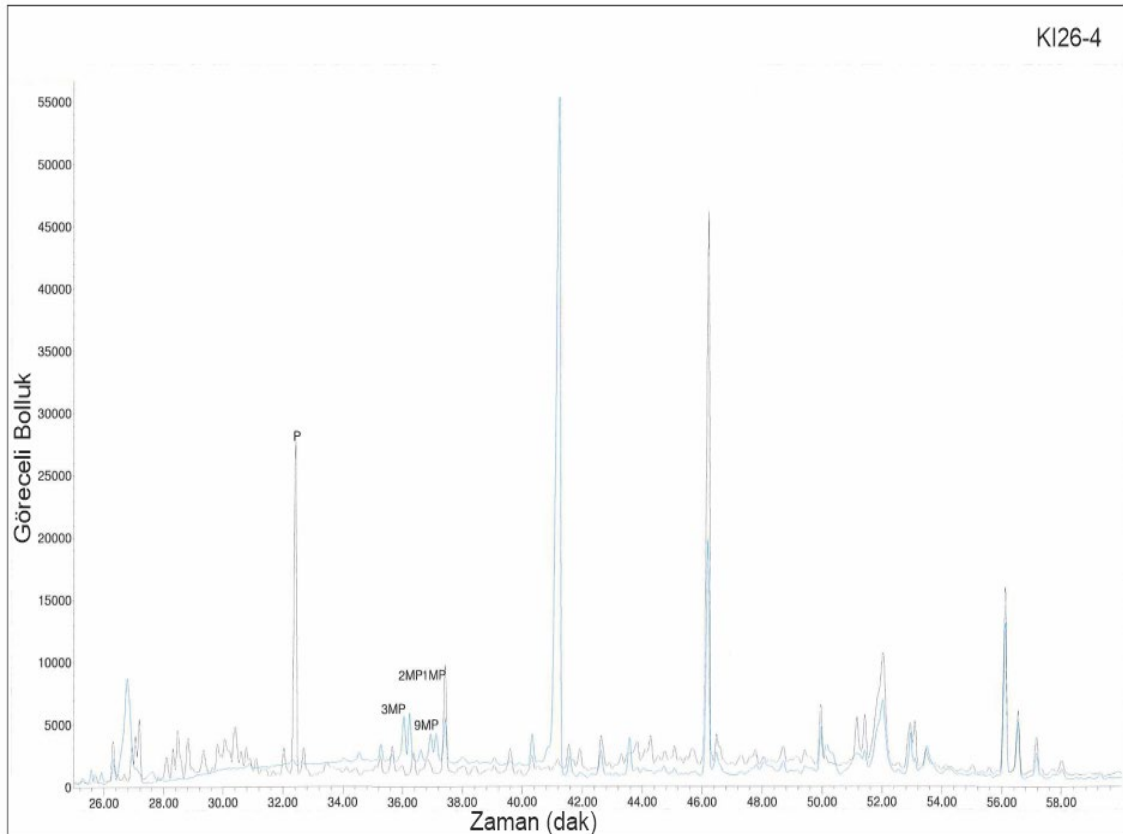
C₂₈(TA)/C₂₉(MA)+C₂₈(TA) oranı ısısal olgunlukla artmaktadır (Peters ve Moldowan 1993; Hunt 1995; Peters vd. 2005). İncelenen örneklerde düşük değerlerde (0,29-0,82) belirlenmiş olup (Çizelge 4.5) olgunlaşmamış-erken olgun organik maddeye işaret etmektedir.

Dia/(Dia+Reg)MA oranı olgunluk değerlendirmelerinde kullanılmakta ve ısısal olgunluğun artmasıyla yükselim göstermektedir (Peters ve Moldowan 1993; Mackenzie vd. 1981; Moldowan ve Fago 1986). Çalışma sahasına ait örneklerin Dia/(Dia+Reg) MA oranları hesaplanmış ve düşük değerler (0,49-0,52) belirlenmiştir (Çizelge 4.5). Bu durum incelenen örneklerin olgunlaşmamış-erken olgun safhada olduğunu ortaya koymaktadır.

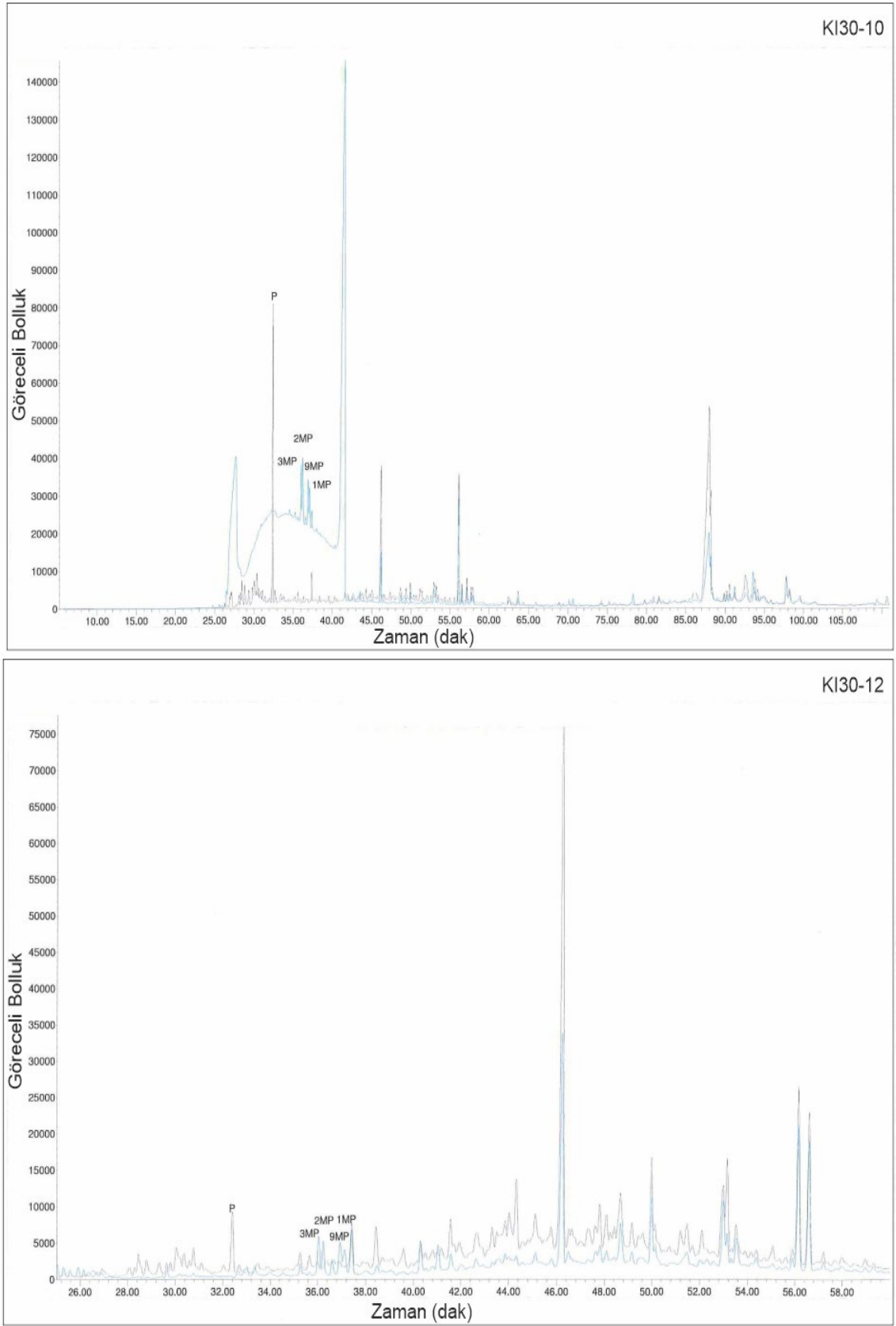
$C_{20}/(C_{20}+C_{28})$ TA triaromatik steroid oranı bir diğer olgunluk parametresi olarak kullanılabilir (Peters ve Moldowan 1993). Bu oran düşük değerlerde (0,57-0,75) belirlenmiş ve olgunlaşmamış-erken olgun evreye işaret etmektedir (Çizelge 4.5).

4.4.2.4. Dibenzotiyofenler ve fenantrenler

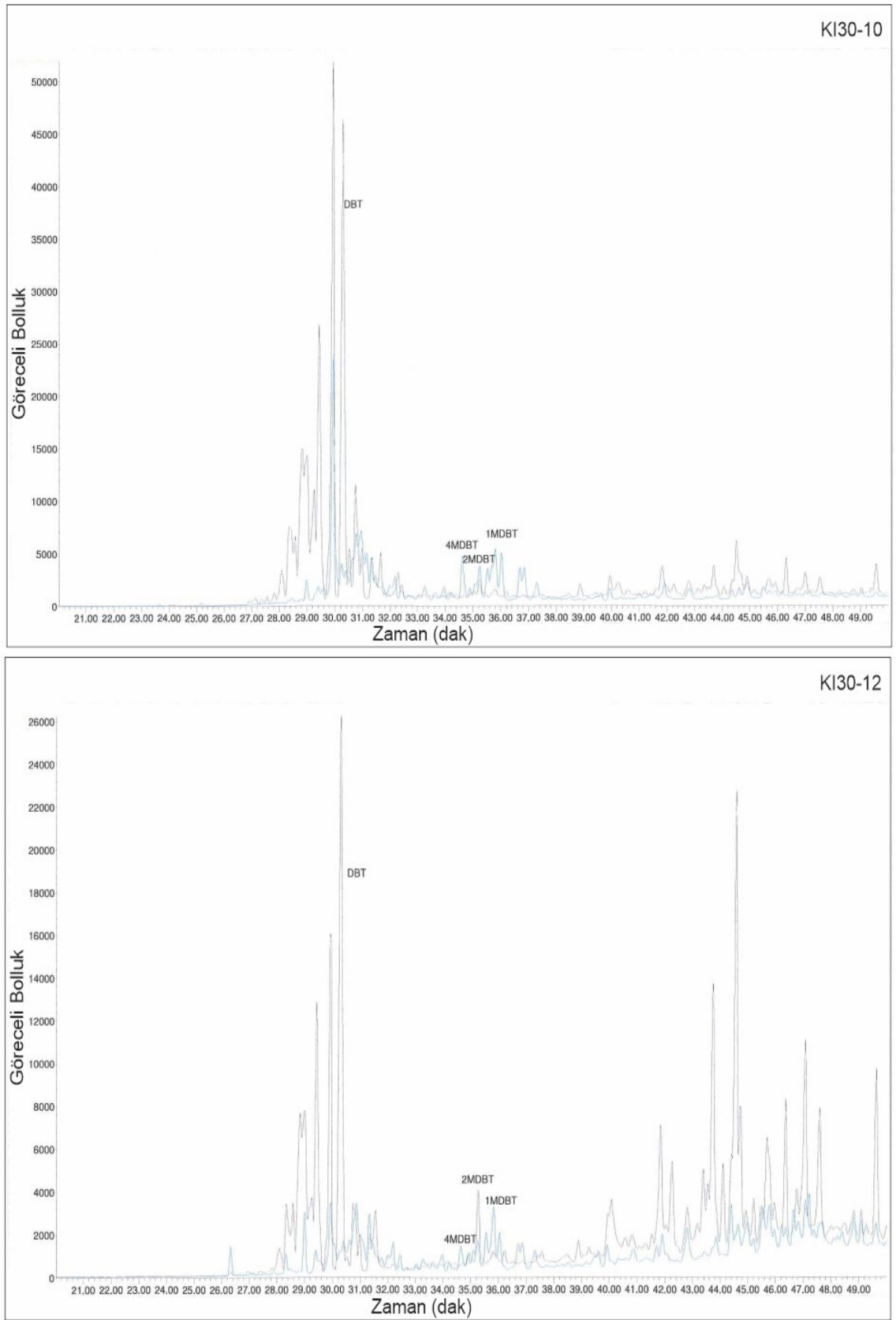
İncelenen örneklerden KI30-10 ve KI26-4 nolu numunelerde fenantren miktarı dibenzotiyofen miktarına göre yüksektir. KI30-12 nolu numunede ise dibenzotiyofen miktarı fenantren miktarından yüksektir. Dibenzotiyofen miktarının yüksekliği göl ortamlarında biriken organik maddeye işaret eder (Hughes vd. 1985). İncelenen örneklerin m/z 178+192 ve m/z 184+198 kütle kromatogramlarından elde edilen fenantren ve dibenzotiyofen dağılımları Şekil 4.17 ve 4.18’de verilmiştir.



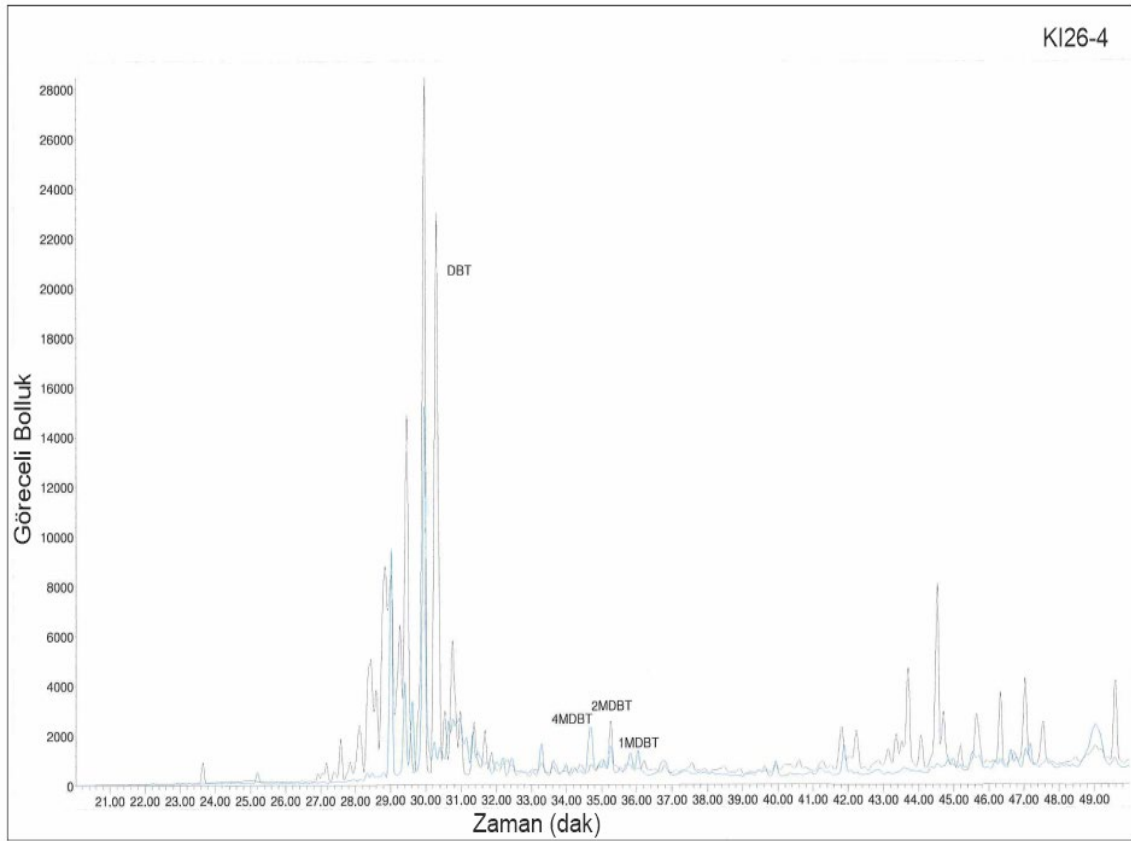
Şekil 4.17. m/z 178+192 kütle kromatogramından elde edilen fenantren dağılımları



Şekil 4.17'nin devamı



Şekil 4.18. m/z 184+198 kütle kromatogramından elde edilen dibenzotiyofen dağılımları

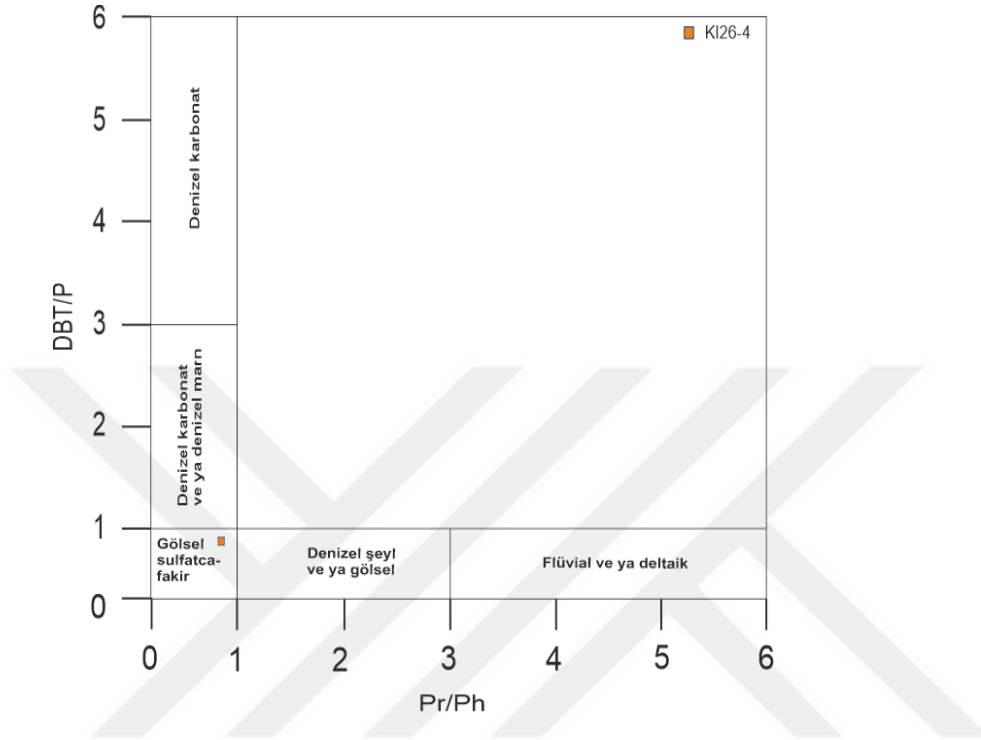


Şekil 4.18'in devamı

Kaynak kayalarda olgunlaşmanın ileri evrelerinde 1MDBT miktarı azalmakta, 4MDBT miktarı ise artmaktadır (Radke vd. 1986; Radke ve Willsch 1994). M/z 184+198 kütle kromatogramından elde edilen tüm örneklerin dibenzotiyofen miktarı (DBT) metildibenzotiyofen miktarlarından (MDBT) yüksek belirlenmiştir (Şekil 4.19). Dibenzotiyofenin (MDBT) izomerleri kullanılarak hesaplanan MDR ve MDR^I parametreleri olgunluk hakkında önemli bilgiler vermektedir (Radke vd. 1986). MDR oranı ısısal olgunluğun artmasıyla artmakta olup Rock-Eval verilerinden olan Tmax ve vitrinit yansıma (Ro) değeri ile iyi korelasyon göstermektedir (Radke 1988). İncelenen örneklerden KI30-10 ve KI30-12 nolu numunelerde MDR oranları sırasıyla 0,94 ve 0,37 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.6). KI26-4 nolu numunede ise 2,39 olarak hesaplanmıştır. MDR^I oranları ise 0,27-0,70 arasında değişim göstermektedir (Çizelge 4.6). KI26-4 nolu numunede MDR oranının yüksek değerde belirlenmesinin termal stresten kaynaklandığı düşünülmektedir (Akaegbobi vd. 2000). Düşük değerlerde belirlenen MDR ve MDR^I oranları olgunlaşmamış-erken olgun evreye işaret etmektedir.

Fenantren, dibenzotiyofen ve izomerlerinin oranları olgunlukla ilişki olup, farklı litoloji, çökeltme ortamı ve organik maddeden etkilenmektedir. Denizel organik maddelerde yüksek miktarda DBT/P oranına rastlanmaktadır. Fakat şeyl ve gölsel kaynak kayalarda ise düşük miktarda DBT/P oranı gözlemlenmektedir (Petersen ve Nytoft 2006). DBT/P ve Pr/Ph oranları kaynak kaya çökeltim ortam ve litolojisi hakkında önemli bilgiler vermektedir (Hughes vd. 1995). DBT/P oranı 0,57-3,12

arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.6). İncelenen örneklerden KI26-4 nolu numunede Pr/Ph değeri hesaplanmış ve DBT/P-Pr/Ph diyagramında sülfat miktarı az olan göl ortam alanında belirlenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. İncelenen örneklerin DBT/P-Pr/Ph diyagramı

Çizelge 4.6. İncelenen örneklerin fenantren ve dibenzotiyofen parametreleri

Örnek No	KI30-10	KI30-12	KI26-4
Fenantrenler			
1MP / 9MP	0,83	0,77	1,08
MPI-1	0,49	0,84	0,36
MPI-2	0,53	0,80	0,37
Dibenzotiyofenler			
MDR	0,94	0,37	2,39
MDR ^I	0,48	0,27	0,70
DBT / P	0,57	3,12	0,82

Aromatik hidrokarbonlardan olan fenantrenler olgunluk hakkında önemli bilgiler vermektedir. MPI-1 indeksi termal olgunluğun bir göstergesi olarak kullanılan parametredir (Radke vd. 1986). Çalışma sahasına ait örneklerin MPI-1 değerleri 0,36-0,84 arasında değişim göstermiştir. Ayrıca bir diğer olgunluk parametresi olan MPI-2

indeksi yüksek olgunluğa sahip kömürlerde >2 , orta olgunluğa sahip kömürlerde 0,8-1 arasında ve düşük olgunluğa sahip kömürlerde ise $<0,8$ olmaktadır (Angelin vd. 1983; Radke 1987; İvanov ve Golovko 1992). İncelenen örneklerin MPI-2 değerleri 0,37-0,80 arasında hesaplanmış ve olgunlaşmamış-erken olgun düzeye işaret etmektedir (Çizelge 4.6).

M/z 178+192 kütle kromatogramından elde edilen 1-metilfenantrenin (1-MP) 9-metilfenantren (9-MP) piklerinin oranı organik maddenin kaynağı hakkında önemli bilgiler vermektedir. 1MP/9MP oranının 1'den büyük değerleri karasal organik maddeye işaret etmektedir (Budzinski vd. 1995). İncelenen örneklerin 1MP/9MP oranı 0,77-1,08 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.6).

4.4.3. Kömürlerin petrografik özellikleri

4.4.3.1. Maseral analizi değerlendirilmesi

İlgın (Konya) Pliyosen yaşlı kömür birimlerinden elde edilen 5 örnek üzerinde maseral analizi yapılmıştır. Maseral analizinden elde edilen değerlerle ortam özellikleri hakkında yorumlamalar yapılmıştır. İncelenen örneklerin maseral analiz sonuçları Çizelge 4.7'de verilmiştir.

Çalışma sahasından elde edilen kömür birimlerinin maseral analiz sonucuna baktığımızda bol miktarda bulunan maseral grubu (% 62-73) hüminit maseralleridir. Diğer maseral grubu olan liptinitler % 2-4 arasında değerler göstermektedir. İnertinit maseralleri ise % 8-14 arasında değerler sunmaktadır. Ayrıca kömür örneklerinde maseral gruplarından başka inorganik maddelere de (kil-silikat ve pirit) rastlanmaktadır. İncelenen örneklerde kil ve silikat değerleri % 13-18 arasında, pirit değerleri ise % 3-5 arasında değişmektedir. Kömür örneklerinin maseral grupları ile ilgili üçgen diyagramı Şekil 4.20'de verilmiştir. İncelenen örneklerin maseral analizinden elde edilen mikroskopik görüntüleri Şekil 4.21'de verilmiştir.

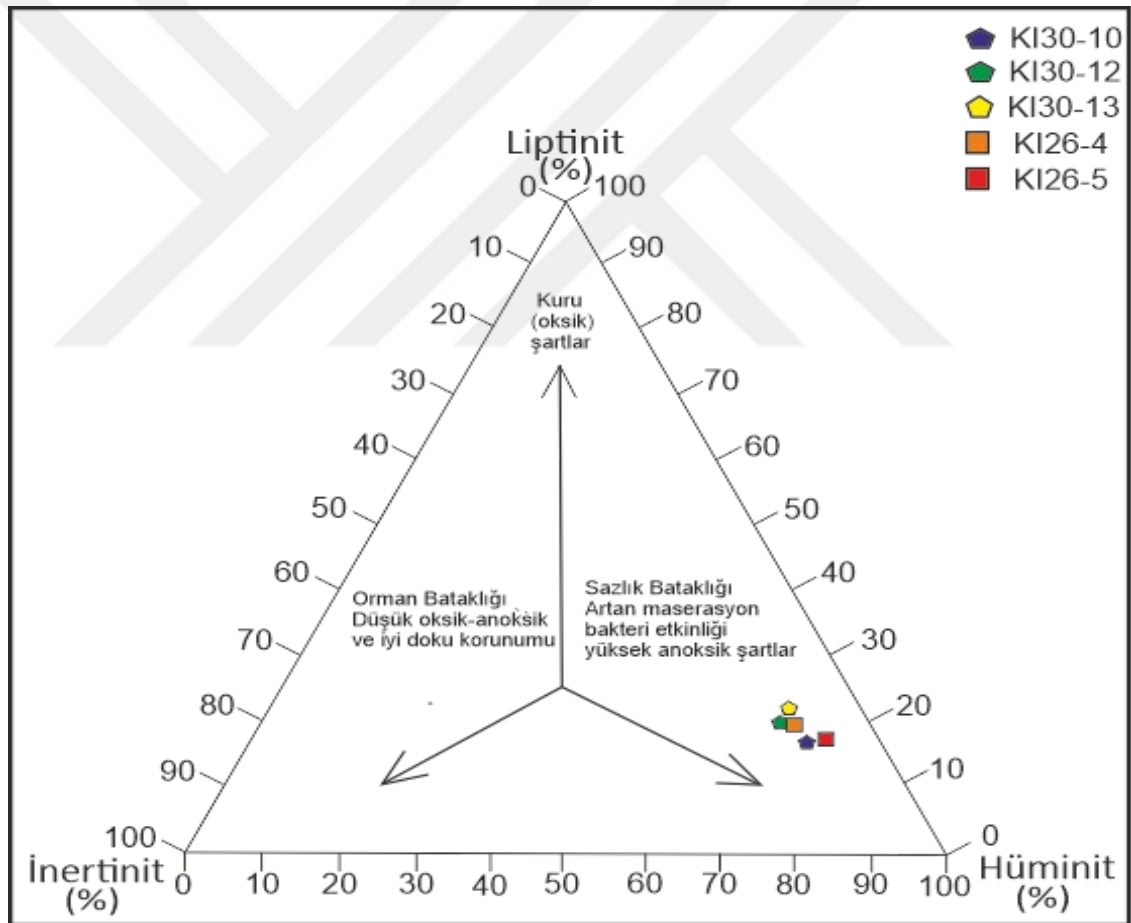
Maseral analiz sonucuna göre hüminit grubu maseralleri incelendiğinde genellikle hacimce yüzde değerleri en yüksek olan maseral gelinittir. Örnekler içerisinde gelinitlerden başka önemli miktarda detrinit maseralleri de bulunmaktadır. Az miktarda ise ülminit, tekstinit, korpohüminit ve atrinit maserallerine de rastlanmıştır (Çizelge 4.7).

Hüminit grubu maserallerinin alt grubunda olan jelohüminit maserallerinden olan gelinitler düşük ranklı linyitlerin yaygın maserallerinden olup hücresel yapıya sahip olmayan şekilsiz hümit jellerden oluşmaktadır (Sykrova vd. 2005). Yüksek miktarda gelinit maseralinin varlığı kömürdeki organik madde dokusunun bozulmasına işaret etmekte olup oluşum esnasında pH oranının nötre yaklaştığını göstermektedir (Flores 2002; Stach vd. 1982). İncelenen örneklerin hepsinde gelinit maseraline rastlanmış ve % 20-39 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.7). Jelohüminit alt grubunda yer alan korpohüminit maserali iki örnekte belirlenmiş ve düşük değerler (% 2-4) göstermiştir (Çizelge 4.7). Korpohüminit maserali turba ve linyitlerde bol miktarda bulunmamaktadır. Ayrıca hücre dolgusu olarak ağaç ve mantarların dahilinde tespit edilmektedir (Soos 1964).

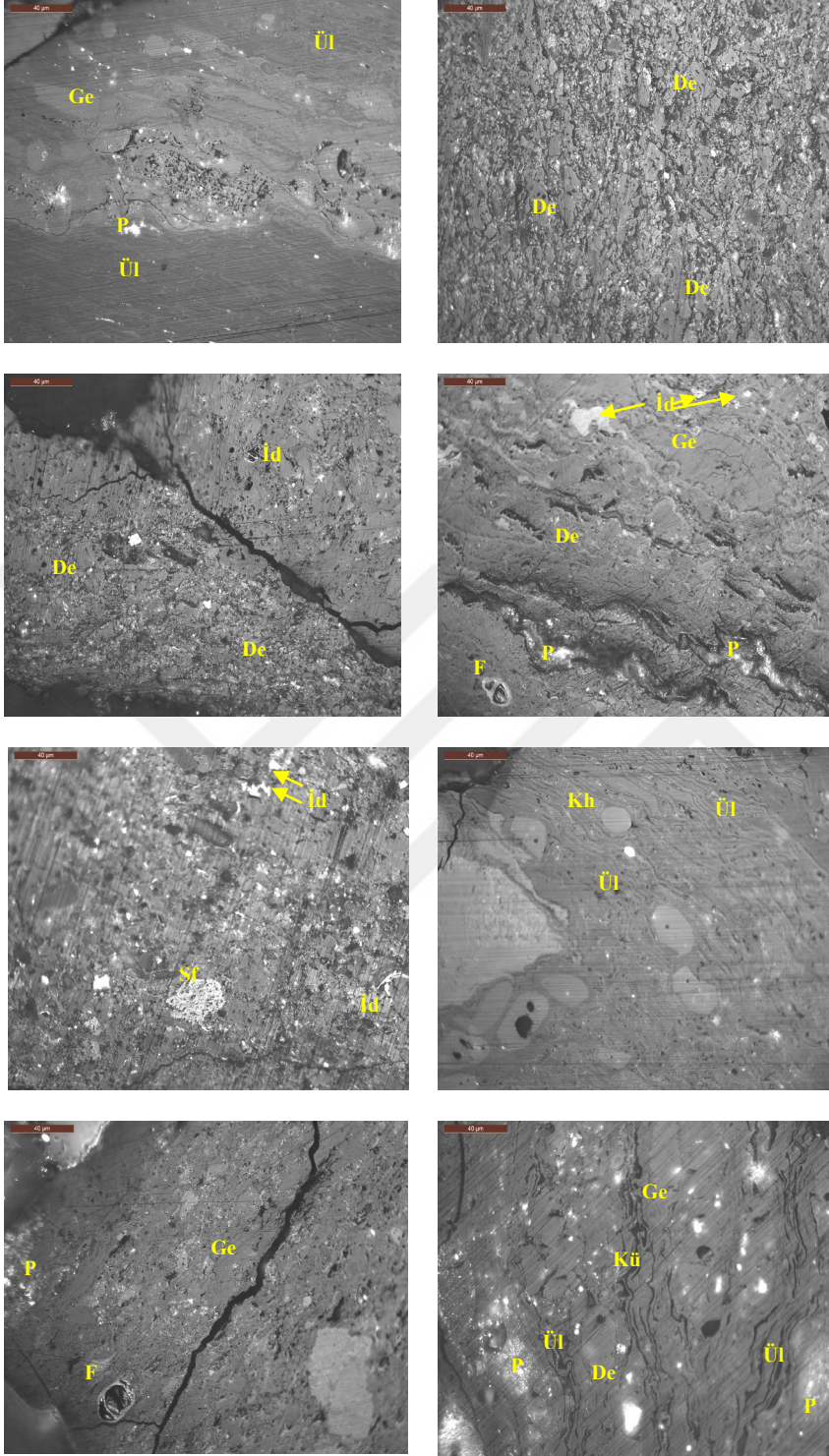
Çizelge 4.7. Pliyosen yaşı Ilgın (Konya) kömürlerinden elde edilen petrografik analiz değerleri (%)

Örnek No	Hüminit							Liptinit				İnertinit				İnor	
	Ül	Teks	Gel	Kor	Den	Att	T	Sp	Cut	Rez	T	Mak	İn	Fun	T	Pirit	Cl+Si
KI30-10	3	-	34	-	32	-	69	2	1	-	3	7	-	1	8	4	16
KI30-12	1	-	20	-	36	5	62	2	1	-	3	5	7	2	14	3	18
KI30-13	6	7	30	-	21	-	64	1	1	1	3	4	6	3	13	5	15
KI26-4	5	-	39	2	19	-	65	2	1	1	4	4	3	3	10	3	16
KI26-5	8	3	36	4	22	-	73	1	1	-	2	4	2	3	9	3	13

Ül-Ülminit, Teks-Tekstinit, Gel-Gelinit, Kor-Korpohüminit, Den-Densinit, Att-Attrinit, Sp-Sporinit, Cut-Kütinit, Rez-Rezinit, Mak-Makrinit, İn-İnertodetrinit, Fun-Funginit, Cl+Si-Kil+Silikat, İnor-İnorganik Madde, T-Toplam



Şekil 4.20. Kömür örneklerinin maseral gruplarının üçgen diyagramdaki konumları



Şekil 4.21. İncelenen örneklerin maseral analizinden elde edilen mikroskopik görüntüleri (Ge-Gelinit, Kh-Korpohüminit, Ül-Ülminit, Den-Densinit, Sf-Semifüsinit, Kü-Kütinit, İd-İnertodetrinit, P-Pirit)

Kırıntı şeklinde detrohüminitler grubunda yer alan densinit maserali örneklerin hepsinde belirlenmiştir (Çizelge 4.7). Densinitler ince hüminit parçalarından meydana gelen farklı şekilli amorf hümit maddeyle çimentolanmış yapılardır. Stach vd. (1982)'ne göre densinit maserallerine sahip kömürlerin oluşumları çökelim ortamında taşınan kömürler (hipootokton) olarak bilinmektedir. İncelenen örneklerde densinit maserali % 19-36 arasında değerler göstermektedir (Çizelge 4.7). Bir diğer detrohüminit grubundan olan atrinitlerin diğer maserallerden farkı linyitlerde hamur şeklinde gözlemlenmesidir. Atrinit maseraline bir örnekte rastlanmış ve % 5 oranda tespit edilmiştir (Çizelge 4.7). Detrohüminit maserallerinin varlığı kömürlerin turba oluşum sırasında otsu bitkilerin varlığına işaret etmektedir. Kömürlerde yüksek değerlerde bulunan detrohüminitlerin sebebi su seviyesinin daha yüksek olduğu bataklık ortamlarda enerjinin artmasına bağlı olarak organik maddenin parçalanmasıyla meydana gelmektedir (Peterson ve Nielson 1995).

Hümotelinit maseral alt grubuna ait ülminit maserali az veya çok jelleşmiş hücre duvarlarından oluşmakta ve odunsu dokulardan (kök, kabuk, gövde ve yaprak) meydana gelmektedir. Ülminit maseralinin varlığı paleoortamsal koşullar ve ileri kömürleşme düzeyi hakkında bilgiler vermektedir (Sykороva vd. 2005). İncelenen örneklerde % 1-8 arasında ülminit maseraline rastlanmıştır (Çizelge 4.7). Hümotelinit maseral alt grubunda bulunan bir diğer maseral olan tekstinit maserali genellikle linyitlerde kömürleşme ve jelleşme derecelerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Linyitlerde tekstinit maseralinin bol bulunması kömürleşmenin su seviyesinin üzerinde yer alan ortamda çökelim gösterdiğine işaret eder (Diessel 1986). İncelenen örneklerin ikisinde (KI30-10 ve KI26-5) tekstinit maseraline rastlanmış ve düşük değerlerde (% 3-7) belirlenmiştir (Çizelge 4.7).

İncelenen kömürlerin petrografik analiz sonucuna göre ikincil hacimce yüzde değeri yüksek olan maseral grubu inertinitlerdir. Linyitlerde inertinit maserallerinin varlığı turba oluşum sürecinde bitkisel materyal girdisinin bazen oksidasyon koşullarına uğradığına işaret etmektedir (Toprak 1984). İntertinit grubu maserallerine baktığımızda makrinit, inertodetrinit ve funginit maseralleri mevcut olup, % 8-14 arasında değerler sunmuştur (Çizelge 4.7). Makrinit maserali büyük ve kompakt inertinit oluşumludur ve hücre yapısı yoktur. Linyitlerde makrinit maseralinin varlığı hareketli özelliğe sahip bataklık ortamına işaret etmektedir. Özellikle bazı hareketlenmeler (sellenme vb.) organik maddenin oluşum sırasında yer değiştirdiğini işaret etmektedir (Flores 2002; Stach vd. 1982). Maseral analiz sonucuna göre incelenen örneklerin makrinit değerleri % 4-7 arasında değişmiştir (Çizelge 4.7).

İntertinit maseral grubunun bir diğer maserali olan funginitler mantar spor ve parçacıklarından oluşmaktadır. Genellikle funginit maseralleri kömürlerde düşük değerlerde rastlanmaktadır. Funginit maserali killi ortam koşullarında bol miktarda bulunmakta ve aerobik koşulların varlığına işaret etmektedir (Toprak 2009; Wüst 2001). Moore vd. (1996)'a göre funginitler kömür katmanlarının kolerasyonunda ve paleoortam belirticisi olarak bazı bilgiler verebilmektedir. İncelenen örneklerde funginit maserali % 1-3 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.7).

İncelenen örneklerden inertinit grubu maserali olan inertodetrinitlere dört örnekte rastlanmış ve hacimce yüzde değerleri % 2-7 arasında değişim göstermiştir

(Çizelge 4.7). Kömürlerde inertodetrinit maseraline parçalanmış kırıntılı şekilde rastlanmaktadır (Stach vd. 1982; Sykorova vd. 2005).

Petrografik analiz sonucuna göre hacimce yüzde değeri en düşük olan liptinit grubu maseralleridir. İncelenen kömür örneklerinde sporinit, kütinit ve rezinit maserallerinin varlığı belirlenmiştir. Kömür birimlerinde sporinit maserali tüm örneklerde belirlenmiş ve değerleri % 1-2 arasında değişmiştir (Çizelge 4.7). Sporinit maserali spor ve polenlerin dış katmanlarından oluşmakta ve stratigrafi, fasiyes belirleme ve katman kolerasyonu çalışmalarında yaygın kullanılabilir (ICCP 1963). Sporinit maserali liptinit maseral grubundaki diğer maserallerle aynı teknolojik özelliği içermektedir. Kömürlerde yüksek kil minerallerinin ve sporinit maseralinin varlığı sazlık ortamda bulunan su altı şartlardaki yüksek bakteriyel bozunmanın belirticidir (Pickel vd. 2017).

Kütinit maserali nadiren yüksek değerler göstermekte olup genellikle tüm kömürlerde bulunmaktadır (Pickel vd. 2017). İncelenen örneklerin hepsinde kütinit maserali tespit edilmiş ve tüm örneklerde % 1 değer sunmuştur (Çizelge 4.7). Kütinit maserali bitkilerin yaprak ve gövdelerinin kütiküllerinden oluşmaktadır. Paleobataklık belirleme, fasiyes ve stratigrafik değerlendirmelerde kütinit maserali yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kömürlerde kütinit maseralinin varlığı depolanma ortamında bulunan su seviyesinin yüksek olduğunu ve turba oluşum sürecinin su altı limnik ortamda gerçekleştiğine işaret etmektedir (Stach vd. 1982).

İncelenen örneklerde liptinit grubunda bulunan rezinit maserali iki örnekte belirlenmiş (KI30-13 ve KI26-4) ve her iki örnekte de % 1 değer sunmuştur (Çizelge 4.7). Rezinit maserali reçine ve mumlardan oluşmakta ve genellikle hücre boşluklarında yer almaktadır (Taylor vd. 1998). Rezinitin erken diyajenez evresinde sıvı hidrokarbon üretimine yararlı olduğu düşünülmekte ve orman/bataklık ortamına işaret etmektedir (Powel 1978; Flores 2002).

4.4.3.2. Organik-petrografik indekslerin ortamsal değerlendirilmelerde kullanımı

Petrografik analizler değerlendirilerek kömürlerin çökelim koşulları ve depolanma ortamı hakkında önemli bilgiler edinilebilmektedir. Çökelim ortamına ve oluşum koşullarına göre organik maddenin özellikleri değişim göstermektedir. Bataklık ortamlarındaki (delta, lagün, göl ve akarsu taşma ovaları) fiziksel ve kimyasal koşullar organik maddelerin birikmesi sonucunda kömürün içeriğini oluşturan maseral, mikrolilitip ve inorganik maddeleri belirlemektedir (Bozcu vd. 2008).

Kömürlerin mikroskopik incelemelerinden bazı değerler kullanılarak çeşitli indisler ve bu indislerle ilgili birçok diyagramlar geliştirilmiştir. Bu indisler kullanılarak kömürlerin depolanma ortamı ve çökelim koşulları hakkında bazı bilgiler elde edilmeye çalışılmıştır. İndislere göre en yaygın kullanılmakta olan TPI-GI diyagramıdır (Diessel 1986). Düşük kömürleşme derecesi gösteren linyit ve alt bitümlü kömürler için en çok kullanılan ve pratik olan Diessel (1986) tarafından geliştirilmiş ve prensip olarak kömür bileşenlerinin dokularının korunması ve doku göstermesi temeliyle yapılan çalışmadır. TPI (Doku Koruma İndeksi), hümfikasyon derecesini ve korunmuş dokuların korunmamış dokulara oranını ifade etmektedir. GI (Jelleşme İndeksi), jelleşmiş maserallerin jelleşmemiş maserallere oranını ve turba birikimiyle su

tablası değişimlerini belirtmektedir. TPI ve GI indisleri Kalaitzidis vd. (2004) tarafından değiştirilen ve aşağıda verilen formüller vasıtasıyla hesaplanmıştır:

$$TPI = (\text{Tekstinit} + \text{Ülminit} + \text{K.Hüminit} + \text{Füzinit}) / (\text{Atrinit} + \text{Densinit} + \text{Gelinit} + \text{İnertodetrinit})$$

$$GI = (\text{Ülminit} + \text{Jelinit} + \text{Korpohüminit} + \text{Densinit}) / (\text{Tekstinit} + \text{Atrinit} + \text{İnertinit})$$

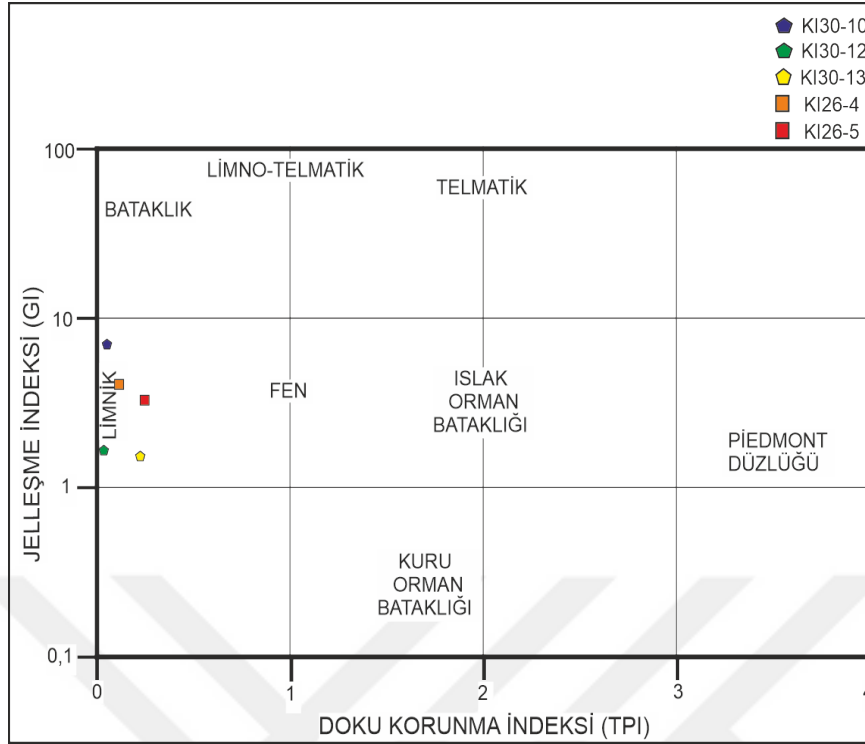
TPI ve GI değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Elde edilen değerler Diessel (1986) tarafından geliştirilen diyagram kullanılarak yorumlanmıştır.

Çizelge 4.8. İncelenen örneklerin fasiyes indislerine ait değerler (GI, TPI, GWI ve VI)

Örnek No	GI	TPI	GWI	VI
KI30-10	8,62	0,04	28,6	0,17
KI30-12	3,00	0,01	12,8	0,07
KI30-13	2,85	0,22	5,42	0,53
KI26-4	6,54	0,11	15,5	0,34
KI26-5	5,83	0,25	7,11	0,51

Tüm örnekler Diessel (1986) GI-TPI diyagramında su seviyesinin üzerindeki limnik ortam koşullarında çökelmiştir (Şekil 4.10). Düşük TPI değerleri bitkisel malzemenin türüne, bataklık ortamda düşük korunma koşullarına (yüksek pH, bakteriyel aktivite, düşük subsidans değeri) veya yavaş harekette olan hümfikasyona bağlı olarak gelişim göstermektedir (Kolcon ve Sachsenhafer 1999). Dursunlu Formasyonu ait kömür örneklerinin TPI değerleri (0,01-0,25) düşük oranda değişim göstermiştir (Çizelge 4.7). TPI değerlerinin düşük olması depolanma ortamında ot, saz vb. bitkilerin yüksek oranda bulunduğu, yüksek oranda bakteriyel faaliyet ve pH değerinin yüksek oluşuna işaret etmektedir. Ayrıca hümfikasyona bağlı olarak bitki dokularının korunmamış olduğunu göstermektedir. GI değeri su seviyesi ile bataklık ortamın nemli veya kuru olması ile ilgilidir. Genellikle yüksek GI değeri asidik olmayan ortam ve yüksek su seviyesini, iyi jelleşme ve bakteriyel faaliyetlerin belirticidir. Düşük GI değeri ise (>1) ya düşük su seviyesi, ya da bitkisel materyal girdisinin odunsu özelliğine bağlıdır. Jelleşme İndeksi (GI) değerlerine göre organik madde orta düzeyde jelleşme göstermiştir (Mavridou vd. 2003).

Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlerinin GI değerlerinin 2,85 ile 8,62 arasında oluşu, düşük TPI değerleri (0,01-0,25) ve incelenen örneklerdeki pirit içeriğinin varlığı limnik ortama işaret etmektedir (Şekil 4.22). Özellikle, kömürleşme süreci yüksek yeraltı suyu ortamında ve otoktondan hipotoktona kadar değişen bir koşulda oksitlenmeye maruz kalmayarak meydana geldiği düşünülmektedir. Ayrıca pirit içeriğinin bulunması ortamın deniz suyundan veya bataklık dışından gelen inorganik bileşenlerden yüksek oranda etkilenmediğine işaretir ve alkali gölsel ortam olduğunun belirticidir (Diessel 1986).



Şekil 4.22. İncelenen örneklerin GI-TPI diyagramındaki konumu (Diessel 1986)

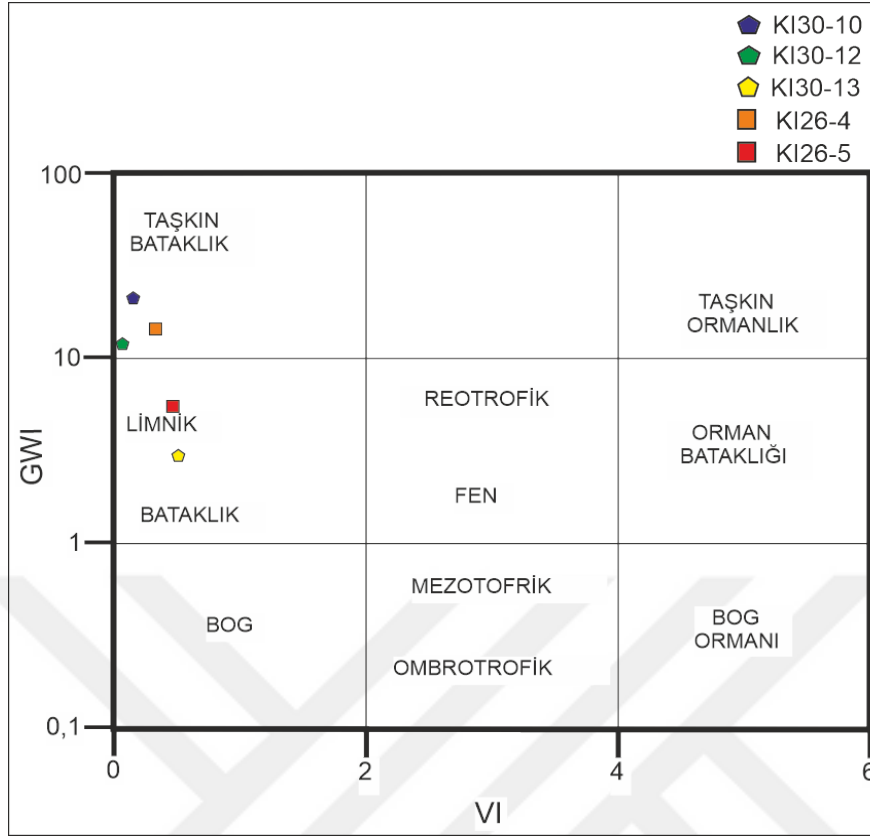
Yukarıda verilen parametrelerden başka Calder vd. (1991) tarafından Nova Scotia Westafaliyen kömürleri için geliştirdikleri VI ve GWI parametreleri turbanın depolanma ortamı hakkında önemli bilgiler vermektedir. VI kuru ortamda bulunan odunsu bitki maserallerinin, ıslak ortamda bulunan bitkilerin maserallerine oranını, GWI ise ortamda bulunan yeraltı su etkisini temsil etmektedir. GWI ve VI parametreleri Kalaitzidis vd. (2004) tarafından değiştirilen ve aşağıda verilen formüller vasıtasıyla hesaplanmıştır:

$$GWI = (\text{Korpohüminit} + \text{Jelinit} + \text{Densinit} + \text{Mineralmadde}) / (\text{Tekstinit} + \text{Ülminit} + \text{Atrinit})$$

$$VI = (\text{Tekstinit} + \text{Ülminit} + \text{Rezinit} + \text{Kütinit} + \text{Sporinit} + \text{Suberinit} + \text{Füzinit} + \text{Semifüzinit}) / (\text{Densinit} + \text{Atrinit} + \text{İnertodetrinit} + \text{Liptinit grubu})$$

İncelenen örneklerin GWI ve VI değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. Calder vd. (1991) tarafından geliştirilen diyagram kullanılarak turbanın ortam koşulları belirlenmiştir.

İncelenen örneklerin GWI değerleri 5,42-28,6, VI değerleri ise 0,07-0,53 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.8). Bu değerlere göre Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlerinin GWI-VI diyagramında limnik ortam ve taşkın bataklık zonunda yer aldığı tespit edilmiş ve çökelim ortamında ise ot, saz vb. bitkilerin ağırlıklı olduğu belirlenmiştir. GWI-VI diyagramı Şekil 4.23’de verilmiştir.



Şekil 4.23. İncelenen örneklerin GWI-VI diyagramındaki konumu (Calder vd. 1991)

4.4.3.3. Hüminit (Ro) yansıma ölçümleri

Kömürlerin kömürleşme dereceleri ve termal olgunlaşma düzeyi vitrinit/hüminit yansıması değerleri kullanılarak belirlenebilmektedir. Kömürlerde bulunan ve önemli maseral grubu olarak bilinen vitrinit/hüminit grupları bitkilerin gövde kısmından oluşmakta ve gömülme hızının artmasıyla ışığı yansıtma özelliği de artmaktadır. Ayrıca ısı artışına bağlı olarak (gömülme ve volkanik aktivite) vitrinit/hüminit maserallerinde bulunan aromatik yapılarda da artma meydana gelebilmektedir. Böyle bir durum yansıma değerinin artmasına neden olmaktadır. Kerojen tipleri farklı olan kayalarda atomik H/C oranına göre eşit olarak kaynak kaya potansiyeli göstermekte olmasına bakmayarak, vitrinit/hüminit yansıma değerleri farklılık gösterebilmektedir. Böyle bir oluşumun nedeni, H/C oranının hidrokarbon oluşumuyla ilişkisi ve vitrinit/hüminit yansıma değerinin ise termal stresle yakın ilişkisi olmasından kaynaklanmaktadır. Birçok kaynak kaya petrol penceresinin başlangıcı için yaklaşık % 0,6'lık vitrinit/hüminit yansıma değeri kabul edilmektedir (Dow 1977; Peters 1986).

İlgin (Konya) Pliyosen yaşlı 5 adet kömür örneği üzerinde TS ISO 7404-5 standartlarına göre hüminit yansıma analizi yapılmış ve analizi sonucunda elde edilen örneklerin ölçüm sayısı (n), en düşük (R_{min}), en yüksek (R_{max}), ortalama (R_o) ve standart sapma değerleri (s) Çizelge 4.9'de verilmiştir.

Analiz sonucunda elde edilen en büyük vitrinit/hüminit yansımaları değerleri ($R_{\max}$) % 0,3793-0,3920 arasında, en küçük vitrinit/hüminit yansımaları değerleri ($R_{\min}$) ise % 0,3496-0,3664 arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Ortalama vitrinit/hüminit yansımaları değerleri (R_o) ise 0,3667-0,3850 arasında değişmekte olup (Çizelge 4.9), Ilgın (Konya) Pliyosen yaşlı kömür birimlerinin vitrinit/hüminit yansımaları değerleri ASTM (1983) sınıflamasına göre ‘Linyit’ sınıfında belirlenmiştir (Stach vd. 1982). Ayrıca R_o değerine göre kömür birimleri olgunlaşmış düzeyde belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlerinden elde edilen hüminit yansımaları ölçüm değerleri

Kuyu No	n	% $R_{\max}$	% $R_{\min}$	% R_o	s
KI30-10	100	0,3796	0,3496	0,3686	0,0053
KI30-12	100	0,3792	0,3560	0,3670	0,0047
KI30-13	100	0,3793	0,3535	0,3667	0,0052
KI26-4	100	0,3920	0,3625	0,3850	0,0043
KI26-5	100	0,3857	0,3664	0,3778	0,0039

(n-ölçüm sayısı, % $R_{\max}$ -Maksimum değer, % $R_{\min}$ -Minimum değer, % R_o -Ortalama değer, s-Standart sapma)

4.4.3.4. Elementel analiz

Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömür örnekleri üzerinde elementel analiz yapılmıştır. Yapılan analiz sonucunda karbon (C), hidrojen (H), azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) değerleri belirlenmiştir. Elementel analiz sonucuna göre kömür örneklerinde en yüksek yüzde değeri karbon (C) göstermiştir. İncelenen örneklerde karbon (C) miktarı % 52,01-56,70 arasında değişim göstermiştir. Hidrojen (H) % 3,48-3,56, azot (N) % 0,84-1,43, oksijen (O) % 20,27-25,05 ve kükürt (S) % 4,95-6,44 arasında belirlenmiştir (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Pliyosen yaşlı Ilgın (Konya) kömürlerinden elde edilen örneklerin kuru numunede elementel analiz değerleri

Kuyu No	C	H	N	O	S	H/C	O/C
KI30-10	55,97	3,66	1,43	25,05	4,95	0,78	0,33
KI30-12	56,59	3,76	1,03	20,27	6,44	0,79	0,26
KI30-13	56,70	3,67	0,84	23,14	5,89	0,77	0,30
KI26-4	52,01	3,48	0,95	21,77	5,85	0,80	0,31
KI26-5	56,39	3,86	1,24	21,44	6,09	0,82	0,28

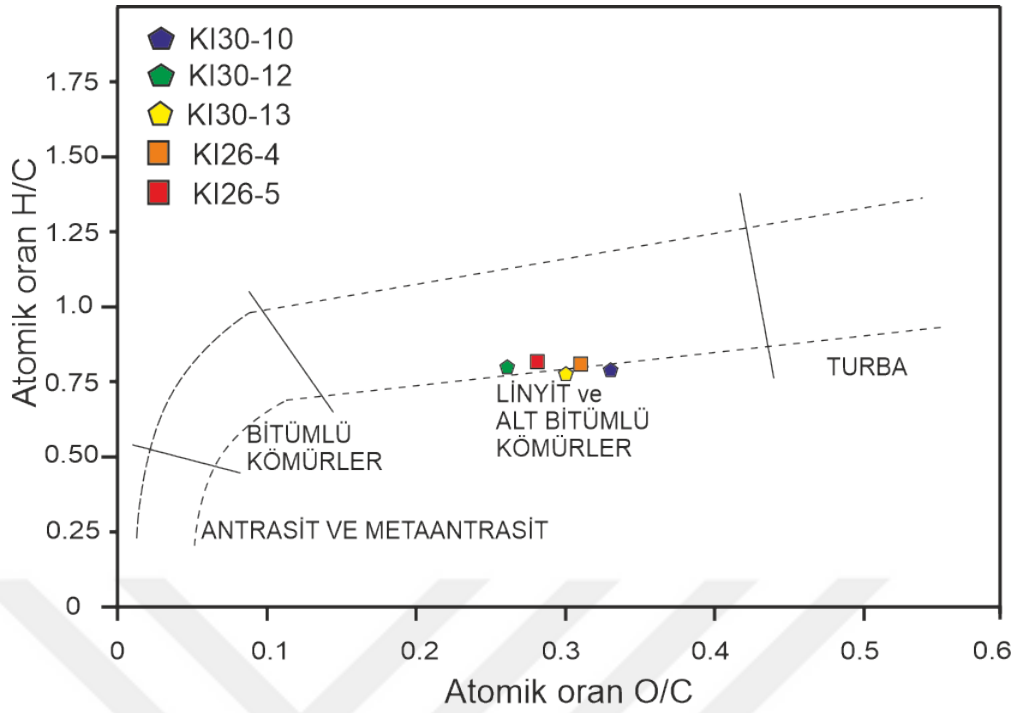
Kömürlerde karbon ve hidrojen sırasıyla % 70-95 ve % 2-6 arasında değerlerde organik ve inorganik yapıda bulunabilmektedir. Kömürlerde bulunan karbon ve hidrojen miktarının belirlenebilmesi için kapalı sistemde kömürün yanması sonucunda karbon ve hidrojen H_2O ve CO_2 olarak açığa çıkmasıyla belirlenmektedir. Kömürün yanması sonucu meydana gelen sıcaklığın neredeyse hepsi karbon ve hidrojenin yanmasıyla oluşmaktadır (Carpenter 1988). İncelenen örneklerde karbon miktarı 52,01-56,70, hidrojen miktarı ise 3,48-3,86 aralığında belirlenmiştir (Çizelge 4.10).

Oksijen, kömürde inorganik (nem, karbonatlar, oksitler, silikatlar ve sülfatlar) ve organik (metoksil grupları, karboksil grupları ve hidroksil grupları) yapıda bulunabilmektedir. Kömürde bulunan azot (N) organik yapıda bulunmakta ve protein kaynaklarından (hayvanlar ve bitkiler) türediği kabul edilmektedir (Meyers 1982). Çalışma sahasına ait örneklerin oksijen değerleri 20,27-25,05 aralığında değişmiştir (Çizelge 4.10).

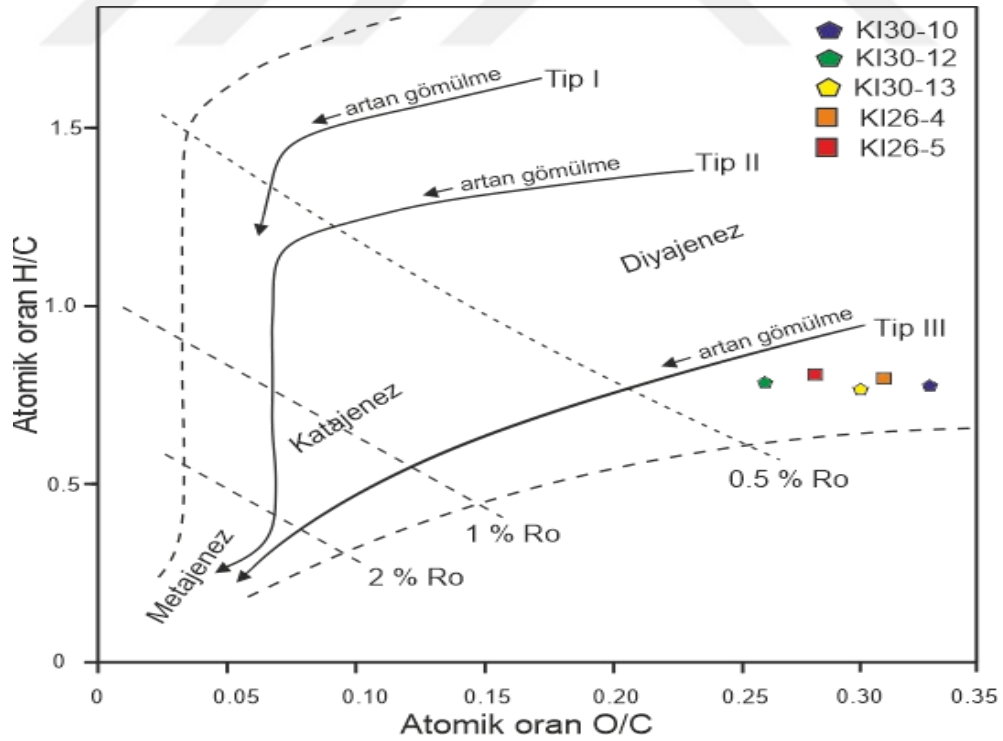
Kömürün yanması sonucunda NO_x oluştuğundan azot (N) hava kirliliğine yol açmaktadır. Buna göre endüstride kuru ve külsüz bazda % 1,5-2'den düşük azot içerikli kömürler daha yaygın tercih edilmektedir (Speight 2005). İncelenen örneklerde düşük azot miktarına (0,84-1,43) rastlanmıştır (Çizelge 4.10).

Kükürt içeriği kömürde hem organik, hemde inorganik (sulfid ve sulfat) yapıda bulunabilmektedir. Kükürte, organik yapıda moleküller arası bağlayıcı şeklinde rastlanılmaktadır. Kömürde bulunan kükürt miktarı depolanma ortamı ve ortam koşullarına göre değişim göstermektedir (Teichmüller 1989). Ayrıca kömürde bulunan azot içeriği gibi kükürtün de yüksek oranda olması hava kirliliği açısından istenmeyen bileşen olarak kabul edilmektedir. Yüksek kükürt içeriği kömür ortamını etkileyen göl veya acı su şartları ile veya yüksek su tablasının yüksek pH ve düşük Eh koşullarını geliştirmesi ve turba oluşumu sırasında göl sularındaki sülfat iyonlarının etkisi ile bol miktarda kükürdün gelişmiş olabileceği şeklinde açıklanabilir. Bunun birincil organik maddeye, çevre kayalar da bağlı olarak artabileceği belirlenmiştir. İncelenen kömür örneklerinde yüksek kükürt içeriği (4,95-6,44) nötr ve alkalın koşullara işaret etmektedir (Stach vd. 1982). Maseral analiz değerlendirilmesinde de bahsettiğimiz gibi örneklerdeki gelinit ve pirit miktarının yüksek olması bu durumu desteklemektedir.

Elementel analiz sonuçlarından karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) değerleri kullanılarak organik madde tipi (kerojen türü) belirlenebilmektedir. İncelenen örneklerde atomik H/C ve O/C oranları belirlenmiş ve Van Krevelen diyagramı kullanılarak yorumlamalar yapılmıştır. İncelenen örneklerin atomik H/C oranları 0,77-0,82, atomik O/C oranları ise 0,26-0,33 arasında değişim göstermiştir (Çizelge 4.10). Ilgın (Konya) Pliyosen yaşlı kömür birimlerinin Van Krevelen diyagramında Tip III kerojen alanında ve kömür sınıflanmasına göre ise 'Linyit ve Alt Bitümlü Kömür' alanında yer aldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.24 ve 4.25) (Tissot ve Welte 1984; Levine 1993). Van Krevelen diyagramından elde edilen sonuçlar Rock-Eval piroliz değerleri ile yorumlanan organik madde türü değerlendirilmesini desteklemektedir.



Şekil 4.24. İncelenen örneklerin O/C ve H/C atomik oranlarıyla oluşturulmuş sınıflama diyagramı (Levine 1993)



Şekil 4.25. İncelenen örneklerin olgunlaşma sürecinin Van Krevelen diyagramı üzerinde gösterimi (Tissot ve Welte 1984)

5. SONUÇLAR

Çalışma kapsamında Ilgın (Konya) sahasındaki Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonu kömür örnekleri üzerinde organik jeokimyasal ve organik petrografik incelemeler yapılmıştır. Pliyosen yaşlı Dursunlu Formasyonu'na ait kömür (karot) örneklerinin organik madde miktarı, organik madde tipi ve kaynak kaya potansiyelinin belirlenmesi için Rock-Eval piroliz ve elementel analiz verileri kullanılarak değerlendirmeler yapılmıştır.

İncelenen örneklerin TOC miktarı ağırlıkça % 40,11-49,62 (ortalama TOC ağırlıkça % 45,21) arasında değişim göstermiş ve ekonomik miktarda gaz/petrol türüm değerlendirmesine göre mükemmel kaynak kaya sınıfında belirlenmiştir. HI 48-78 mg HC/g TOC aralığında, OI 54-84 mg CO₂/g TOC aralığında ve Tmax değerleri ise 391-426 °C aralığında tespit edilmiştir. HI değeri ile HI-OI, HI-Tmax ve S₂-TOC diyagramlarından yararlanarak incelenen örneklerin organik madde tipinin Tip III kerojen olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca elementel analiz verilerinden elde edilen C, H ve O'nin ağırlıkça yüzde değerleri kullanılarak hesaplanan H/C (0,77-0,82) ve O/C oranları (0,26-0,33) Van Krevelen diyagramına uygulanması sonucunda organik madde tipi (kerojen türü) III. Tip kerojen alanında belirlenmiştir. Kömür birimlerinin Tip III kerojen alanında belirlenmesi ortamın karasal organik maddece zengin olduğunu göstermektedir.

İncelenen kömürlerin olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi için piroliz, petrografik, n-alkan ve biyomarker dağılımlarından değerlendirmeler yapılmıştır. Konya-Ilgın kömürlerinin T_{max} değerleri 391-426 °C aralığında, PI değerleri ise 0,02-0,05 aralığında değişim göstermekte ve olgunlaşmamış düzeye işaret etmektedir. Ayrıca HI-T_{max} diyagramında da örneklerin olgunlaşmamış kerojen aralığında olduğu belirlenmiştir. Vitrinit/hüminit yansıma verilerinden elde edilen Ro değerlerine (0,3667-0,3850) göre kömürlerin olgunlaşmamış düzeyde olduğu saptanmıştır. Bitüm/TOC oranı 0,002-0,014 aralığında değişmekte ve olgunlaşmamış-erken olgun düzeyi göstermektedir. N-alkan dağılımlarından elde edilen verilerle hesaplanan CPI-OEP değerleri sırasıyla 1,81-2,96 ve 0,98-1,75 aralığında değişim göstermiş ve incelenen örneklerin olgunlaşmamış-erken olgun seviyede olduğunu göstermiştir. Çalışma sahasına ait kömür birimlerinin 20S/(20S+20R) C₂₉ steran oranı 0,14-0,32 aralığında, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉ steran oranı ise 0,21-0,50 aralığında belirlenmiş ve bir örnek hariç (KI26-5) tüm örnekler olgunlaşmamış-erken olgun alanında belirlenmiştir. C₂₉Ts/(C₂₉Hopan+C₂₉Ts) oranı olgunlaşma düzeyinin artmasıyla doğru oranda yükselmektedir. Çalışma sahasına ait kömürlerin C₂₉Ts/(C₂₉Hopan+C₂₉Ts) oranı 0,15-0,23 aralığında olup olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmiştir. Bir diğer olgunlaşma parametrelerinden olan Ts/(Ts+Tm) oranı olgunluğun artmasıyla yüksek değerler gösterirken, bunun aksine moretan/hopan oranı olgunlaşmanın artmasıyla azalım göstermektedir. İncelenen örneklerde düşük Ts/(Ts+Tm) oranı (0,08-0,31) ve yüksek moretan/hopan oranı (0,34-1,68) belirlenmiş ve kömürlerin olgunlaşmamış safhada olduğunu göstermiştir. Monoaromatik ve triaromatik steroidlerden hesaplanan MA(I)/MA(I+II) ve TA(I)/TA(I+II) parametreleri sırasıyla 0,11-0,16 ve 0,20-0,38 aralığında değişim göstermiş ve olgunlaşmamış düzeyi belirtmiştir. Fenantren dağılımlarından hesaplanan MPI-1 (0,36-0,84) ve MPI-2 (0,37-0,80) parametreleri düşük değerlerde belirlenmiş ve olgunlaşmamış-erken olgun düzeye işaret etmiştir. Ayrıca dibenzotiyofen dağılımlarından hesaplanan MDR (0,37-2,39) ve MDR^I (0,27-

0,70) parametreleri incelenen örneklerin olgunlaşmamış-erken olgun evrede olduğunu göstermiştir. Genel itibariyle elde edilen verilerden hesaplanan değerler ışığında olgunlaşmamış-erken olgun sonucuna varılmıştır. Gaz kromatogramlarında görülen yüksek kambur oluşumları olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmekte ve örneklerin biyodegradasyona uğradığını göstermektedir.

Piroliz analizinden elde edilen S₁ (0,59-1,71) ve S₂ (22,36-38,73) verileri kullanılarak hesaplanan PY parametresi (22,95-39,69), HI-TOC diyagramı ve incelenen örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olması kömür birimlerinin potansiyel kaynak kaya özelliğine sahip olmasına rağmen, henüz gaz oluşturacak olgunluk seviyesine ulaşmadığını göstermektedir.

Kömürleri meydana getiren organik maddelerin paleoortam ve paleoiklim koşullarının daha detaylı araştırılması amacıyla n-alkan dağılımlarından elde edilen veriler kullanılarak Paq ve Pwax değerleri hesaplanmıştır. Paq ve Pwax değerleri sırasıyla 0,1-0,55 (ort. 0,29) ve 0,62-0,9 aralığında (ort. 0,78) hesaplanmıştır. Paq değerlerine göre organik maddenin türediği bitki türünün bataklık ortamda bulunan ve su yüzeyine çıkan bitkiler olduğu düşünülmektedir. Pwax değerlerine göre ise organik maddenin çökelim sürecinde soğuk-kuru iklim şartlarına maruz kaldığı düşünülmektedir.

Kömür birimlerinin depolanma ortamı ve çökelim koşulları hakkında bilgi edinilebilmek amacıyla petrografik analiz değerleri kullanılmıştır. İncelenen örneklerin petrografik analiz sonucuna göre en baskın maseral grubu % 62-73 aralığında değişim gösteren hüminit maseralleridir. Liptinit ve inertinit maseralleri sırasıyla % 2-4 ve % 8-14 aralığında değişim göstermiştir. İncelenen örnekler yüksek pirit (% 3-5) ve mineral madde (% 13-18) değerlerine sahiptir. Kömürlerdeki yüksek pirit içeriği limnik ortam belirteci olup turba ortamının nötr-alkalin koşullar altında kaldığını göstermektedir. Ayrıca kil minerallerince zenginleşme durumu ortamın bazı hareketlenmelere (sellenme vb.) maruz kaldığını göstermekte ve ortama koloidal veya daha büyük mineral tanelerinin taşındığını göstermektedir. Ayrıca maseral analizinden elde edilen verilerle GI, TPI, GWI ve VI parametreleri hesaplanmıştır. Çalışma sahasına ait kömür birimlerinin GI ve TPI değerleri sırasıyla 2,85-8,62 ve 0,01-0,25 aralığında hesaplanmıştır. Bu değerlere göre kömür birimlerinin GI-TPI diyagramında limnik ortam koşullarında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca incelenen örneklerde yüksek pirit içeriği de bu durumu desteklemektedir. Özellikle, kömürleşme döneminin yüksek yeraltı su ortamında ve otoktondan hipotoktona kadar değişen bir koşulda oksitlenmeye maruz kalmayarak meydana geldiği düşünülmektedir. GWI ve VI değerleri ise sırasıyla 5,42-28,6 ve 0,07-0,53 arasında değişim göstermiştir. Kömür birimleri GWI-VI diyagramında limnik ve taşkın bataklık ortamında tespit edilmiştir.

Kömürlerde bulunan ana elementlerin (C, H, O, N ve S) ağırlıkça yüzde değerleri ile ortam koşullarının belirlenmesi amacıyla elementel analiz yapılmıştır. Çalışma sahasına ait örneklerin elementel analiz sonucuna göre C miktarı kuru numunede % 52,01-56,70 aralığında değerler sunmuştur. H miktarı % 3,48-3,86, O miktarı % 20,27-25,05, N miktarı % 0,84-1,43 ve S miktarı ise % 4,95-6,44 aralığında tespit edilmiştir. İncelenen kömürlerin kükürt miktarı yüksek değerler göstermekte ve nötrden alkali ortama geçiş sağlandığını belirtmektedir. Ayrıca yapılan maseral analiz

sonucuna göre gelinit ve piritlerin yüksek miktarda belirlenmesi bu durumu destekler niteliktedir.

Çalışma sahasına ait örneklerin kömürleşme derecesini belirlemek için elementel ve vitrinit/hüminit yansıma (Ro) analizlerinden yararlanılmıştır. İncelenen örnekler elementel analizinden elde edilen H/C (0,77-0,82) ve O/C (0,26-0,33) değerlerine göre 'Linyit ve Alt Bitümlü' kömür alanındadır. Vitrinit/hüminit yansıma (Ro) değerlerine göre ise ASTM sınıflanması yapılmış olup 'Linyit' kömür sınıfında belirlenmiştir.



6. KAYNAKLAR

- Altunsoy, M., Ozdogan, M., Ozcelik, O. and Unal, N. 2015. Organic geochemical characteristics of the pliocene coaly units, Central Anatolia, Ilgın (Konya/Turkey). European Geosciences Union General Assembly 2015, Viyana, Avusturya, pp. 1-1.
- Abrams, M.A., Apanel, A.M., Timoshenko, O.M. and Kosenkova, N.N. 1999. Oil families and their potential sources in the Northeastern Timan Pechora Basin, American Association of Petroleum Geologist Bulletin, Russia, pp. 553-577.
- 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.
- Akaegbobi, I.M., Nwachukwu, J.I. and Schmitt, M. 2000. Aromatic hydrocarbon distribution and calculation of oil and gas volumes in post-Santonian shale and coal, Anambra Basin, Nigeria. In: Mello, M.R. and Katz, B.J. (eds.), Petroleum systems of south Atlantic margins. American Association of Petroleum Geologists Memoir, volume 73, 233-245 pp.
- Alexander, R., Kagi, R.I., Rowland, S.J., Sheppard, P.N. and Chirila, T.V. 1985. The effects of thermal maturity on distributions of dimethylnaphthalenes and trimethylnaphthalenes in some ancient sediments and petroleum [J]. *Geochim. et. Cosmochim. Acta.*, 49: 385-395.
- Angelin, M.L., Collignan, A., Bellocq, J., Oudin, J.L. and Ewald, M. 1983. Empreinte par degré d'aromaticité des hydrocarbures aromatiques polycycliques extraits de la matière organique d'une roche mère ou d'un pétrole obtenue par chromatographie liquide haute performance (μ -silice-NH₂). *C.R. Academie des Sciences*, 296: 705-708.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, 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. Bjorny, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 659-76.
- American Society For Testing and Materials (ASTM). 1983. Annual Book of ASTM Standarts. Gaseous Fuels; Coal and Coke (D-388-82, D-2798-79, D-3172-73, D-2799-72, D-3174-82, D-3175-82): 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103, 520 p.
- 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, D 2798-91, 280-283 p.
- Bektimuroğlu, O. 1978. Konya ili Ilgın ilçesi civarındaki kil yatakları hakkında ön rapor. MTA, Rapor No: 6238, Ankara.
- Bordenave, M.L., Espitalie, J., Leplat, P., Oudin, J.L. and Vandenbroucke, M. 1993. Screening techniques for source rock evaluation In: Applied Petroleum Geochemistry, Paris.

- Bourbonniere, R.A. and Meyers, P.A. 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie. *Limnol. Oceanogr.*, 41, 352-359.
- Bozcu, M., Akgün, F., Gürdal, G., Bozcu, A., Kapan Yeşilyurt, S. ve Karaca, Ö. 2008. Çan-Yenice-Bayramiç (Çanakkale) linyit havzasının sedimantolojik, petrolojik, jeokimyasal ve palinolojik incelenmesi. TÜBİTAK-Proje No: 105Y114.259, 236 s.
- British Petroleum (BP). 2020. Statistical Review of World Energy, London.
- 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.
- Budzinski, H., Garrigues, P., Connan, J., Devillers, J., Domine, D., Radke, M. and Oudin, J.L. 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 2043-2056.
- Buzkan, İ. 1985. Kömür petrografisi kullanım teknikleri, H.O. Zong. Müh. Fakültesi Seminerler Dizisi (yayımlanmamış), Zonguldak.
- Calder, J., Gibling, M. and Mukhopadhyay, P. 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland Basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of rheotrophic and raised paleomires. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 162 (2): 283-298.
- Carpenter, A.M. 1988. Coal classification, IEACR/12, IEA, Coal Research London.
- Chandra, K., Mishra, C.S., Samanta, U., Gupta, A. and Mehrotra, K.L. 1994. Correlation of differentmaturity parameters in the Ahmedabad-Mehsana Block of the Cambay Basin. *Organic Geochemistry*, 21: 313-321.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D. and Albrecht, P. 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a Sabkha paleoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10: 29-50.
- Cornford, C., Morrow, J.A., Turrington, A., Miles, J.A. and Brooks, J. 1983. Some geological controls on oil composition in the U.K. North Sea. In, *Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe*, Oxford, Blackwell, pp. 35-50.
- Cranwell, P.A., Eglinton, G. and Robinson, N. 1987. Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments. *Organic Geochemisry*, 11: 513-527.
- Çağlar, A.T. ve Ayhan, A. 1991. Haremiköy-İlgın (Konya) çevresinin jeolojik özellikleri ve linyit yatakları. *S.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergi.*, 2: 20-31.
- Çebi, F.H. 2016. Ekizköy (Muğla-Milas) erken-orta Miyosen kömürlerinin organik jeokimyası ve paleoiklim şartları, *Jeoloji Mühendisleri Dergisi*, 40, 2: 209-226.

- Çelik, M. ve Temel, A. 1993. İlgin (Konya) kömürlerinin tabanında bulunan killerin kökeni. A. Suat Erk Jeoloji Sempozyumu Bild., s. 277-281.
- Çetinkaya, M. 2015. Pliyosen yaşlı kömürlü birimlerin (istasyon mevki-İlgin, Konya) organik fasiyes özellikleri ve kömürlerin çevresel etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 50 s.
- Çit, İ. 2007. Polimerlerin kömür pirolizine etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Demirtaşlı, E. 1967. Pınarbaşı-Sarız-Mağara ilçeleri arasındaki sahanın litostratigrafi birimleri ve petrol imkanları. MTA Derleme Rapor No:4384, 171 s, Ankara.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassel, S. C. and Eglington, G. 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216-222.
- Diessel, C.F.K. 1986. On the correlation between coal facies and depositional environments. Proceeding of 20th Symposium of Department of Geology, pp. 19-22, University Newcastle, NSW.
- Doğan, Ç. 1975. Sızma-Ladik (Konya) civa sahasının jeolojisi ve maden yatakları sorunlarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), İstanbul, 40 s.
- Dow, W.G. 1977. Kerogen studies and geological interpretations. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 79-99.
- Durand, B., Espitalie, J. and Nicasle, G. 1972. Etude dela matiere organique des Argiles du toarcien de Basin de Paris Etude parles procedes optiques analyse elementarie, Etude microscopre et diffraction electroniques. *Revue Institut Francais Du Pétrole*, 27: 865-884.
- Eglington, G. and Hamilton, R.J. 1967. Leaf Epicuticular Waxes Science. 156: 1322-1335.
- 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., Albrech, P., Ourisson, G. and Tissot, B. 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In: *Advances in Organic Geochemistry*, Madrid, 45-52 pp.
- Eren, Y. 1993. Konya kuzeybatısında Bozdağlar Masifinin otokton ve örtü birimlerinin stratigrafisi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 224 s.
- Eren, Y. 1996. İlgin-Sarayönü (Konya) güneyinde Bozdağlar Masifinin yapısal özellikleri, *Türkiye Jeoloji Bülteni.*, 39: 49-64.
- Eren, Y. 2001. Konya kuzeyinde Menderes Toros Bloğunun kuzey ucundaki çok evreli Alpin deformasyonu. *J. Asian Earth Sci.*, 19: 737-749 s.
- Eren, Y., Kurt H., Rosselet, F. and Stampfli, G. 2004. Paleozoic deformation and magmatism in the northern area of the Anatolide Block (Konya). Witness of the Palaeotethys Active Magrin. *Eclogae Geol. Helv.*, 97: 293-306.

- Espitalie, J., Madec, M. and Tissot, B. 1977. Source rock characterization, 9th Offshore Technology Conference, pp. 439-444.
- Espitalie, J., Derco, G. and Marquis, F. 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (Deuxième Partie). *Revue Institut Francais Du Pétrole*, 40: 755-784.
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB). 2017. Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü.
- Fan Pu King, J.D. and Claypool, G.E. 1988. Characteristic of biomarker compounds in Chinese crude oils. In: *Petroleum Geochemistry and Exploration 113 in the Afro-Asian Region* (R.K. Kumar, P. Dwivedi, V. Banerjee and V. Gupta, eds.), Rotterdam, Balkema, pp. 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.
- 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.
- Flores, D. 2002. Organic facies and depositional palaeoenvironment of lignites from Rio Maior Basin (Portugal). *International Journal of Coal Geology*, 48 (3-4): 181-195.
- Fowler, M.G., Gentzis, T., Goodarzi, F. and Foscolos, A.E. 1991. The petroleum potential of some Tertiary lignites from northern Greece as determined using pyrolysis and organic petrological techniques. *Organic Geochemistry*, 17: 805-826.
- 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.
- Goossens, H., Duren, C., De Leeuw, J.W. and Schenck, P. A. 1989. Lipids and their mode of occurrence in bacteria and sediments-2. Lipids in the sediment of a stratified, Freshwater Lake. *Organic Geochemistry*, 14: 27-41.
- Göncüoğlu, M.C., Dirik, K. and Kozlu, H. 1997. General characteristics of Pre Alpine and Alpine Terranes in Turkey: Explanatory Notes To The Terrane Map of Turkey. In *Annales Geologique de Pays Hellenique*. 37: 515-536.
- Hökerek, S. 2015. Yaylaköy, Kalemköy ve Eynez (Soma) Neojen kömürlerinin biyomarker jeokimyası, ana-iz element özellikleri ile organik fasiyes değişimleri, Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 124 s.
- Huang, W.Y. and Meinschein, W.G. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica*, 43: 739-745.
- 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.

- 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.
- 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.
- Hughes, W.B., Holba, A.G. and Dzhu, 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.
- Hunt, J.M. 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman and Company, New York, pp. 743.
- Hunt, J.M. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology* (Second Edition). W.H. Freeman and Company. New York.
- Hüseyinca, M.Y. 2005. Ilgın (Konya) Kuzeyinin stratigrafisi ve yapısal özellikleri. Doktora tezi (Yayımlanmamış), Selçuk Üniversitesi, Konya, 97 s.
- Hüseyinca, M.Y. ve Eren, Y. 2006. Ilgın (Konya) kuzeyinin jeolojisi. 30. Fikret Kutman Jeoloji Sempozyumu, Konya, 9.
- ICCP (International Committee for Coal Petrology). 1963. *International handbook of coal petrography* (second ed.), CNRS. Academy of Sciences of the USSR, Paris, Moscow.
- ICCP (International Committee for Coal Petrology). 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel*, 80: 459-471.
- İnaner, H. 2005. Properties of lignite from the Konya-Ilgın-Çavuşçugöl deposit and its potential use in a future power plant. Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.
- Inbus, S.W. and Mckirdy, D.M. 1993. *Organic geochemistry of Precambrian sedimentary rocks*. Pergamon Press, pp 657-684, New York.
- Ivanov, V. and Golovko, A. K. 1992. Phenanthrene hydrocarbons in SSSR crude oils. Russia, *Siberian Chemical Journal*, 1: 94-102.
- Jackson, K.S., Hawkins, P.J. and Bennett, A.J.R. 1985. Regional facies and geochemical evolution of southern denison ttough. *APEA Journal*, pp.143-458.
- Jarvie, D.M. 1991. Total Organic Carbon (TOC) Analysis, in: Merrill, R.K., (ed.), *Source and Migration Processesand Evalution Techniques*, Tulsa, AAPG Bull.
- Jonathan, D., Letran, K., Oudin, S.L. and Vander, B.M. 1976. Les methodes physicalchmigue dela matiere organique. Bull, Centre Reach. Pau SNPA, pp. 39-108.
- Johns, R.B. 1986. *Biological Markers in The Sedimantary Record*. Elsevier Science, New York, 376 p.
- 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.

- Kalaitzidis, S., Papazisimou, S., Bouzinos, A. and Christanis, K. 2004. A short-term establishment of forest fen habitat during Pliocene lignite formation in the Ptolemais Basin, NW Macedonia, Greece, *International Journal of Coal Geology*, 57 (3-4): 243-263.
- Karayigit, A.I., Akgün, F., Gayer, R.A. and Temel, A. 1999. Quality, palynology, and paleoenvironmental interpretation of the Ilgın Lignite. Turkey, *International Journal of Coal Geology*, 38: 219-236.
- Kirk, D.N. and Shaw, P.M. 1975. Backbone rearrangements of steroidal 5-enes. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions I*, 22: 2284-94.
- Koç, S. 2006. Linyitlerin gazlaştırılmasına mineral madde içeriğinin etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Kolcon, I. and Sachsenhofer, R.F. 1999. Petrography, palynology and depositional environments of the Early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria). *Int. J. Coal Geol.*, 41: 275-308.
- Köksay, M. 1994. Origin of coal, Orhan Kural (Ed.), İstanbul Technical University, Turkey, 39-45.
- Kuşçu, M. ve Yıldırımlar, Ş. 2016. Ilgın kömür yatakları alt killerin jeolojik ve ekonomik özelliklerinin araştırılması. Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 16 (2016) 02580 1 (368-383).
- Kvenvolden, K.A. and Simoneit, B.R.T. 1990. Hydrothermally Derived Petroleum Examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escanaba Trough, Northeast Pacific Ocean. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, 74: 223-237.
- 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.
- Langford, F.F. and Blanc-Valleron, M.M. 1990. Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon. *Bulletin of American Association of Petroleum Geologists*, 74: 799-804.
- Levine, J.R. 1993. Coalification: the evolution of coal as source rock and reservoir rock for oil and gas, in: Law, B. E. and Rice, D. D., eds., Hydrocarbons from Coal, American Association of Petroleum Geologists, Studies in Geology Series, 38, 39-77.
- Li, L. and Lin, R. 2005. Study on maturity of crude oil distributed in west slope of Dongpu Depression using aromatic compounds [J]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 23: 361-366.
- 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. et Cosmochim. Acta*, 44: 1709-21.
- Mackenzie, A., Hoffmann, C. and Maxwell, J. 1981. Molecular parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France—III. Changes in aromatic steroid hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 1345-1355.

- Mackenzie, A.S., Brassell, S.C., Eklington, G. and Maxwell, J.R. 1982. Chemical fossils—the geological fate of steroids. *Science*, 217:491-504.
- Mackenzie, A.S. and Mckenzie, D. 1983. Isomerization and aromatization of hydrocarbons in sedimentary basins formed by extension. *Geology Magazine*, 120: 417-70.
- 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 Indeniosian petroleum association, 16th Annual Convention. Jakarta. *Indonesian Petroleum Association*, 1: 241-258.
- 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 Antarctica oil. *Organic Geochemistry*, 15: 403-412.
- Mavridou, E., Antoniadis, P., Khanaqa, P., Riegel, W. and Gentzis, T. 2003. Paleoenvironmental Interpretation of the Amynteon-Ptolemaida lignite deposit in northern Greece based on its petrographic composition. *International Journal of Coal Geology*: 56: 253-268.
- Meyers, R.A. 1982. Coal Structure, Academic Pres, Inc. New york.
- Meyers, P.A. and Ishiwatari, R. 1993. Lacustrine organic geochemistry an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments, *Organic Geochemistry*, 20: 867-900.
- Mitterer, R.M. 1993. The diagenesis of proteins and amino acids in fossil shells. Plenum Press, pp 739-753, New York.
- 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. and Fago, F.J. 1986. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimical et Cosmochimical Acta*, volume 50, pp. 343-351.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P. and Schoell, M. 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S.W. Germany. *Organic Geochemistry*, 10: 915-26.
- Moldowan, J.M., Lee, C.Y., Sundararaman, P., Salvatore, T., Alajbeg, A., Gjukic, B., Demaison, G.J., Slouge, N.E. and Watt, D.S. 1992. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and Yugoslavia). In: Biological Markers in Sediments and Petroleum (J.M. Moldowan, P. Albrecht and R.P. Philp, (eds.), Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 370-401 pp.

- Moore, T.A., Schearer, J.C. and Miller, S.L. 1996. Fungal origin of oxidised plant material in the Palangkaraya peat deposit, Laimantan Tanah, Indonesia: implications for 'inertinite' formation in coal. *International Journal of Coal Geology*, 30: 1-23.
- MTA. 2019. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Envanter Serisi. Türkiye Linyit Envanteri. 2019, Ankara.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A. and Kruege, M.A. 1995. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian basin, Canada. *Organic Geochemistry*, 22(1): 85-104.
- Noble, R.A., Wu, C.H. and Atkinson, C.D. 1991. Petroleum generation and migration from Talang Akar coals and shales offshores N.W. Java. Indonesia. *Organic Geochemistry*, 17: 363-374.
- Ocakoglu, F. 2015. Kömür jeolojisi ders notları, Osmangazi Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, 17-18 s.
- Okay, A. I. 1984. Distribution and characteristics of the northwest Turkish blueschists. In: Dixon, J.E., Roberson, A.H.F. (Eds.), The Geological Evolution of the Eastern Mediterranean, Geol. Soc. Spec. Publ., London, pp. 455-466.
- Okay, A. I. and Tüysüz, O. 1999. Tethyan sutures of northern Turkey. In: Durand B., Jolivet G., Horvath F., Serrane M (eds) The Mediterranean Basins: tectonic extension within the Alpine Orogen. *Lond. Spec. Publ.*, 156: 475-515.
- Özcan, A., Göncüoğlu, M.C., Turhan, N., Uysal, Ş., Şentürk, K. ve Işık, A. 1988. Late paleozoic evolution of the Kütahya-Bolkardağ Belt. *METU Journal of Pure and Appl. Sci.*, 21: 1/3, 211-220.
- Özcan, A., Göncüoğlu, M. C. ve Turhan N. 1989. Kütahya-Çifteler-Bayat-İhsaniye yöresinin temel jeolojisi. MTA Rapor No: 8974 (Yayımlanmamış), Ankara.
- Özcan A., Göncüoğlu, M.C., Turhan, N., Şentürk, K., Uysal, Ş. ve Işık, A. 1990. Konya-Kadınhanı-İlgın dolayının temel jeolojisi. MTA Derleme Rapor No: 9535. Ankara.
- Özcan, M., Özel, G., Demirkol, Ö. ve Babayigit, S.S. 2013. Kömür sektör raporu (liniyit). TKİ. Ankara.
- Özdamar, Ş., Esenli, F. ve Uz, B. 2010. Ilgın (Konya) kuzeyindeki metasedimanter ve metavolkanik kayaların jeolojisi ve jeokimyası. İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özgül, N. 1976. Toros'ların bazı temel jeolojik özellikleri. *TJK Bülteni*, 19: 65-78.
- Peters, K.E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70: 318-329.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17: 47-61.
- Peters, K.E. and Moldowan, J.M. 1993. The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice-Hall, New Jersey, pp. 363

- Peters, K.E. and Cassa, M.R. 1994. Applied source geochemistry. In: Magoon, L.B. and Dow, W.G. (Eds), The petroleum system from source to trap. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 329 p.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. 2005. The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History (I). Cambridge University Press, Cambridge, pp. 471.
- Petersen, H.I. and Nielsen, L.H. 1995. Controls on peat accumulation and depositional environments of a coal-bearing coastal plain succession of a pull-apart basin; a petrographic, geochemical and sedimentological study, Lower Jurassic, Denmark. *International Journal of Coal Geology*, 27: 99-129.
- Petersen, H.I. and Nytoft, H.P. 2006. Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure. *Organic Geochemistry*, 37: 558-583.
- Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B.J., Miskennan, M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vido M., Crosdale, P. and Wagner N. ICCP. 2017. Classification of liptinite-ICCP system 1994. *International Journal of Coal Geology*, 169: 40-61.
- Philip, R.P. and Galvez-Sinibaldi. 1991. Characterization of Organic Matter by Various Pyrolysis Techniques in Source and Migration Processes, Oklahoma.
- 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.
- Powell, T.G., Foscolos, A.E., Gunther, P.R. and Snowdon, L.R. 1978. Diagenesis of organic matter and fine clay minerals: a comparative study. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 42: 1181-1197.
- Radke, M., Welte, D.H. and Willsch, H. 1982. Geochemical Study on a Well in the Western Canada Basin: Relation of the Aromatic Distribution Pattern to Maturity of Organic Matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46: 1-10
- Radke, M. and Welte, D.H. 1983. The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. In: M. Bjoroy, C. Albrecht, C. Cornford, et al. (editors), *Advances in Organic Geochemistry*, John Wiley and Sons, New York, 504-512 p.
- Radke, M., Welte, D.H. and Willsch, H. 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Org. Geochem.*, 10: 51-63.
- Radke, M. 1987. Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: J. Brooks and D. Welte, (editors) *Advances in Petroleum Geochemistry*, Academic Press, New York, 141-207 p.
- Radke, M. 1988. Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 5: 224-236.
- Radke, M. and Willsch, H. 1994. Extractable alkylidibenzothiophenes in Posidonia Shale (Toarcian) source rocks: relationship of yields to petroleum formation and expulsion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 23: 5223-5244.

- Requejo, A.G. 1994. Maturation of petroleum source rocks d II Quantitative changes in extractable hydrocarbon content and composition associated with hydrocarbon generation. *Org. Geochem*, 21: 91-105.
- 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 18 β (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, 335 p.
- Robinson, K.J. 1987. An Overview of Source Rocks and Oils in Indonesia. Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, 16th Annual Convention. *Indonesian Petroleum Association*, 1: 97-122.
- Rubinstein, I., Sieskind, O. and Albrecht, P. 1975. Rearranged sterenes in a shale: occurrence and simulated formation. Perkin Transaction I, *Journal of Chemical Society*, 6 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.
- 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.
- 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.
- Scott, A.C. 2002. Coal petrology and the origin of coal macerals: a way ahead. *International Journal of Coal Geology*, 50: 119-134.
- Scott, A.C. and Glasspool, I.J. 2007. Observations and experiments on the origin and formation of inertinite group macerals. *International Journal of Coal Geology*, 70: 53-66.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. *Geoc. Cosmochim. Acta*, 42: 77-95.
- Seifert, W.K. and Moldovan, J.M. 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 229-237.
- Seifert, W.K. and Moldowan, J.M. 1981. Palaeore construction 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.
- 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.
- Simoneit, B.R.T. 1998. Biomarker PAHs in the environment. Springer Verlag, Berlin, pp 175-221.
- Snowdon, L.R. 1991. Oil from Type III organic matter: resinite revisited. *Org. Geochem.*, 17: 743-747.
- Soo's, L. 1964. Kohlen petrographische und Kohlen chemische Untersuchungen des Melano resinitis. *Acta Geol. Hung.*, 8: 3-18.
- Speight, J. G. 1983. The chemistry and technology of coal, first ed., Marcel Dekker, INC., New York (USA).
- Speight, J. G. 2005. Handbook of Coal Analysis. In: *Ultimate Analysis*. John Wiley and Sons, Inc. pp. 67-83.
- 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.T.H., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. and Teichmüller, R. 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*, Gebrüder Borntraeger, Berlin, 535 p.
- Sykorova, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G.H. and Flores, D. 2005. Classification of huminite-ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology*, 62: 85-106.
- Szczerba, M. and Rospondek M.J. 2010. Controls on distributions of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: Critical Evaluation of Existing Geochemical Data from Molecular Modeling. *Org. Geochem.*, 41: 1297-1311.
- Şengör, A.M.C. ve Yılmaz, Y. 1983. Türkiye'de Tetis'in Evrimi: Levha tektoniği açısından bir yaklaşım, TJK., *Yerbilimleri özet dizisi*, no 1, 75.
- Şengör, A.M.C., Görür, N. and Şaroğlu, F. 1985. Strike-slip faulting and related basin formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study. in: Biddle, K.T. and Christie-Blick, N. (eds), *Strike-slip deformation, basin formation and sedimentation Spec. Publ. Soc. Econ. Paleont. Miner. No. 37*. 227-264.
- Şengüler, İ. ve Saraç, G. 2006. Ilgın (Konya) havzası linyitlerinin jeokronolojik, stratigrafik ve organo-petrografik özellikleri. Selçuk Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 30. Yıl Fikret Kurtman Jeoloji Sempozyumu Bildiri Özleri Kitabı, Konya, 105-107.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R. and Robert, P. 1998. *Organic Petrology*. Bornträger, Berlin, Stuttgart, 704 p.

- Teichmuller, M. 1989. The genesis of coal from the view point of coal petrology. *International Journal of Coal Geology*, 12: 1-87.
- Ten Haven, H.L., De Leeuw, J.W., Rullkotter, J. and Sinninghe Damste, J.S. 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as palaeo environmental indicator. *Nature*, 330: 641-643.
- Ten Haven, H.L., De Leeuw, J.W., Sinninghe Damste, J.S., Schenck, P.A., Palmer, S.E. and Zumberge, J.E. 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.
- Tissot, B. and Welte D.H. 1979. *Nature*, 277: 377-380.
- Tissot, B. and Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer Verlag, Berlin, pp 699.
- TKİ (Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu). 2019. Sektör Raporu, Enerji ve Tabi Kaynaklar Bakanlığı, Ankara.
- Toprak, S. 1984. Petrographic Characterization of Coals in the Kozlu and Kılıç Formations (Westphalian A) Zonguldak-Turkey, M.S. Thesis of Msc. University of Pittsburgh, USA.
- Toprak, S. 1996. Alpagut-Dodurga (Osmancık-Çorum) bölgesi çevresindeki kömürlerin oluşum ortamları ve özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 164 s.
- Toprak, S. 2009. Petrographic properties of major coal seams in Turkey and their formation. *International Journal of Coal Geology*, 78: 263-275.
- Umut M., Karabıyıkoglu, M., Saraç, G., Bulut, V., Demirci, A.R., Erkan, M., Kurt, Z., Metin, S. ve Özgönül, E. 1987. Tuzlukçu-Ilgın-Doğanhisar-Doğanbey (Konya İli) ve dolayının jeolojik etüdü hakkında rapor. MTA Derleme Raporu No: 8246, Ankara.
- Umut, M., Bilgin, A.Z. ve Güner, E. 1990. Kadınhanı-Sarayönü-Sülüklü (Konya) dolayının jeolojisi. MTA Rapor No: 9030 (Yayınlanmamış), Ankara.
- Umut M. 2009. 1/100.000 ölçekli açınlama nitelikli Türkiye Jeoloji Haritaları No:120. Ilgın- L27 Paftası. MTA Jeoloji Etütleri Dairesi Yayını. 22 s. Ankara.
- Uyar, O. and Çunkaş M. 2017. State Space Modelling and Simulation For Pedelec, 6th International Conference on Advanced Technology & Sciences (ICAT'Riga), September 12-15, 2017, Riga, Latvia.
- Uzun, D. 2002. Linyit Özellikleri, piroliz ve yakma koşullarının kükürtlü bileşiklerin davranışına etkisi. Doktora tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Van Krevelen, D.W. 1961. *Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution*. Elsevier, Amsterdam, 515 p.
- Van Krevelen, D.W. 1993. *Coal: Typology, Chemistry, Physics, Constitution*. Elsevier, Amsterdam, 979 p.

- Volkman, J.K., Alexander, R., Kagi, R.I. and Woodhouse, G.W. 1983. Demethylated hopanes in crude oils and their applications in petroleum geochemistry. *Geochimical et Cosmochimical Acta*, volume 47, pp. 785-794.
- Volkman, J.K. and Maxwell, J.R. 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record* (R.B. Johns, ed.) Elsevier, New York, 1-42.
- Volkman, J.K. 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (A.J.Fleet, K. Kelts and M.R. Talbot, eds.), Blackwell, London, pp. 103-22.
- Waples, D.W. 1985. *Geochemistry in Petroleum Exploration*, Boston.
- Waples, D.W. and Machihara, T. 1991. Biomarkers for geologists a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 9: 91.
- Wiesner, K. 1968. Konya civa yatakları ve bunlar üzerindeki etüdler. *M.T.A. Enstitüsü Dergisi*, 70: 178-213.
- Wüst, R., Hawke, M. and Bustin, M. 2001. Comparing macerals ratios from tropical peatlands with assumptions from coal studies do classic coal petrographic interpretation methods have to be disgarded. *International Journal of Coal Geology*, 48: 115-132.
- Yağmurlu, F. 1983. Kömür oluşumunun fiziksel ve kimyasal koşulları. *Yeryuvarı ve İnsan*, 8(2): 13-17.
- Yalçın, N. 1998. Rock-Eval piroliz analizinde ve verilerin yorumlanmasında karşılaşılan bazı problemler. *Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri-A Yerbilimleri*, 15 (1): 51-60.
- Yalçın, E.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.
- Yalçın E.N. 2011. Hydrocarbon generation potential and Miocene–Pliocene paleoenvironments of the Kangal Basin (Central Anatolia, Turkey). *Journal of Asian Earth Sciences*. 42: 1146-1162.
- Zheng, Y., Zhou, W., Meyers, P. A. and Xie, S. 2007. Lipid biomarkers in the Zoige Hongyuan peat deposit: Indicators of Holocene Climate Changes in West China, *Organic Geochemistry*, 38: 1927-1940.
- Zumberge, J.E. 1987. Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils. *Organic Geochemistry*, 11: 479-96.

ÖZGEÇMİŞ

Fagan KHALILOV

ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans	Akdeniz Üniversitesi
2018-2021	Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği ABD, Antalya
Lisans	Azerbaycan Devlet Petrol ve Sanayi Üniversitesi
2014-2018	Jeoloji-Keşif Fakültesi, Dağ-Maden Mühendisliği, Bakü