

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜNEYDOĞU ANADOLU BÖLGESİ'NDEKİ
HİDROKARBON (PETROL, BİTÜM) SIZINTILARINDA
UYGULANAN JEOKİMYASAL ANALİZ YÖNTEMLERİNİN
YORUMLANMASI VE HİDROKARBON SIZINTILARINDAKİ
METAL ANALİZLERİ**

Kıvılcım ÖNEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİMDALİ

DİYARBAKIR

2012

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Kıvılcım Önen tarafından yapılan Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki Hidrokarbon (petrol, bitüm) Sızıntılarında Uygulanan Jeokimyasal Analiz Yöntemlerinin Yorumlanması Ve Hidrokarbon Sızıntılarındaki Metal Analizleri konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Üye : Doç.Dr. Abdurrahman SAYDUT

Üye : Doç.Dr. Halim BAŞKAN

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 29/06/2012

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../.../.....

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, araştırmamın seçiminde, yürütülmesinde ve hazırlanmasında her konuda bana yardımcı ve destek olan, bilgi birikimi, hayat görüşü, tecrübe, deneyim ve yeteneklerinden yararlandığım bilim adamı sıfatı, kişiliği ve yapmış olduğu yenilikçi çalışmalarla her zaman örnek alacağım değerli hocam Prof. Dr. Hamdi Temel'e sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada araştırmalarımnda, deneylerimde, araştırmalarımın yürütülmesinde bana yol gösteren ve kılavuzluk ederek bilgilerini paylaşan, yapmış olduğu yenilikçi çalışmalarla her zaman örnek alacağım değerli hocam Doç. Dr. Orhan Kavak'a sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Güneydoğu Anadolu bölgesi genelinde belirlenen Petrol/Bitüm sızıntılarının TOC Analizi, Rock-EvalPirroliz Analizi, İnce Tabaka (Iatroscan) ve Kolon Kromatografisi Analizi, Gaz Kromatografi Analizi, Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Analizi, Duraylı Karbon İzotop Analizlerin yapıldığı TÜBİTAK MAM YDBEteşekkür ederim.

Güneydoğu Anadolu bölgesi genelinde belirlenen Petrol/Bitüm sızıntılarının ICP-OES Analizinin yapıldığı TPAO Genel Müdürlüğü Araştırma Grubu'na ve Elektron Spin Rezonans (ESR) analizlerinin yapıldığı Atom Enerji Kurumuna teşekkür ederim.

Elektron Spin Rezonans (ESR) analizlerinin yorumlanmasında bana yardımcı olan Uzm. Yeşim Dicle, IR ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Salih Paşa hocama çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Uzm. Mustafa Yılmaz hocama teşekkür ederim.

Yüksek lisans tezimi 107Y201nolu TÜBİTAK ÇAYDAĞ ve DÜBAP-10-ZEF-125projesi ile beni destekleyen TÜBİTAK ve DÜBAP'a teşekkür ederim.

Çalışma azmi ve hırsını örnek aldığım babama ve anneme, sabrı ve desteğinden dolayı eşime her zaman yanımda oldukları için sonsuz teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VI
ÇİZELGE LİSTESİ	VII
ŞEKİL LİSTESİ	VIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Sızıntının Tanımı	2
1.2. Hidrokarbon Sızıntılarında Bulunan Eser Elementlerle İlgili Genel Bilgi	4
1.3. Geçiş Grup İyonları	9
1.4. Manganezin Özellikleri Ve Koordinasyon Kimyası	10
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	11
3. MATERYAL VE METOT	13
3.1. İnceleme Yöntemleri	13
3.2. Hidrokarbon Sızıntılarının Jeokimyasal Analizlilerle Kökenlerinin Belirlenmesi	16
3.3. Kullanılan Analiz Yöntemleri	16
3.3.1. TOC Analizinin Çalışma Metodu	16
3.3.2. Rock-Eval Piroliz Analizi	17
3.3.3. İnce Tabaka Kromatografi (Iatroscan) Analizinin Çalışma Metodu	19
3.3.4. Kolon Kromatografi Analizinin Çalışma Metodu	20
3.3.5. Gaz Kromatografi Analizinin Çalışma Metodu	22
3.3.6. Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Analizinin Çalışma Metodu	24
3.3.7. Duraylı Karbon İzotop Analizi (GC-IRMS)	26
3.3.8. Hidrokarbon Sızıntılarındaki Metal Miktarının Belirlenmesi	27
3.3.8.1. Numune Örneklerinin Analize Hazırlanması	27
3.3.8.2. ICP-OES ÇALIŞMA METODU	29
3.3.9. İnfrared Spektroskopisi (IR)	33
3.3.10. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektrometresi	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR	37
4.1. Organik Jeokimyasal Değerlendirmeler	37

4.2.	TOC/Rock-Eval Piroliz Analiz Değerlendirmeleri	37
4.3.	İnce Tabaka Kromatografi Analiz Değerlendirmeleri	40
4.4.	Özütleme Analiz Değerlendirmeleri	40
4.5.	Kolon Kromatografi Analiz Değerlendirmeleri	41
4.6.	Gaz Kromatografi (GC) Analiz Değerlendirmeleri	42
4.7.	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analiz Değerlendirmeleri	44
4.8.	Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Analiz Değerlendirmeleri (GC-IRMS)	46
4.9.	ICP-OES Analiz Değerlendirmeleri	47
4.10.	İnfrared Spektroskopisi (IR) Analiz Değerlendirmeleri	49
4.11.	ESR Analiz Değerlendirmeleri	51
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	55
5.1.	Adıyaman – Çınarcık Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	55
5.1.1.	TOC Analizi	55
5.1.2.	ROCK-EVAL Analizi	55
5.1.3.	GC Analizleri	57
5.1.4.	GC-MS Analizleri	57
5.1.5.	İnfrared Spektroskopisi	58
5.1.6.	ICP-OES Analizi	59
5.1.7.	ESR Analizi	60
5.2.	Adıyaman – Uğurca Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	61
5.2.1.	TOC Analizi	61
5.2.2.	ROCK-EVAL Analizi	61
5.2.3.	GC Analizleri	62
5.2.4.	GC-MS Analizleri	63
5.2.5.	ICP-OES Analizi	64
5.3.	Adıyaman – Narlık Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	65
5.3.1.	TOC Analizi	65
5.3.2.	ROCK-EVAL Analizi	65
5.3.3.	GC Analizleri	66
5.3.4.	GC-MS Analizleri	67
5.3.5.	İnfrared Spektroskopisi	68
5.3.6.	ICP-OES Analizi	69
5.3.7.	ESR Analizi	70
5.4.	Adıyaman – İzollu Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	71
5.4.1.	TOC Analizi	71

5.4.2	OCK-EVAL Analizi	71
5.4.3.	GC Analizleri	72
5.4.4.	GC-MS Analizleri	73
5.5.	Adıyaman – Alişar Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	74
5.5.1	TOC Analizi	74
5.5.2	ROCK-EVAL Analizi	74
5.5.3	GC Analizleri	75
5.5.4.	GC-MS Analizleri	76
5.5.5.	İnfrared Spektroskopisi	77
5.5.6.	ICP-OES Analizi	78
5.5.7.	ESR Analizi	79
5.6.	Adıyaman – İçmeler Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	80
5.6.1	TOC Analizi	80
5.6.2.	ROCK-EVAL Analizi	80
5.6.3.	GC Analizleri	81
5.6.4	GC-MS Analizleri	82
5.6.5	İnfrared Spektroskopisi	83
5.6.6.	ICP-OES Analizi	84
5.7.	Adıyaman – Durukaynak Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	85
5.7.1.	GC Analizleri	85
5.7.2.	GC-MS Analizleri	86
5.7.3.	İnfrared Spektroskopisi	87
5.7.4.	ICP-OES Analizi	88
5.7.5.	ESR Analizi	89
5.8.	Batman – Boğazköy Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	90
5.8.1.	TOC Analizi	90
5.8.2.	ROCK-EVAL Analizi	90
5.8.3.	GC-MS Analizleri	91
5.8.4.	İnfrared spektroskopisi	92
5.8.5.	ICP-OES Analizi	93
5.8.6.	ESR Analizi	95
5.9.	Batman – Gercüş Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	96
5.9.1.	TOC Analizi	96
5.9.2.	ROCK-EVAL Analizi	96
5.9.3.	İnce Tabaka Kromatografi Analiz	97

5.9.4	Özütleme Analizi	97
5.9.5.	Kolon Kromatografi Analizi	97
5.9.6	GC Analizleri	98
5.9.7	GC-MS Analizleri	98
5.9.8	Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Analizi	99
5.9.9.	İnfrared spektroskopisi	99
5.9.10.	ICP-OES Analizi	100
5.10.	Batman – Tala Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	101
5.10.1.	İnce Tabaka Kromatografi Analiz	101
5.10.2.	Özütleme Analizi	102
5.10.3	Kolon Kromatografi Analizi	102
5.10.4.	GC Analizleri	102
5.10.5.	GC-MS Analizleri	103
5.10.6.	Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Analizi	103
5.10.7.	İnfrared Spektroskopisi	104
5.10.8.	ICP-OES Analizi	105
5.10.9.	ESR Analizi	106
5.11.	Diyarbakır – Dicle Üniv. Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	107
5.11.1	İnce Tabaka Kromatografi Analiz	107
5.11.2.	Özütleme Analizi	108
5.11.3.	Kolon Kromatografi Analizi	108
5.11.4.	GC Analizleri	108
5.11.5.	İnfrared spektroskopisi	109
5.11.6	ICP-OES Analizi	110
5.12.	Hatay – Çengen Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	111
5.12.1.	TOC Analizi	111
5.12.2.	ROCK-EVAL Analizi	111
5.12.3.	GC Analizleri	112
5.12.4.	İnfrared spektroskopisi	113
5.12.5	ESR Analizi	114
5.13.	Hatay – Taşocağı Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	115
5.13.1.	TOC Analizi	115
5.13.2.	ROCK-EVAL Analizi	115
5.13.3.	GC Analizleri	116
5.13.4	İnfrared Spektroskopisi	117

5.14.	Hatay – St. Pierre Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	118
5.14.1	TOC Analizi	118
5.14.2	ROCK-EVAL Analizi	118
5.15.	Hatay – Çandır Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	119
5.15.1	TOC Analizi	119
5.15.2.	ROCK-EVAL Analizi	119
5.15.3.	GC Analizleri	120
5.16.	Hatay – Meydan Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	121
5.16.1	GC Analizleri	121
5.17.	Kilis – Sakızlık Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	121
5.17.1.	TOC Analizi	121
5.17.2.	ROCK-EVAL Analizi	122
5.17.3.	GC Analizleri	122
5.17.4.	GC-MS Analizleri	123
5.17.5.	İnfrared spektroskopisi	124
5.17.6.	ICP-OES Analizi	125
5.18.	Kilis - Koçağız Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	126
5.18.1.	GC Analizleri	126
5.18.2.	İnfrared spektroskopisi	127
5.18.3.	ICP-OES Analizi	128
5.19.	Mardin - Yeşilli Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	129
5.19.1.	TOC Analizi	129
5.19.2.	ROCK-EVAL Analizi	129
5.19.3.	GC-MS Analizleri	130
5.19.4.	ICP-OES Analizi	131
5.19.5.	İnfrared Spektroskopisi Analizi	132
5.20.	Mardin - Zengen Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	133
5.20.1.	GC Analizleri	133
5.20.2.	GC-MS Analizleri	134
5.21.	Mardin - Kerbent Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	135
5.21.1.	GC Analizleri	135
5.21.2.	GC-MS Analizleri	136
5.21.3.	Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Analizi	136
5.22.	Siirt - Eruh Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	137
5.22.1.	İnce Tabaka Kromatografi Analiz	137

5.22.2.	Özütleme Analizi	137
5.22.3.	Kolon Kromatografi Analizi	137
5.22.4.	GC Analizleri	138
5.22.5.	GC-MS Analizleri	138
5.22.6.	Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Analizi	139
5.22.7.	İnfrared Spektroskopisi Analizi	139
5.22.8.	ICP-OES Analizi	140
5.23.	Şırnak - Kumçatı Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	141
5.23.1.	TOC Analizi	141
5.23.2.	ROCK-EVAL Analizi	141
5.23.3.	İnce Tabaka Kromatografi Analiz	142
5.23.4.	Özütleme Analizi	142
5.23.5.	Kolon Kromatografi Analizi	143
5.23.6.	GC Analizleri	143
5.23.7.	İnfrared spektroskopisi Analizi	144
5.23.8.	ICP-OES Analizi	145
5.23.9.	ESR Analizi	146
5.24.	Şırnak - Anıttepe Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	147
5.24.1.	TOC Analizi	147
5.24.2.	ROCK-EVAL Analizi	147
5.24.3.	İnce Tabaka Kromatografi Analiz	148
5.24.4.	Özütleme Analizi	148
5.24.5.	Kolon Kromatografi Analizi	149
5.24.6.	GC Analizleri	149
5.24.7.	İnfrared spektroskopisi Analizi	150
5.24.8.	ICP-OES Analizi	151
5.25.	Şırnak - Kayatepe Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	152
5.25.1.	TOC Analizi	152
5.25.2.	ROCK-EVAL Analizi	152
5.25.3.	İnce Tabaka Kromatografi Analiz	153
5.25.4.	Özütleme Analizi	153
5.25.5.	Kolon Kromatografi Analizi	153
5.25.6.	GC Analizleri	154
5.25.7.	İnfrared spektroskopisi Analizi	154
5.25.8.	ICP-OES Analizi	155

5.25.9.	ESR Analizi	157
5.26.	Şırnak - Siyahkaya Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	158
5.26.1.	TOC Analizi	158
5.26.2.	ROCK-EVAL Analizi	158
5.26.3.	İnce Tabaka Kromatografi Analiz	159
5.26.4.	Özütleme Analizi	159
5.26.5.	Kolon Kromatografi Analizi	159
5.26.6.	GC Analizleri	160
5.26.7.	İnfrared Spektroskopisi Analizi	160
5.26.8.	ESR Analizi	161
5.27.	Şırnak - Avgamasya Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler	162
5.27.1.	TOC Analizi	162
5.27.2.	ROCK-EVAL Analizi	163
5.27.3.	İnfrared Spektroskopisi Analizi	163
	KAYNAKLAR	167
	ÖZGEÇMİŞ	177

ÖZET

GÜNEYDOĞU ANADOLU BÖLGESİ'NDEKİ HİDROKARBON (PETROL, BİTÜM) SIZINTILARINDA UYGULANAN JEOKİMYASAL ANALİZ YÖNTEMLERİNİN YORUMLANMASI VE HİDROKARBON SIZINTILARINDAKİ METAL ANALİZLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kıvılcım ÖNEN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2012

Bu çalışmada Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki 8 ilden (Adıyaman, Batman, Diyarbakır, Hatay, Kilis, Mardin, Siirt, Şırnak) alınan 20 adet katı sızıntı örneklerinde, İndüktif Olarak Eşlenmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES), İnfrared Spektroskopisi (IR), Ultraviyole Spektroskopisi (UV),Elektron Spin Rezonans (ESR) Analizi,TOC ve RockEvalPiroiliz Analizi, İnce Tabaka Kromatografisi, Özütleme Analizi, Kolon Kromatografisi analizleri, Gaz Kromatografi (GC), Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre analizi (GC-MS), Duraylı Karbon İzotop analizleri (GC-IRMS) yapılmıştır.Yapılan incelemeler ve analizler sonucu örneklerin TOC ve RockEvalPiroiliz Analizi sonuçlarına bakılarak kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. GC ve GC-MS analizlerinden elde edilen sonuçlarda kromatogramlarda hidrokarbonların genel dağılımı, organik madde tipini, olgunlaşma ve çökeltme ortamı ile ilgili bilgiler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında söz konusu örneklerin bulunduğu jeolojik ortamların Petrol/Bitüm mekanizmaları, bunların kaynak kaya korelasyonları, oluşum ve göç mekanizmaları ortaya konmaya çalışılmıştır.İndüktif Olarak Eşlenmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) analiziyle Fe, Al, Mn, Zn, B, Pb, Ni, Hg, Cu metalleri tespit edilmiştir. Metal değer aralıkları Earth'sClarke değerleri, Swaine' nün (1990) dünya bitümlü şeyl değerleri ve Palmer (2004) Türkiye için bitümlü şeyldeğerleri ile karşılaştırılarak bu değerlerin kabul edilen aralıklarda olup olmadığı belirlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre Fe, Al, Ni, Mn, B metallerinin miktarları sınır değerlerinden yüksek çıkmıştır. Elde edilen bu sonuçlar ışığında bu sızıntıların bulunduğu toprak, bitki, hayvan ve insan sağlığına verdiği zararları minimuma indirmek için alınacak önlemler belirlenmiştir.İnfrared ve ESR Spektroskopileri kullanılarak bu örnekler karakterize edilmiştir. Böylece sızıntı kirliliği ve kirletici kaynakların etkisi ölçülüp türleri tanımlanarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrokarbon Sızıntısı, Çevre Kirliliği, Metaller, Yapı Karakteriz, Kaynak kaya, ESR, IR.

ABSTRACT

This work, under the Southeastern Anatolia Region provinces (Adiyaman, Batman, Diyarbakir, Hatay, Kilis, Mardin, Siirt, Şırnak) time the leakage of 20 samples taken from TUBITAK Marmara Research Center, TPAO General Directorate Research Group, Atomic Energy Authority and the Dicle University, Science and Training Faculty Inductive Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-OES), Infrared Spectroscopy (IR), Ultraviolet Spectroscopy (UV), Electron Spin Resonance (ESR) Analysis, Analysis of TOC and Rock Eval pyrolysis, Thin Layer Chromatography, Extraction Analysis Chromatography Columns analysis, Gas Chromatography (GC), Gas Chromatography-Mass Spectrometry Analysis (GC-MS), Stable Carbon Isotope Analysis (GC-IRMS) was performed. As a result of these investigations and analyzes of samples by looking at the results of TOC and Rock Eval pyrolysis analysis was found to have source rock potential. Results obtained by GC and GC-MS analyzes chromatograms overall distribution of hydrocarbons, organic matter type, depositional environment, and information about them aturation have been obtained. The results obtained in the light of Geological environments such examples Oil/Bitumen mechanisms, their source rock correlations, formation and migration mechanisms have been put forth. Inductive Coupled Plasma Emission Spectroscopy (ICP-OES) analyses of Fe, Al, Mn, Zn, W, Pb, Ni, Hg, Cu metals have been identified. Metal Earth's Clarke values of the ranges of values, Swaine's (1990) World oil shale values and Palmer (2004) Turkey by comparing these values with the values adopted for the oil shale intervals is determined whether or not. These metals through the Fe, Al, V, Zn, Mn value senlightening the size of the Environmental damage of these metals has been out of high. In addition, determined by ICP-OES analysis of these metals supported with the ESR analysis. Infrared Spectroscopy (IR), or by these examples have been characterized. Thus, to measure the impact of leakage of resources and types of pollution and contaminants have been able to identify.

Keywords: Hydrocarbon Leak, Environmental Pollution, Metals, Building Character, Source rock, ESR, IR.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.	Eser Oranda Bulunan Elementlerin Konsantrasyon Değreleri ve Sırası	4
Çizelge 1.2.	Çevresel ilgisi kabul edilen izelementleri (Gülbin 2007)	7
Çizelge 1.3.	Önemli Metallerin Ekolojik Sınıflanması	8
Çizelge 1.4.	ABD sıralarındaki metaller, konsantrasyonları ve müsaade edilen sınırlar	9
Çizelge 3.1.	Bu çalışma sırasında uygulanan analiz türleri ve örnek sayıları	14
Çizelge 3.2.	İllere göre sızıntı noktaları	15
Çizelge 4.1.	Ana Kaya Sınıflaması	38
Çizelge 4.2.	T_{max} değerlerinin temsil ettiği olgunlaşma değerleri	38
Çizelge 4.3.	Kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlayan parametreler	39
Çizelge 4.4.	Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler	39
Çizelge 4.5.	İncelenen örneklerin Rock-Eval Piroliz analiz sonuçları	39
Çizelge 4.6.	İncelenen örneklerin İnce Tabaka Kromotografi analiz sonuçları	40
Çizelge 4.7.	İncelenen örneklerin Özütleme Analiz sonuçları	41
Çizelge 4.8.	İncelenen Örneklerin Kolon Kromotografi Analiz Sonuçları	41
Çizelge 4.9.	İncelenen örneklerin Gaz Kromotografi analiz sonuçları	43
Çizelge 4.10	İncelenen örneklerin Gaz Kromotografi Kütle Spektroskopisi analiz sonuçları	45
Çizelge 4.11.	İncelenen Örneklerin Duraylı Karbon İzotop Analiz Sonuçları	47
Çizelge 4.12.	İncelenen Örneklerin ICP-OES analiz sonuçları	48
Çizelge 4.13.	Türkiye ve Dünyada su ve toprak da bulunan metallerin değer aralıkları	49
Çizelge 4.14.	İncelenen örneklerin İnfrared Spektroskopisi analiz sonuçları	50
Çizelge 4.15.	İncelenen örneklerin ESR analiz sonuçları	54

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Tiplerine Göre Petrol/Bitüm Sınıflaması	3
Şekil 1.2.	Hampetrol tipik vanadil porfirin ve non-porfirin kompleks kimyasal yapıları	5
Şekil 3.1.	Sızıntı numuneleri alma tekniği	13
Şekil 3.2.	Adıyaman Çınarcık Sızıntısı	14
Şekil 3.3.	Kilis Koçağız Sızıntısı	14
Şekil 3.4.	Diyarbakır Sadi Sızıntısı	14
Şekil 3.5.	Güneydoğu Anadolu Bölgesi Sızıntı Lokasyon Haritası	15
Şekil 3.6.	Hidrokarbon sızıntılarının organik jeokimyasal analizlilerin akış şeması	16
Şekil 3.7.	TOC Analizinin akış şeması	17
Şekil 3.8.	ROCK-EVAL Analizinin akış şeması	18
Şekil 3.9.	Rock-Eval Piroliz cihazı	18
Şekil 3.10.	Rock-Eval Piroliz cihazı	19
Şekil 3.11.	İnce Tabaka Kromatografi cihazı	19
Şekil 3.12.	İnce Tabaka Kromatografi Analizinin akış şeması	20
Şekil 3.13.	Kolon Kromatografi cihazı	21
Şekil 3.14.	Kolon Kromatografisi Analizi akış şeması	22
Şekil 3.15.	Gaz Kromatografi cihazı	23
Şekil 3.16.	Gaz Kromatografi Analizi akış şeması	24
Şekil 3.17.	Gaz Kromatografi Kütle Spektroskopisi cihazı	24
Şekil 3.18.	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Analizi akış şeması	25
Şekil 3.19.	Duraylı Karbon İzotop cihazı	26
Şekil 3.20.	Mikrodalga Fırın Cihazı	28
Şekil 3.21.	ICP-OES cihazı	31
Şekil 3.22.	ICP-OES Analizi akış şeması	32
Şekil 3.23.	İnfrared Absorpsiyon Spektrofotometresi cihazının çalışma prensibi	33
Şekil 3.24.	ESR Spektrometresinin Blok Diyagramı	35

Şekil 3.25.	ESR Analizi Akış Şeması	36
Şekil 4.1.	Güneydoğu Anadolu Bölgesine ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	41
Şekil 5.1.	Adıyaman – Çınarcık GC kromotogramı	56
Şekil 5.2.	Adıyaman – Çınarcık m/z 191 GC-MS kromotogramı	57
Şekil 5.3.	Adıyaman – Çınarcık m/z 217 GC-MS kromotogramı	57
Şekil 5.4.	Adıyaman – Çınarcık İnfrared Spektroskopisi	58
Şekil 5.5.	Adıyaman Çınarcık iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	59
Şekil 5.6.	Adıyaman ili Çınarcık sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu	60
Şekil 5.7.	Örnek ESR Spektrumu	61
Şekil 5.8.	Adıyaman – Uğurca GC kromotogramı	62
Şekil 5.9.	Adıyaman –Uğurca m/z 191 GC-MS kromotogramı	63
Şekil 5.10.	Adıyaman –Uğurca m/z 217 GC-MS kromotogramı	63
Şekil 5.11.	Adıyaman Uğurca iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	64
Şekil 5.12.	Adıyaman – Narlık GC kromotogramı	66
Şekil 5.13.	Adıyaman – Narlık m/z 191 GC-MS kromotogramı	67
Şekil 5.14.	Adıyaman – Narlık m/z 217 GC-MS kromotogramı	67
Şekil 5.15.	Adıyaman – Narlık İnfrared Spektroskopisi	68
Şekil 5.16.	Adıyaman Narlık iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	69
Şekil 5.17.	Adıyaman ili Narlık sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu	70
Şekil 5.18.	Örnek ESR Spektrumu	71
Şekil 5.19.	Adıyaman – İzollu GC kromotogramı	72
Şekil 5.20.	Adıyaman – İzollu m/z 191 GC-MS kromotogramı	73
Şekil 5.21.	Adıyaman – İzollu m/z 217 GC-MS kromotogramı	73
Şekil 5.22.	Adıyaman – Alişar GC kromotogramı	75
Şekil 5.23.	Adıyaman – Alişar m/z 191 GC-MS kromotogramı	76
Şekil 5.24.	Adıyaman – Alişar m/z 217 GC-MS kromotogramı	76
Şekil 5.25.	Adıyaman – Alişar İnfrared Spektroskopisi	77
Şekil 5.26.	Adıyaman Alişar iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	78
Şekil 5.27.	Adıyaman ili Alişar sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu	79

Şekil 5.28.	Örnek ESR Spektroskopisi	80
Şekil 5.29.	Adıyaman – İçmeler GC kromotogramı	81
Şekil 5.30.	Adıyaman – İçmeler m/z 191 GC-MS kromotogramı	82
Şekil 5.31.	Adıyaman – İçmeler m/z 217 GC-MS kromotogramı	82
Şekil 5.32.	Adıyaman – İçmeler İnfrared Spektroskopisi	83
Şekil 5.33.	Adıyaman İçmeler iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	84
Şekil 5.34.	Adıyaman – Durukaynak GC kromotogramı	85
Şekil 5.35.	Adıyaman – Durukaynak m/z 191 GC-MS kromotogramı	86
Şekil 5.36.	Adıyaman – Durukaynak m/z 217 GC-MS kromotogramı	86
Şekil 5.37.	Adıyaman – Durukaynak İnfrared Spektroskopisi	87
Şekil 5.38.	Adıyaman Durukaynak iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	88
Şekil 5.39.	Adıyaman ili Durukaynak sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu	89
Şekil 5.40.	Örnek ESR Spektrumu	90
Şekil 5.41.	Batman - Boğazköy m/z 191 GC-MS kromotogramı	91
Şekil 5.42.	Batman – Boğazköym/z 217 GC-MS kromotogramı	92
Şekil 5.43.	Batman - Boğazköy İnfrared Spektroskopisi	92
Şekil 5.44.	Batman Boğazköy iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	93
Şekil 5.45.	Batman ili Boğazköy sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu	95
Şekil 5.46.	Örnek ESR Spektrumu	95
Şekil 5.47.	Batman – Gercüş GC kromotogramı	98
Şekil 5.48.	Batman - GercüşDuraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Kromotogramı	99
Şekil 5.49.	Batman - Gercüş İnfrared Spektroskopisi	99
Şekil 5.50.	Batman Gercüş iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	100
Şekil 5.51.	Batman – Tala GC kromotogramı	102
Şekil 5.52.	Batman – Tala Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Kromotogramı	103
Şekil 5.53.	Batman - Tala İnfrared Spektroskopisi	104
Şekil 5.54.	Batman Tala iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	105
Şekil 5.55.	Batman ili Tala sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu	106
Şekil 5.56.	Örnek ESR Spektrumu	107

Şekil 5.57.	Diyarbakır – Sadi GC kromotogramı	108
Şekil 5.58.	Diyarbakır – Dicle Üniv. İnfrared Spektroskopisi	109
Şekil 5.59.	Diyarbakır Dicle Üniv. İline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	110
Şekil 5.60.	Hatay – Çengen GC kromotogramı	112
Şekil 5.61.	Hatay - Çengen İnfrared Spektroskopisi	113
Şekil 5.62.	Hatay ili Çengen sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu	114
Şekil 5.63.	Örnek ESR Spektrumu	115
Şekil 5.64.	Hatay – Taşocağı GC kromotogramı	116
Şekil 5.65.	Hatay - Taşocağı İnfrared Spektroskopisi	117
Şekil 5.66.	Hatay – Çandır GC kromotogramı	120
Şekil 5.67.	Hatay – Meydan GC kromotogramı	121
Şekil 5.68.	Kilis – Sakızlık GC kromotogramı	122
Şekil 5.69.	Kilis - Sakızlık m/z 191 GC-MS kromotogramı	123
Şekil 5.70.	Kilis - Sakızlık m/z 217 GC-MS kromotogramı	123
Şekil 5.71.	Kilis – Sakızlık İnfrared Spektroskopisi	124
Şekil 5.72.	Kilis – Sakızlık iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	125
Şekil 5.73.	Kilis – Koçağız GC kromotogramı	126
Şekil 5.74.	Kilis – Koçağız İnfrared Spektroskopisi	127
Şekil 5.75.	Kilis – Koçağız iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	128
Şekil 5.76.	Mardin - Yeşilli m/z 191 GC-MS kromotogramı	130
Şekil 5.77.	Mardin - Yeşilli m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromotogramı	130
Şekil 5.78.	Mardin – Yeşilli iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	131
Şekil 5.79.	Mardin – Yeşilli İnfrared Spektroskopisi	132
Şekil 5.80.	Mardin - Zengen GC kromotogramı	133
Şekil 5.81.	Mardin - Zengen m/z 191 GC-MS kromotogramı	134
Şekil 5.82.	Mardin - Zengen m/z 217 GC-MS kromotogramı	135
Şekil 5.83.	Mardin - Kerbent GC kromotogramı	135
Şekil 5.84.	Mardin - Kerbent Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop kromotogramı	136
Şekil 5.85.	Siirt - Eruh GC kromotogramı	138

Şekil 5.86.	Siirt – EruhDuraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop kromotogramı	139
Şekil 5.87.	Siirt – Eruh İnfrared Spektroskopisi	139
Şekil 5.88.	Siirt – Eruh iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	140
Şekil 5.89.	Şırnak - Kumçatı GC kromotogramı	143
Şekil 5.90.	Şırnak – Kumçatı İnfrared Spektroskopisi	144
Şekil 5.91.	Şırnak – Kumçatı iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	145
Şekil 5.92.	Şırnak Kumçatı iline ait ESR Spektroskopisi	146
Şekil 5.93.	Örnek ESR Spektroskopisi	147
Şekil 5.94.	Şırnak - Anıttepe GC kromotogramı	149
Şekil 5.95.	Şırnak – Anıttepe İnfrared Spektroskopisi	150
Şekil 5.96.	Şırnak – Anıttepe iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	151
Şekil 5.97.	Şırnak - Kayatepe GC kromotogramı	154
Şekil 5.98.	Şırnak – Kayatepe İnfrared Spektroskopisi	154
Şekil 5.99.	Şırnak – Kayatepe iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı	155
Şekil 5.100.	Şırnak Kayatepe iline ait ESR Spektroskopisi	157
Şekil 5.101.	Örnek ESR Spektroskopisi	157
Şekil 5.102.	Şırnak - Siyahkaya GC kromotogramı	160
Şekil 5.103.	Şırnak - Siyahkaya İnfrared Spektroskopisi	160
Şekil 5.104.	Şırnak Siyahkaya iline ait ESR Spektroskopisi	161
Şekil 5.105.	Örnek ESR Spektroskopisi	162
Şekil 5.106.	Şırnak – Avgamasya İnfrared Spektroskopisi	163

1. GİRİŞ

Modern toplumlarda insan ihtiyaçlarının çoğalması, kıt kaynakların daha rasyonel bir biçimde kullanılmasını gerektirmektedir. Bu bağlamda son yıllarda ülkemizde ve Dünyada artan enerji talebiyle birlikte var olan hidrokarbon sızıntıları büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle hidrokarbon sızıntılarının bulunma olasılığı uygun kimyasal ve jeolojik yöntemler kullanılarak güçlendirilebilir.

Bununla birlikte hidrokarbon sızıntıları içerisinde mevcut bulunan “eser elementler” miktar olarak az olmakla birlikte, bazılarının ürün kalitesi üzerinde bazılarında ekolojik sistem üzerindeki etkileri oldukça önemlidir. Hidrokarbon sızıntıları Türkiye’de özellikle Güneydoğu Anadolu’da yoğun olarak bulunmaktadır. Bölge yeraltı kaynakları bakımından oldukça zengin sayılabilir. Fosfat ve linyitin yanında bölgede petrol de çıkarılır. Batman, Diyarbakır ve Adıyaman’da Türkiye’nin önemli petrol yatakları bulunur ve Batman rafinerisinin işlediği petrol bölgeden sağlanır. Bölgenin sızıntılar yönünden zengin olması çalışma için uygun koşullar sağlayarak bu zengin bölgelerde uygun yöntemlerle yapılan çalışmalar hidrokarbon sızıntılarının organik madde miktarı, organik madde tipi, olgunluk gibi parametrelerin belirlenmesinin yanı sıra çoğu ekolojik sistem için zararlı olan eser elementlerin hangilerini bulundurduğunun tespit edilmesi ve bunların zararlı etkilerinin neler olduğunun tespit edilip üründen ayrıştırılması veya etkisi daha az zararlı olan maddelere dönüştürülmesinde çözümler aranması konusunda yol gösterici olacaktır.

1.1. Sızıntının Tanımı

Hidrokarbon sızıntısı, yeraltında var olan rezervuar veya kaynak kayalardan yüzdürme özelliği yoluyla petrolün aktığı göç yollarının bir ifadesidir (Clarke ve Cleverly, 1991). Hidrokarbon sızıntısı denildiğinde, yerkabuğu üzerinde yalnızca gözle tanımlanabilen makro-sızıntılar veya çeşitli jeokimyasal anomali değerlendirme parametreleri ile izlenebilen mikro-sızıntılardan bahsedilmektedir (Van der Meer ve diğ., 2002). Abrams (1996) ise sızıntıları **aktif** ve **pasif** olmak üzere ikiye ayırmıştır. Yeraltındaki hidrokarbon birikimlerinin büyük miktarda ve sürekli olarak yüzeydeki denizel sedimanlar üzerinde gözlemlendiği sızıntılar **aktif sızıntı** (makro-sızıntı) olarak adlandırılmıştır. Sedimanların gözeneklerinde alışılmadık dışında görülebilecek ölçüde lekeler bırakan aktif sızıntılar düşük ve yüksek moleküler ağırlıktaki hidrokarbonları içerir. Yüzeyde sürekli akıntılar şeklinde gözlenmeyen önceki kalıntılar ise **pasif sızıntılar** (mikro-sızıntı) olarak tanımlanır. Pasif sızıntılar sadece düşük ağırlıklı hidrokarbon sızıntılarını içerir. Makro-sızıntılar olarak özellikle petrol, gaz veya bitüm izleri ile asfalt Mikro-sızıntı, analitik olarak saptanabilen uçucu veya yarı uçucu hidrokarbonların yükseltilmiş yoğunlukları veya toprakta ve tortullarda hidrokarbon değişimi olarak tanımlanır.

Mikro-sızıntılar, çeşitli jeokimyasal anomalilerle izlenebilir. Bunlar:

1. Petrol birikimi üzerinde bazı özel bakteri tiplerindeki artış,
2. pH ve Eh değerlerinin artışı,
3. Ana ve eser element miktarındaki artış,

Yüzeye çıkan hidrokarbon sızıntılarının özelliklerinin belirlenmesinde toprak gazları, hidrokarbon olmayan gazlar, halojenler, radyoaktif elementler, ana ve eser elementler, izotoplar, radon, helyum, manyetik mineraller ve pH-Eh değerlerinden yararlanılır (Tedesco, 1995) Sızıntılar devamlı olmayıp dönemselidir. Ppm düzeyindeki metan/etan sızıntı miktarı, petrol-gaz rezervuarındaki basınçla ilgilidir. Yüzeye doğru gelişen göç, öncelikle gaz fazıyla başlar ve sıvı halde devam eder. Bu süreç jeolojik olarak uzun zaman alan bir gelişmedir. Sızıntılar yüzeyde bazı alterasyonlara neden olurlar. Öncelikle uçucu bileşenleri (ilk olarak C₁-C₁₅ aralığı, daha sonra ise C₂₄ ve hidrokarbonlar bozular ve buharlaşırlar) ve sülfür, oksijen ve nitrojenli bileşiklerin okside olması, suda çözünebilir bileşenlerin ayrılması ile bu gruplar yok olur. Bakteriyel bozunma, hidrojen, CO₂ ve suyun atılması ile petrol moleküllerinin polimerizasyonu, yerinde oksidasyon, daha sonra ise jelleşme oluşur. Bu süreç petrolün katılaşması veya kalınlaşması ile sonlanır. Sıvı

petrol yüzeyde dereceli olarak asfalt, asfaltit ve sonunda pirobitüme dönüşür (Hunt, 1996; Tedesco, 1995).

KAYAÇ İÇİNDE EMPRENYE SIZINTILARI



KATILAŞMIŞ ASFALT SIZINTISI



SIVI DURUMDA GÖZLENEN SIZINTILAR



Şekil1.1. Tiplerine Göre Petrol/Bitüm Sınıflaması

Sızıntılar hem karada hem de denizde gözlenebilir. Deniz sızıntıları sedimanter düzeylerde yaygındır ve çeşitli şekillerde ve oluşumlarda bulunabilir. Bunlar; deniz tabanında gaz ve/veya su çıkışları sonucunda oluşan kraterler (pockmarks), erime neticesinde oluşan küçük mağaralar (piping) ve akarsu karbonatlarında tipik morfolojik özelliklere sahiptir. Sızıntıların hidrokarbon aramacılığındaki öneminin anlaşılmasından sonra bu konu petrol şirketlerinin de ilgisini çekmiştir ve önemli aramalar ve keşiflerin bir kısmı sızıntıların etkin şekilde araştırılmasıyla belirlenebilmiştir. Çoğu sızıntı, hazneyi tüketmeyen petrol ve gazın küçük fakat saptanabilir miktarlarını ifade etmektedir (Abrams, 2005). Hidrokarbon birikimlerinin etkin bir şekilde aranabilmesi

için en önemli parametrelerden biri, petrol ve gaz sızıntılarının ayrıntılı olarak araştırılmasıdır. Sızıntılar, ana kayayı ve çoğu zaman görünür petrol rezervi olan bir hazneyi gösterir. Sızıntılar dünyada geniş alanlarda görülebilmektedir ve özellikle kıta kenarları, geniş petrol ve doğal gaz rezervleri için büyük öneme sahiptir. Yeterli miktarda ve moleküler özellikleri belirlenmiş hidrokarbonlardan oluşan sızıntı, kaynak kaya tipi ve yaşı, birincil ve ikincil göç yolları ve organik olgunlaşmanın seviyesi hakkında bilgi sağlayabilir (Abrams, 2005).

1.2. Hidrokarbon Sızıntılarında Bulunan Eser Elementlerle İlgili Genel Bilgi

Yer kabuğundaki bolluğu binde birden daha az olan metallere eser oranda bulunan metaller denir (Gündüz 1998).

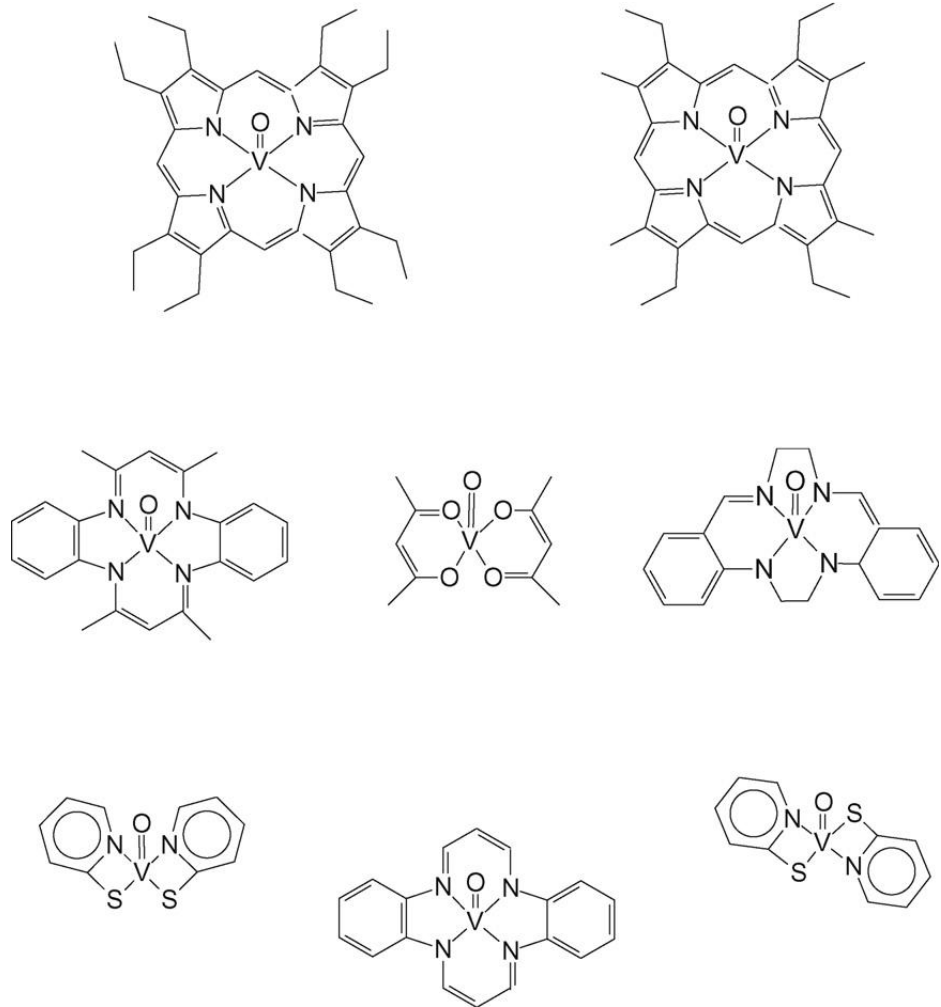
Çizelge 1.1. Eser Oranda Bulunan Elementlerin Konsantrasyon Değerleri Ve Sırası (Gündüz 1998)

Eser Oranda Bulunan Elementler	Konsantrasyon	Sırası
Baryum	425	14
Vanadyum	135	19
Nikel	75	23
Çinko	70	24
Bakır	55	26
Kurşun	12.5	36
Berilyum	2.8	46
Uranyum	2.7	48
Kalay	2	51
Kadmiyum	0.2	63
Civa	0.08	67
Gümüş	0.07	68
Altın	0.004	71

Ham petrol ve bitüm karmaşık bir matriks olan ama ağırıklı olarak aromatik hidrokarbonlar, doymuş hidrokarbonlar, heteronükleer bileşikler, emulsifiye su ve mineralleri içerir. Metaller petrolde meydana gelen inorganik ve organik formlardır (Villare, Real, Fernández, Aboal, Carballeira, 2007). Hidrokarbon sızıntıları üretebilen yerin coğrafi konumu birinci petrol –petrol, petrol- kaya korelasyon ikinci göç çalışmaları metal içeriği için bir iz özelliğidir (Amorim 2007). Hidrokarbon olmayan

maddeler grubu içerisinde yer alan en önemli elementler şunlardır: Metal bileşikleri hâlinde vanadyum (Va), nikel (Ni), sodyum (Na), potasyum (K), kurşun (Pb), magnezyum (Mg), demir (Fe), molibden (Mo), çinko (Zn), alüminyum (Al), mangan (Mn) bulunabilir.

Belirlenen ilk organik formlar porfirinler idi. 20 yy başlarında açıklanan vanadil kompleksleri demir (II) ve nikel (II), klorofil ve heme gruplarında yer alan yapılarına benzer (Duyck 2007). Ham petrol tipik vanadil porfirin ve non-porfirin kompleks kimyasal yapıları aşağıdaki gibidir (Amorim 2007).



Şekil 1.2. Hampetrol tipik vanadil porfirin ve non-porfirin kompleks kimyasal yapıları

Petrol ve bitüm oluşumlarında toplam metal içeriğinin konsantrasyonu oluşumları hakkında ve çevreye verebilecekleri zararlar konusunda yol gösterici olmaktadır (Duyck 2007). Petrol ve bitüm sınıflamasında kaynak kayaların ve göç

yollarının belirlenmesinde çeşitli jeokimyasal parametreler kullanılır. Bu parametrelerden biri örneğin değişik petrol örneklerinde Ni, Fe gibi elementler farklı derişimlerde bulunduğundan bu farklılıklardan yararlanılarak petrol sınıflamalarına gidilmektedir (Hoşhan 2001). Bir diğer parametre ise petrol yanma ürünleri ve metallerin çevre kirlenmesine yol açmasıdır (Amorim 2007).

Hidrokarbon sızıntılarının her türlü fiziksel ve kimyasal özellikleri yayılarak insan yaşamı için tehlike oluşturabilecek ve insan yapımı ve doğal kaynakları tehdit edecek yapıdadır (Duyck 2007).

Madencilik, zenginleştirme ve kömür yanma ve metal madencilik ve tedaviler sırasında eser elementlerin yaygın varlığı gözlemlenir. İz elementler çevre sorunları ile ilişkisi olması açısından önem taşımaktadır. Bitkiler, hayvanlar ve insan sağlığı için tehlikelidir. Hem doğal ve antropojenik çeşitli kaynaklardan eser elementler ekosisteme girmektedir (Karayigit, Gayer, Ortac, 2001). Doğal kaynaklar kayalar, volkanlar, denizsprey, yaylar, termal göl ve ayrışma, Akarsu çökelleri, bitki örtüsü ve orman yangınlarıdır. Antropojenik kaynaklardan atmosfere girişleri, metal, madencilik ve eritme, kömür, petrol ve odun, endüstriyel operasyonların yanma, atık, tarımsal faaliyetler, motorlu lastik ve motor giyim gelmektedir (Hammond L.J., Lee, Noble, Beck, Proffitt, Sneddon, 1998). Karasal malzemeleri gibi eser elementlerin konsantrasyonlarının su, hava ve yaşamda olsun geniş aralıkları vardır. Magmatik kayalar, şeyl, kumtaşı, kalker için veri, deniz suyu ve yaşam maddeleri için Bowen tarafından özetlenmiştir (Swaine 2000).

Çizelge 1.2. Çevresel ilgisi kabul edilen iz elementleri (Gülbin 2007)

I	II	III
As	B	Ba
Cd	Cl	Co
Cr	F	I
Hg	Mn	Rb
Pb	Mo	Sb
Se	Ni	Sn
	Be	Tl
	Cu	
	P	
	Th	
	U	
	V	
	Zn	

Yukarıdaki tabloda yer alan 25 iz element çevre için potansiyel tehlike oluşturur (Gülbin 2007). Yukarıda listelenen iz elementler çevre etkilerine göre üç grupta değerlendirilir. Grup I elementler toksik maddeler olarak kabul edilir (As, Cd, Hg, Se). Grup II çevre faiz (B, Be, Cu, Mo, Ni, Pb, Th, U, V, Zn) ve Grup III (Ba, Co, Sb, Sn, Tl) en az çevresel etkiye sahiptir (Bozhanov, Karadjova, Alexandrov, 2007).

Toprak için bu metaller içerisinde Fe, Al yüksek derecede Pb, Ni orta derecede, B, Cu, Mn, Zn ise düşük derecede zehirli kimyasal etki göstermektedir. Toprakta biriken bu maddelerin birçok kaynağı vardır. Maddeler önce toprağa daha sonra da bitkilere geçerek neticede, kirlenmiş su ve toprak gibi önemli çevre, tarım ve sağlık problemlerine yol açmaktadır (Ustaoglu 2008, Altunay 2006, Breuer, Shimmiel, Peppe, 2008).

Çizelge1.3. Önemli Metallerin Ekolojik Sınıflanması(Burgos, Madejo'n, Pe'rez-de-Mora, Cabrera, 2008)

Element	Bitki ve Hayvan İçin	Bitki ve Hayvan İçin	İnsan Sağlığı İçin	Kirlenici Olup
	Gereklilik	Zararı	Zararı	Olmadığı
Cu	+	+	+	+
Fe	+	+	+	+
Mn	+	+	+	-
Pb	-	+	+	+
Ni	+	+	+	+
Zn	+	+	+	+
Al	-	+	+	+

Yer kabuğunda en çok bulunan elementlerden biri olan Fe toprağın ana bileşeni olup, bitkilerde fotosentez ve solunumda katalizör görevi görür ve şeker ve nişasta oluşumunda görev alır. Demir aynı zamanda diğer enzimleri aktive eder. Ancak Fe metalinin miktarı sınır değerini aştığı zaman toprağın veriminin ve elde edilen ürünün kalitesinin düşmesine neden olur. Ayrıca bitki köklerini tehdit eder bir seviyede zehirlidir (Fakih, Davranche, Dia, Nowack, Morin, Petitjean, Châtellier, Gruau, 2009).

Yer kabuğunda en çok bulunan sekiz elementten (oksijen, silisyum, demir, magnezyum, sodyum, potasyum, alüminyum, kalsiyum) biri olan Al, topraktaki kilin ana bileşenlerindedir. Bazik veya nötr pH değerlerinde alüminyum, bitkiler için problem oluşturmaz. Bununla birlikte, asidik topraklarda Al toprakta çözünebilir bir şekli olan Al^{+3} , bitki köklerini tehdit eder bir seviyede zehirlidir (Ustaoğlu 2008, Altunay 2006).

Bu metaller içerisinde vanadyum elementi petrolde en bol metalik kurucu olarak dünya çapında kabul edilir. Vanadyum istenmeyen yan etkilere neden olur. Bunlardan biri korozyondur. Vanadyum yaygın olarak dağıtılan bir geçiş metalidir. Yeryüzünde en bol bulunan 20 element arasında 5 geçiş metalidir. Ortalama bolluk 0.14 dür. Doğal mineraller varnotile, patronite, roscoelite ve vandinite hem kömür ile birlikte hem petrol bileşikleriyle oksidasyon oluşturur. -1 den 5 e kadar yükseltgenme basamakları vardır ama en yaygın 3.4.5 dir. En kararlı oksidasyon VO_2 tetravalan tuz + vanadil dir. Vanadyum gerekli bir iz element olup bitkiler ve hayvanlarda klorofil sentezini uyarır. İnsanlar için iz element eksikliği ile ilgili hastalıklar tespit edilmiştir. Gıdada vanadyum alımı (< 10 g dia-1) olmalıdır. Vanadyumun bazı tedavi edici etkileride vardır. Çalışmalar diyabet alanında diyabetik hayvan ve insan hastalarda kan şekerini

düşürdüğünü göstermektedir. Vanadyum kemoterapik lösemi tedavisinde önem taşır. Genel olarak vanadyum bileşikleri toksik etki taşır. Düşük vanadyum tozuna maruz kalmak bile üst solunum yolu tahrişi, hırıltı, burun kanaması, öksürük, boğaz ağrısı, göğü ağrısı gibi. Fosil yakıtlar, kömürde vanadyum oksit varlığının bir sonucu olarak yüksek hava konsantrasyonunda bulunabilir (Amorim 2007).

Çizelge1.4. ABD sularındaki metaller, konsantrasyonları ve müsaade edilen sınırlar (Amorim 2007)

Metal	Asgari	Azami	Ortalama	Müsaade edilen sınır değeri
Baryum	2	340	3	1000
Bakır	1	280	15	1000
Berilyum	0,01	1,22	0,19	-
Çinko	2	1183	64	5000
Demir	1	4600	52	3000
Gümüş	0,1	38	2,6	50
Kadmiyum	1	20	9,5	10
Kobalt	1	48	17	-
Krom	1	112	9,7	50
Kurşun	2	140	23	50
Mangan	0,3	3230	58	50
Molibden	2	1500	68	-
Nikel	1	130	9	-
Vanadyum	2	300	40	-

1.3. Geçiş Grup İyonları

3d, 4d, 5d,4f ve 5f gibi kısmen dolu yörüngelere sahip elementlere geçiş grup iyonları denir. Periyodik tabloda bilinen 106 elementten 55'i bu gruba dâhildir. Geçiş iyon kompleksleri ESR'nin birçok özelliğinin anlaşılmasında çok önemli rol oynamıştır. Bu sayede spin hamiltonyenine yeni ilave terimler eklenmiştir. Geçiş metal iyonları ile çalışılmasının temel sebepleri;

- . Toplam spini $S=0$ 'dan $7/2$ 'ye kadar değişen spin değerlerine sahip olması
- . Basit yerel simetriye sahip olması
- . Hazırlanmasının kolay olması ve çok kararlı olması

. Çevresindeki etkileşmeyi açıklayabilen yeterli elektronik teorinin var olması olarak belirtilebilir.

5d yörüngesindeki elektron için elektronik enerji seviyesi üç etkileşme ile belirlenebilir. Bunlar;

- . Elektronlar arasındaki Coulomb etkileşmesi
- . Spin yörünge etkileşmesi
- . Elektron Zeeman etkileşmesi

Adını alır. Zeeman terimi diğerlerinden küçüktür. Düşük konsantrasyonlu katılarda geçiş metal grup kompleksinin ESR spektrumunun gözlenmesi genellikle serbest radikallerin ESR'sinin gözlenmesinden daha zor değildir. Fakat durulma zamanının kısa olması yüzünden, geçiş grup komplekslerinin ESR çizgileri daha geniştir. ESR spektrumunu gözlemlemek için durulma zamanının uzatılması gerekir. Bunun içinde örnek düşük sıcaklıkta incelenmelidir (Weil ve ark., 1993).

1.4. Manganezin Özellikleri Ve Koordinasyon Kimyası

Hidrokarbon sızıntılarını incelediğimizde Fe, Ni, Mn, Cu, B, Zn gibi metallerin bulunduğu görülmektedir. Bu metallerden manganezi incelediğimizde birden fazla koordinasyon durumlarına sahip olabildiği görülür. +2, +3, +4 ve bazen de +5 oksidasyonuna sahip olabilir. Genel olarak Mn^{+2} 'nin iyonik yarıçapı Fe^{+2} ve Zn^{+2} 'nin iyonik yarıçapı ile aynıdır. Bu da Mn^{+2} 'nin bu metallerin yerini alabileceğini göstermektedir. Mn^{+2} ESR sinyali verdiği için önem taşımaktadır. Manganezin en kararlı hali iki değerlikli kationudur. Mn^{+2} iyonu $3d^5$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir. Serbest iyon taban durumu 6S 'dir. Mn^{+2} gibi S- durumu iyonlarının ayırt edici bir özelliğinde uzun ömürlü elektron spin durumları nedeniyle oda sıcaklığında kolayca gözlemlenebilen belirgin ESR sinyalleri vermeleridir. Oda sıcaklığında kolayca gözlemlenebilmesine rağmen Mn^{+2} ESR spektrumu analizi daha az çiftleşmiş elektronlara sahip olan iyonlara göre daha karmaşıktır. Bir dış manyetik alanda Mn^{+2} iyonu elektron spinini $M_S = +.5/2, +.3/2, +.1/2$ gibi altı olası yönetime sahiptir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çevreyi tüm insan faaliyetleri etkilemektedir. Bu faaliyetlerin en etkililerinden biri enerji alanıdır. Sanayi devriminin başlangıcından beri giderek artan ve aşırı boyutlara ulaşan, artışı tükenme pahasına sürdürülen fosil yakıt kullanımı, enerji-çevre sorunlarının oluşmasının temel nedenidir. Diğer enerji kaynaklarının da doğal çevre üzerinde etkileri vardır. Onların kullanımı fosil yakıtlar düzeyine ulaşmadığından, teknolojilerinin farklılığından etkileri daha sınırlı bulunmaktadır. Ancak, teknik ve teknolojik açıdan, "enerjinin kirlisi yoktur, ama üretim teknolojisinin kirlisi vardır". Dolayısı ile temiz üretim, temiz ürün çözüm yolu görülmelidir. Çevre teknolojilerinin dünyadaki gelişim sürecine bakıldığında, 1970'li yıllarda geliştirilen ilk teknolojiler kirlilik kontrol amaçlıdır. Kirleticilerin havaya, suya ve toprağa atılmadan engellenmesini ya da azaltılmasını amaçlayan uygulamalardır. Bu fosil yakıtların temelini hidrokarbon sızıntıları oluşturmaktadır. Hidrokarbon sızıntısının olduğu noktalar enerji ve yakıt üretiminin sağlanacağı noktalardır. Hidrokarbon sızıntısı, yer altında varolan rezervuar veya kaynak kayalardan yüzdürme özelliği yoluyla petrolün aktığı göç yollarının bir ifadesidir (Clarke & Cleverly, 1991). Hidrokarbon sızıntıları başlıca tektonik ya da stratigrafik kökenli oluşumlar olarak değerlendirilir (MacDonald, 2002).

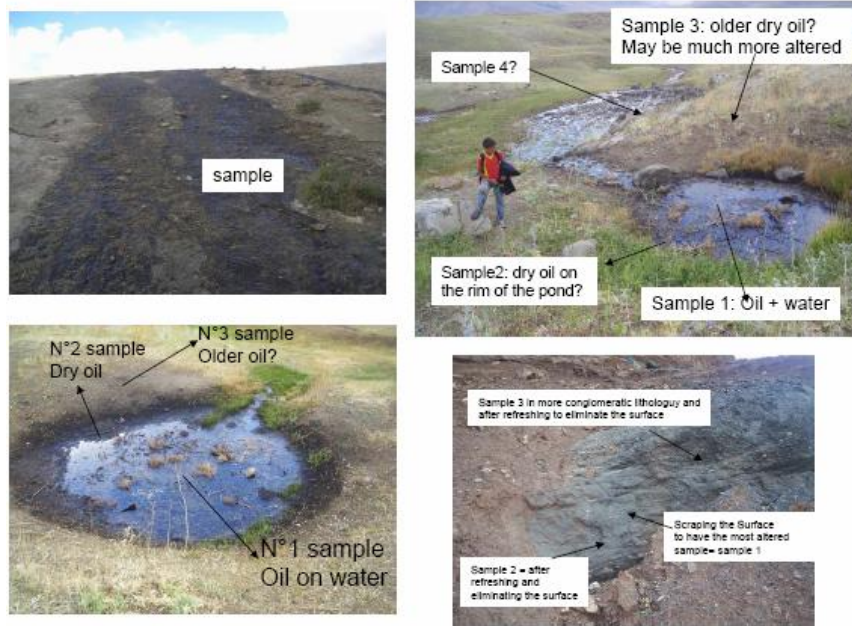
Hidrokarbon sızıntısı denildiğinde, yerkabuğu üzerinde yalnızca gözle tanımlanabilen makro-sızıntılar veya çeşitli jeokimyasal anomali değerlendirme parametreleri ile izlenebilen mikro-sızıntılardan bahsedilmektedir Abrams (1996) ise sızıntıları aktif ve pasif olmak üzere ikiye ayırmıştır. Yeraltındaki hidrokarbon birikimlerinin büyük miktarda ve sürekli olarak yüzeydeki denizel sedimanlar üzerinde gözlemlendiği sızıntılar aktif sızıntı (makro-sızıntı) olarak adlandırılmıştır. Sedimanların gözeneklerinde alışılmışın dışında görülebilecek ölçüde lekeler bırakan aktif sızıntılar düşük ve yüksek moleküler ağırlıktaki hidrokarbonları içerir. Yüzeyde sürekli akıntılar şeklinde gözlenmeyen önceki kalıntılar ise pasif sızıntılar (mikro-sızıntı) olarak tanımlanır. Pasif sızıntılar sadece düşük ağırlıklı hidrokarbon sızıntılarını içerir. Sızıntılar doğal ve yapay olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Geçmişte yapay sızıntıların çevreye verdiği zararlar ilgili çalışmalar yapılsada doğal sızıntıların bulunduğu bölgedeki insan, hayvan, bitki ve toprak için zararları boyutunda gerekli önlemler alınmamıştır. Oysaki hidrokarbon sızıntılarının yapısındaki düşük kaynama noktasına sahip

bileşiklerin ve aromatiklerin canlı organizmalar üzerinde zehirleyici etkisi, bazılarının ise kansorejen etki yaptıkları bilinmektedir. Bununla birlikte karadaki sızıntı kirlenmeleri incelendiğinde bitkiler üzerinde görülen etkinin niteliği ve boyutunun farklı olduğu tespit edilmiştir. Sızıntı bitkileri ince tabaka halinde kaplayarak oksijen difüzyonunu engellemekte ve bitki köklerine oksijen gitmesini engellemektedir. Bitki birkaç gün yeşil kaldıktan sonra sararmakta ve solunum yapamaz hale gelmektedir. Sızıntıların bitkilere olan zararlarının yanı sıra toprağın fiziksel özelliklerini değiştirdiği ve biyolojik aktivitesini etkilediği de tespit edilmiştir. Aynı zamanda toprağın yapısına karışan sızıntı sıvı ise viskozitesine bağlı olarak toprakta sızma oluşmakta ve yer altı su kaynaklarının kirlenmesine yol açmaktadır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. İnceleme Yöntemleri

Tez çalışmasının ilk aşamasında bölge ve yakın civarda yapılan benzer ya da değişik amaçlı araştırmaları belirlemek için dijital ortamdan (web kaynakları) veya elde edilebilen dergi, kitap, bildiri özeti gibi tüm basılı kaynaklardan literatür taraması yapılmıştır. Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki 9 ilden (Adıyaman, Batman, Diyarbakır, Gaziantep, Kilis, Mardin, Siirt, Şanlıurfa, Şırnak, Hatay, Bingöl) alınan sızıntı örneklerinde organik madde miktarı, organik madde tipi, organik maddenin olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla Toplam Organik Karbon (TOC), Piroliz, Özütleme Analizi, Kolon Kromatografi Analizi, İnce Tabaka Kromatografi (Iatroskan) Analizi, Gaz Kromatografi Analizi (GC), Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Analizi (GC-MS) ve Duraylı Karbon (^{13}C) İzotop Analizi (GC-IRMS) TPAO Araştırma Merkezi Laboratuvarları'nda ve TÜBİTAK Araştırma Merkezi (MAM) Laboratuvarları'nda, yaptırılmıştır.



Şekil 3.1. Sızıntı numuneleri alma tekniği

Ayrıca hidrokarbon sızıntılarındaki eser elementlerin hangileri olduğunu ve miktarını belirlemek amacıyla ICP-OES cihazında TPAO Araştırma Merkezi Laboratuvarları'nda yapılmış ve yaptırılmıştır. Ayrıca Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Yakıt Analizi Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Bu analiz sonucu elde edilen veriler izelementlerin çevresorunları ve bitkiler, hayvanlar ve insana sağlığı için tehlikelerini

belirleme ve önlemek için alınacak tedbirler açısından önem taşımaktadır. Bunun yanında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi ve Fen Fakültesi Yakıt Analizi laboratuvarında sızıntı kirliliği ve kirletici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak için yapıyı karakterize etmek amacıyla İnfrared Spektroskopisi, Atom Enerji Kurumunda Elektron Spin Rezonans (ESR) Analizi yapılmıştır.

Çizelge 3.1.Bu çalışma sırasında uygulanan analiz türleri ve örnek sayıları

Analiz Türü	Örnek Sayısı
TOC, Rock-Eval Piroliz Analizi	21
Özütleme Analizi	8
İnce Tabaka Kromatografi Analizi	8
Kolon Kromatografi Analizi	8
Gaz Kromatografi Analizi (GC)	23
Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Analizi (GC-MS)	13
Duraylı Karbon İzotop Analizi (GC-IRMS)	11
Eser Element Analizi (ICP-OES)	17
IR Analizi	17
ESR Analizi	10



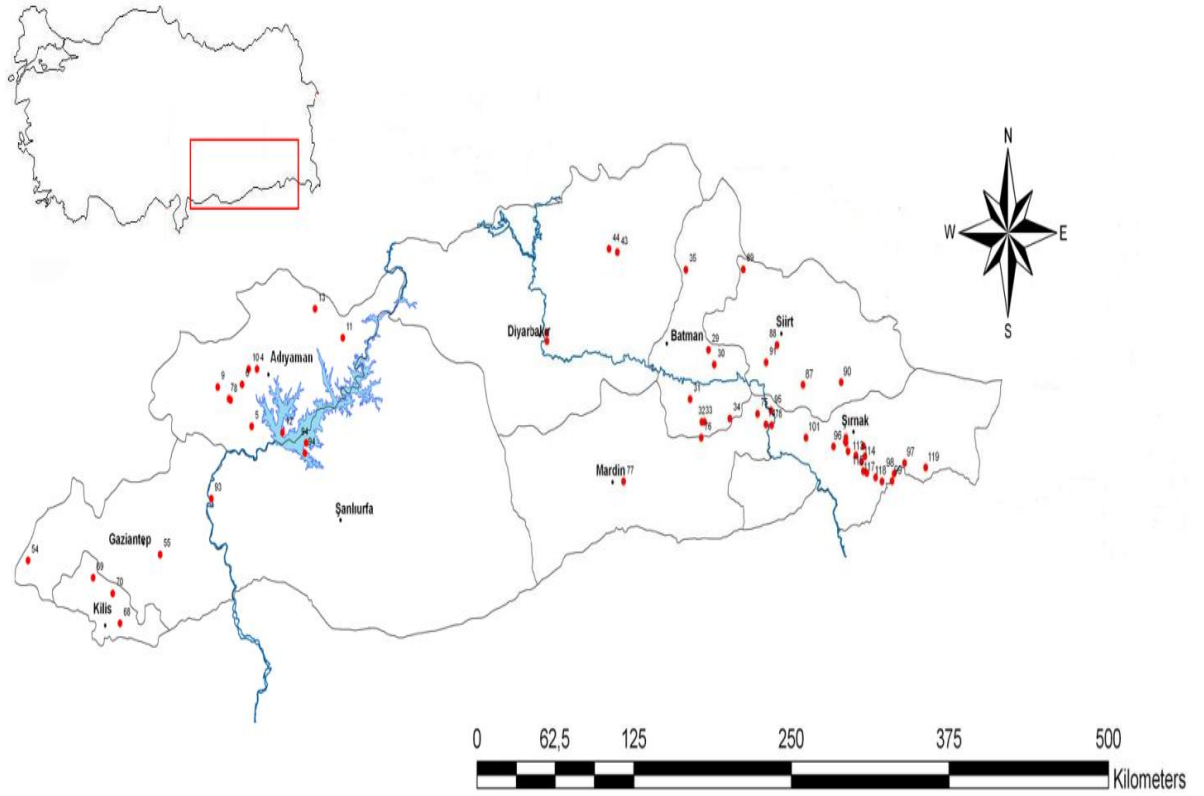
Şekil 3.2. Adıyaman Çınarcık Sızıntısı



Şekil 3.3. Kilis Koçağız Sızıntısı



Şekil 3.4. Diyarbakır Sadi Sızıntısı

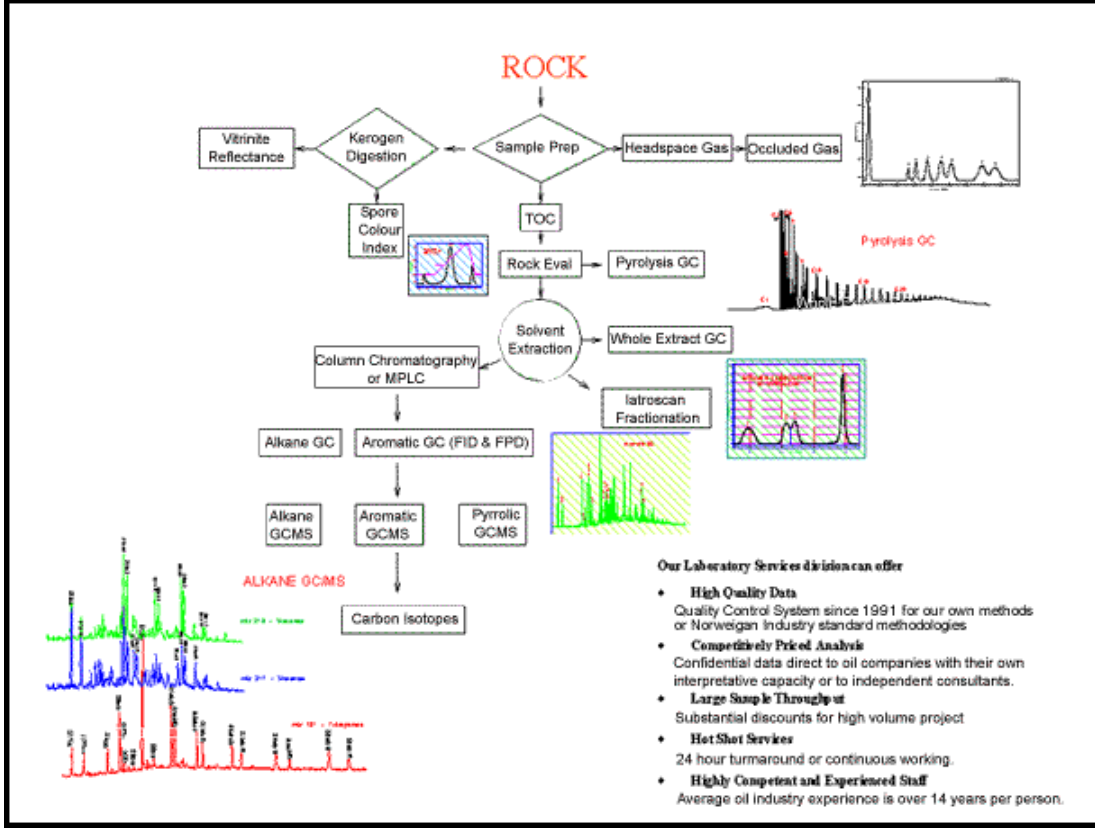


Şekil 3.5. Güneydoğu Anadolu Bölgesi Sızıntı Lokasyon Haritası

Çizelge 3.2. İllere göre sızıntı noktaları

İLLER	SIZINTI NOKTALARI
Adıyaman	Çınarcık, Uğurca, Narlık, Alişar, İçmeler, Durukaynak
Batman	Boğazköy, Gercüş, Tala
Diyarbakır	Sadi
Mardin	Yeşilli
Kilis	Sakızlı, Koçağız
Siirt	Eruh
Şırnak	Kumçatı, Anıttepe, Kayatepe, Siyahkaya, Avgamasya

3.2. Hidrokarbon Sızıntılarının Jeokimyasal Analizlilerle Kökenlerinin Belirlenmesi



Şekil 3.6. Hidrokarbon sızıntılarının organik jeokimyasal analizlilerin akış şeması

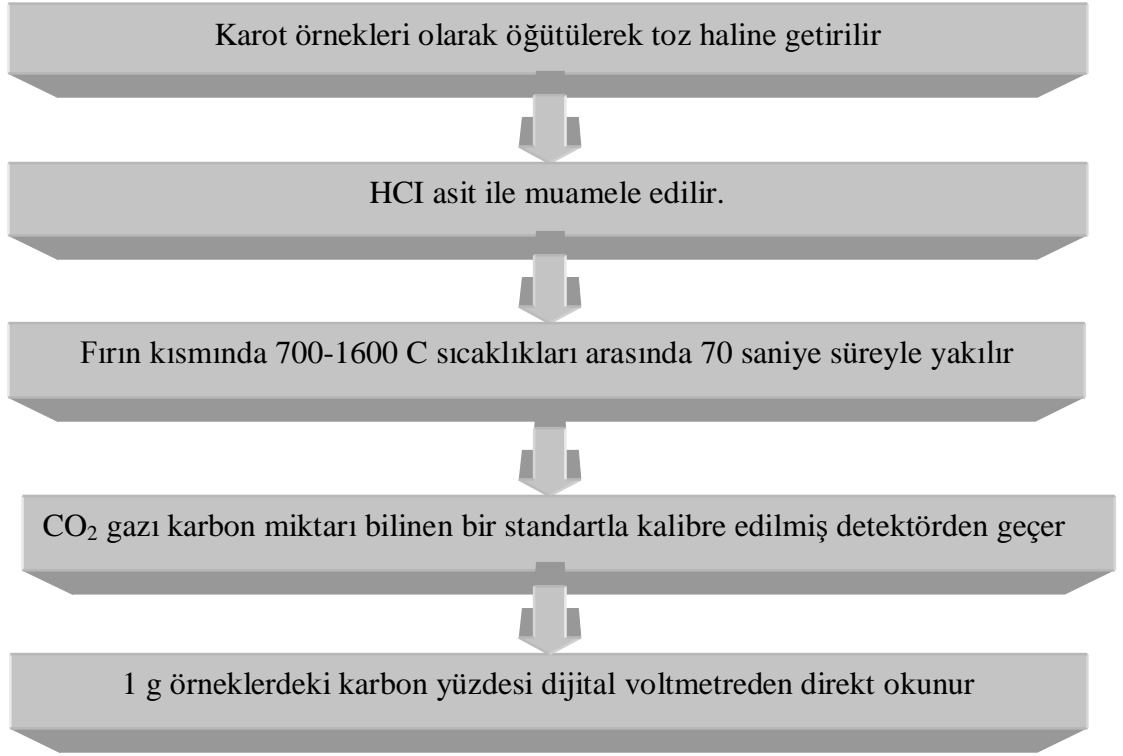
3.3. Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.3.1. TOC Analizinin Çalışma Metodu

Kaya örnekleri içerisindeki toplam organik karbon miktarının ölçüldüğü analiz tekniğidir. TOC analizi diğer analizlere göre daha ucuz ve pratik olmasının yanı sıra organik madde zenginliğini yansıttığı için düşük TOC değerlerine sahip seviyelerde diğer analizlerin yapılmasına gerek kalmaz.

Sızıntılardan alınan örnekler mikroskop altında seçilen kırıntı veya elle seçilen karot örnekleri olarak öğütülerek toz haline getirilir. Daha sonra, HCl asit ile muamele edilerek içerisindeki kalsiyum ve magnezyum karbonatlar uzaklaştırılır. Örnekler LECO krezeller denilen özel krezellere konularak, O₂ gazı yardımı ile cihazın fırın kısmında 700-1600 C sıcaklıkları arasında 70 saniye süreyle yakılır. Yanma neticesinde oluşan CO₂ gazı, sırası ile su, kükürt ve halojen tutuculardan ve karbon miktarı bilinen bir

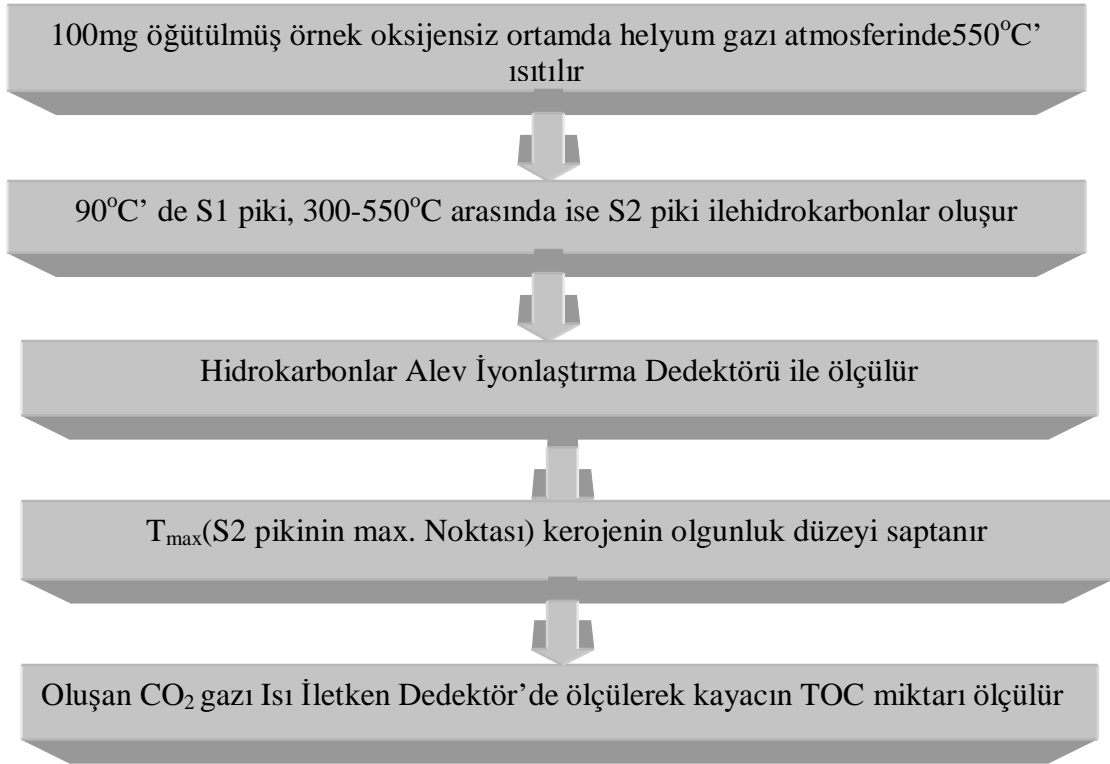
standartla kalibre edilmiş detektörden geçirilir. 1 g örneklerdeki karbon yüzdesi dijital voltmetreden direkt olarak okunur.



Şekil 3.7. TOC Analizinin akış şeması

3.3.2. Rock-Eval Piroliz Analizi

Rock-Eval piroliz yöntemi ile ilgili ilk çalışmalar Espitaliè ve diğ., (1977) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalarda ortaya konan parametreler Clementz ve diğ. (1979)' nin yaptığı çalışmalarla geliştirilmiştir. Rock-Eval piroliz cihazının çalışma prensibine göre, analiz iki kısımda gerçekleşmektedir. İlk kısım piroliz kısmı olup, 100 mg öğütülmüş örnek oksijensiz bir ortamda helyum gazı atmosferinde belirli bir sıcaklık programı uygulanarak 550°C' ye kadar ısıtılır. 90°C' de S1 piki ile kaya içindeki serbest hidrokarbonlar, 300-550°C arasında ise S2 piki ile kerojenin parçalanmasından ortaya çıkan hidrokarbonlar oluşur. 400°C 'nin altında çıkan CO₂ ise S3 piki olarak ölçülür. Oluşan bu hidrokarbonlar Alev İyonlaştırma Dedektörü ile ölçülür. S2 pikinin maksimum olduğu noktadaki sıcaklık T_{max} olup, kerojenin olgunluk düzeyinin saptanmasında kullanılır.

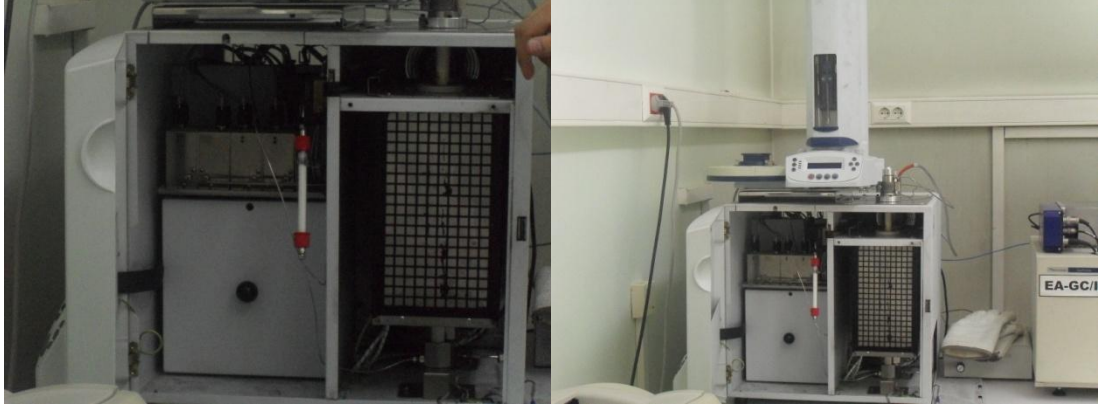


Şekil 3.8.ROCK-EVAL Analizinin akış şeması

İkinci kısımda ise hava yardımıyla 600°C'de yanma sağlanır. Oluşan CO₂ gazı "Isı İletken Dedektör"de ölçülerek kayacın toplam organik karbon miktarı belirlenir.



Şekil 3.9.Rock-Eval Piroliz cihazı



Şekil 3.10. Rock-Eval Piroлиз cihazı

3.3.3. İnce Tabaka Kromatografi (Iatroscan) Analizinin Çalışma Metodu

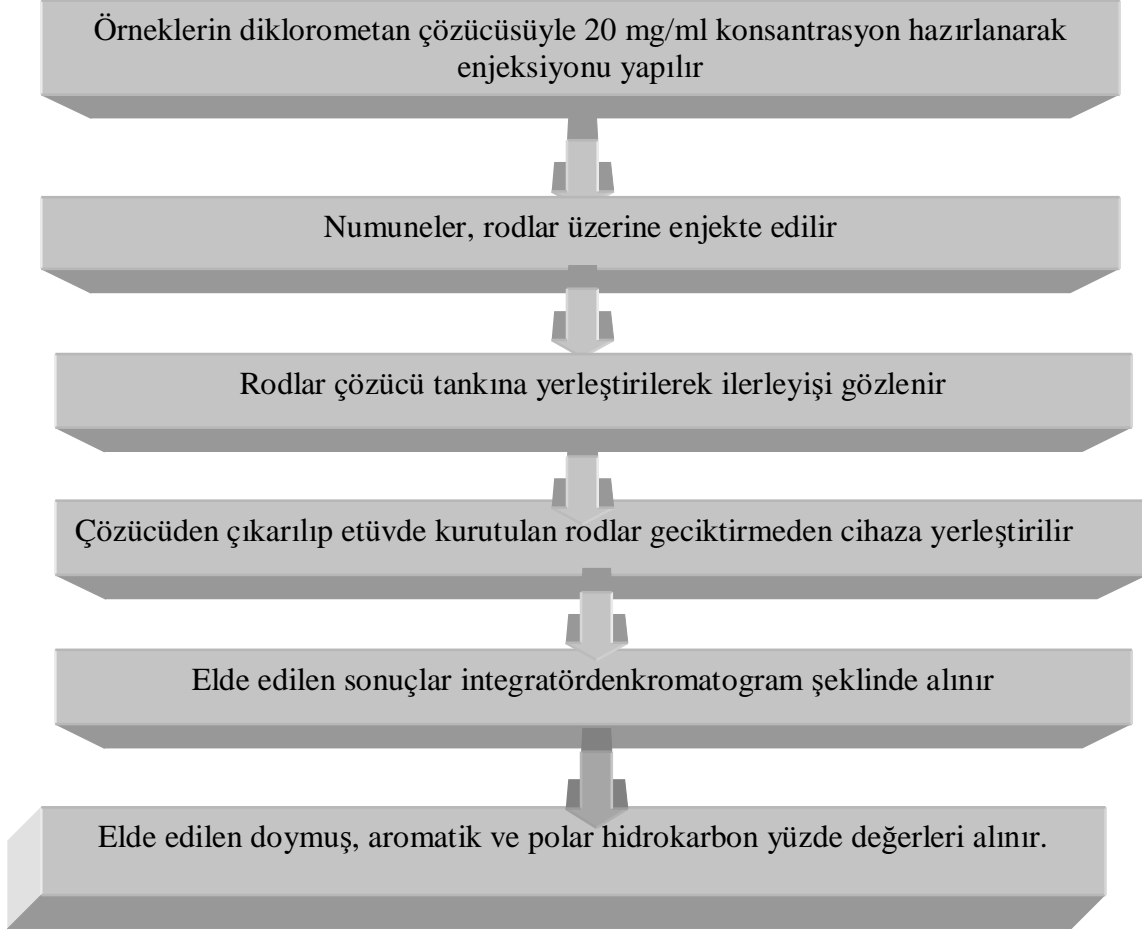
İnce Tabaka Kromatografi (Iatroscan) Analizi ile petrol ve bitüm örneklerinde hidrokarbon grupları tayin edilir. Özüt örneklerinde madde miktarı 10.000 ppm'i geçenlere ve bütün petrol örneklerine asfalten giderme analizi yapıldıktan sonra ince tabaka Kromatografi analizi yapılır. Analizi yapılacak örneklerde diklorometan çözücüsüyle 20 mg/ml konsantrasyon hazırlanarak enjeksiyonu yapılır. Numuneler, rodler üzerine enjekte edildikten sonra rodler çözücü tankına yerleştirilerek ilerleyişi gözlenir. Hexan tankında 10 cm, toluen tankında 5 cm, diklorometan ve metanol tankında 2 cm ilerlemesi beklenir.



Şekil 3.11. İnceTabaka Kromatografi cihazı

Çözücüden çıkarılıp etüvde kurutulan rodler geciktirmeden cihaza yerleştirilir. Elde edilen sonuçlar integratörden kromatogram şeklinde alınır. Bu kromatogramda hidrokarbon gruplarına ait geliş zamanları ve alan yüzdeleri bulunmaktadır. Buradan

elde edilen doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon gruplarına ait yüzde değerleri alınmıştır.



Şekil 3.12 .İnce Tabaka Kromatografi Analizinin akış şeması

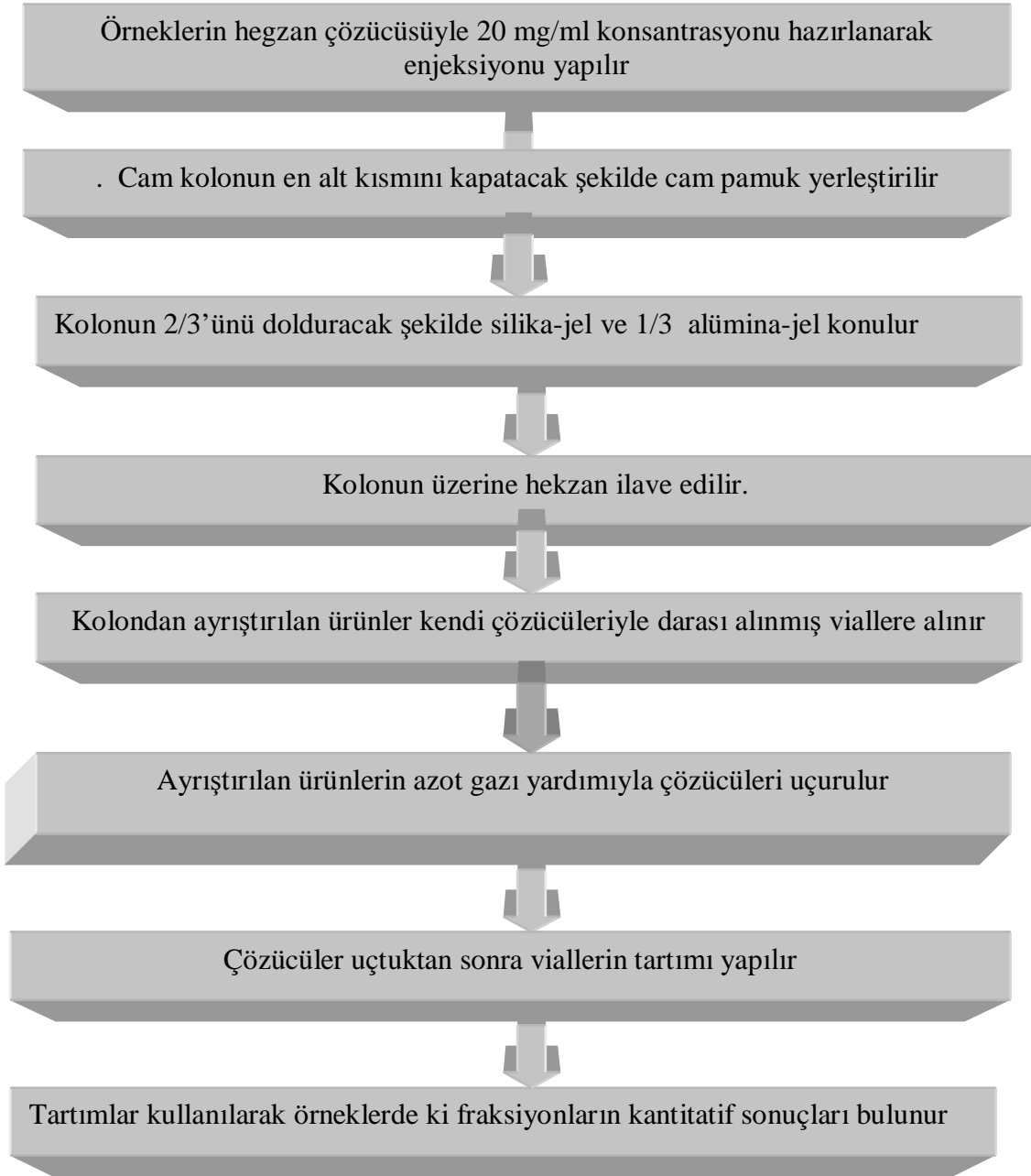
3.3.4. Kolon Kromatografi Analizinin Çalışma Metodu

Bu analiz ile petrol ve bitüm örneklerinde doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktar tayini yapılır. 20 mg'ın altında özüt örneğine kolon yapılamaz. Petrol örneklerinin hepsinde, özüt örneklerinde ise 10.000 ppm'i geçenlerin asfalten giderme analizi yapıldıktan sonra kolon kromatografi analizi yapılır. Analizi yapılacak örneklerde hegzan çözücüsüyle 20 mg/ml konsantrasyon hazırlanarak enjeksiyonu yapılır. Cam kolonun en alt kısmını kapatacak şekilde cam pamuğu yerleştirilir. Kolonun 2/3'ünü dolduracak şekilde silika-jel ve 1/3'lük kısmına alümina-jel konur. Kolonun üzerine hegzan ilave edilir.



Şekil 3.13. Kolon Kromotografi cihazı

İlk alt ürün olarak doymuş hidrokarbonların alınması için taşıyıcı sıvı olarak 60 ml hekzan kolondan geçirilir. İkinci olarak sistemden aromatik hidrokarbonların alınması için taşıyıcı sıvı olarak 75 ml toluen geçirilir. Üçüncü olarak sistemden polar hidrokarbonların alınması için taşıyıcı sıvı olarak 100 ml metanol geçirilir. Kolondan ayrıştırılan ürünler kendi çözücülerıyla darası alınmış viallere alınır. Kolondan ayrıştırılan ürünlerin azot gazı yardımıyla çözücülerini uçurulur. Çözücüler uçtukten sonra viallerin tartımı yapılır. Bu tartımlar kullanılarak örneklerde bulunan fraksiyonların kantitatif sonuçları elde edilir.



Şekil 3.14. Kolon Kromatografisi Analizi akış şeması

3.3.5. Gaz Kromatografi Analizinin Çalışma Metodu

Belirli bir konsantrasyonda hazırlanan örnekler, cihaza bir enjektörle enjeksiyon bölümünden verilir. Gaz kromatografilerde yapılacak analiz yöntemindeki amaca uygun olmak üzere çeşitli kolon tipleri vardır. Petrol analizlerinde fusedsilica dolgu maddesiyle kaplı kapiler kolonlar kullanılır. Kolon kısmı gaz kromatografilerin önemli

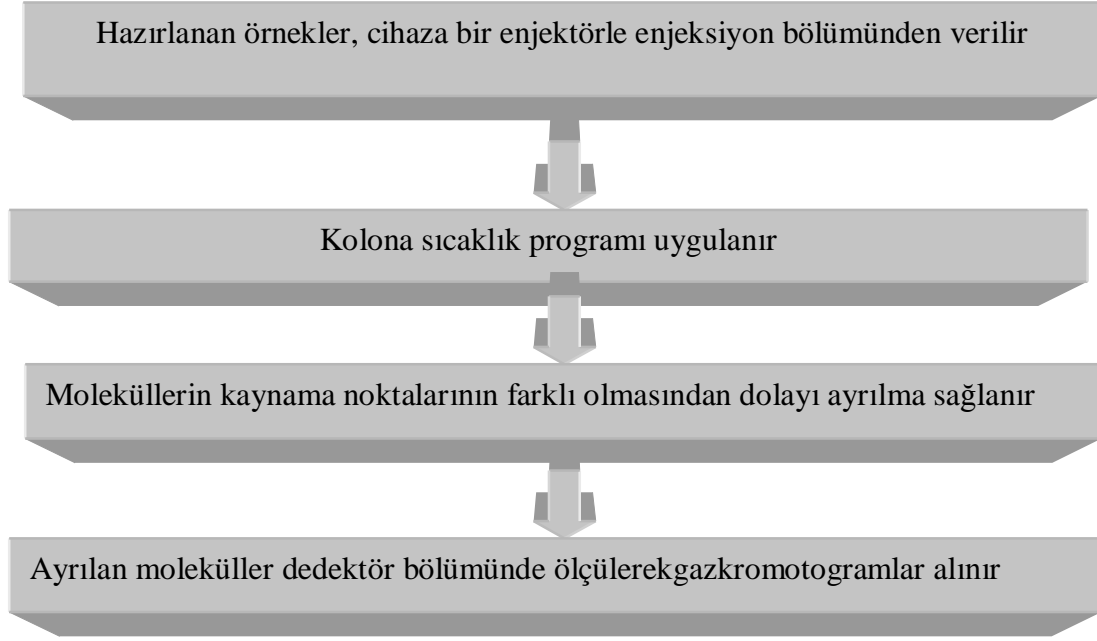
bir bölümüdür. Çünkü verilen petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki bileşiklerin ayrışması kolon içinde olur.



Şekil 3.15. Gaz Kromatografi cihazı

Kolona uygulanan sıcaklık programı kolona verilen örnek içerisindeki moleküllerin kaynama noktalarının farklı olmasından dolayı ayrılma sağlar.

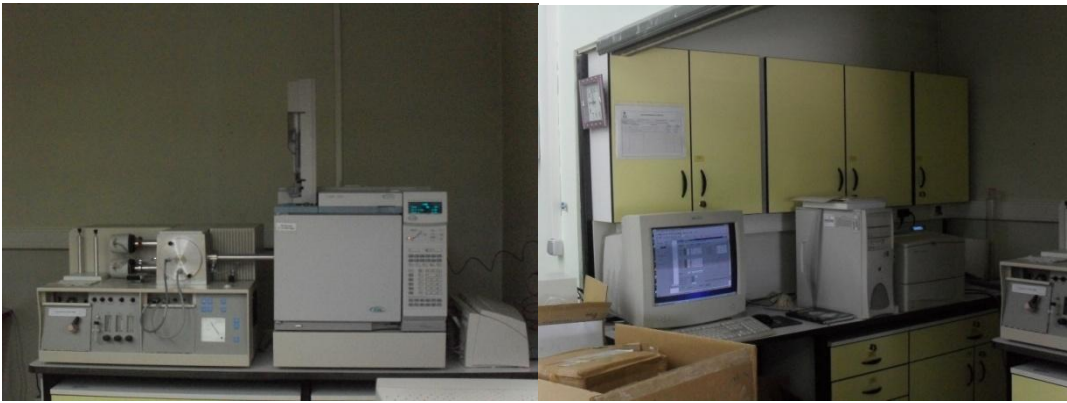
Gaz Kromatografi cihazlarında analizleri yapılan bileşiklere hassas çeşitli dedektör tipleri vardır. Kolon içerisinde ayrılan moleküller dedektör bölümünde ölçülerek bilgiler sinyaller halinde bilgisayara ulaşır ve gaz kromatogramlar elde edilir.



Şekil 3.16. Gaz Kromatografi Analizi akış şeması

3.3.6. Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Analizinin Çalışma Metodu

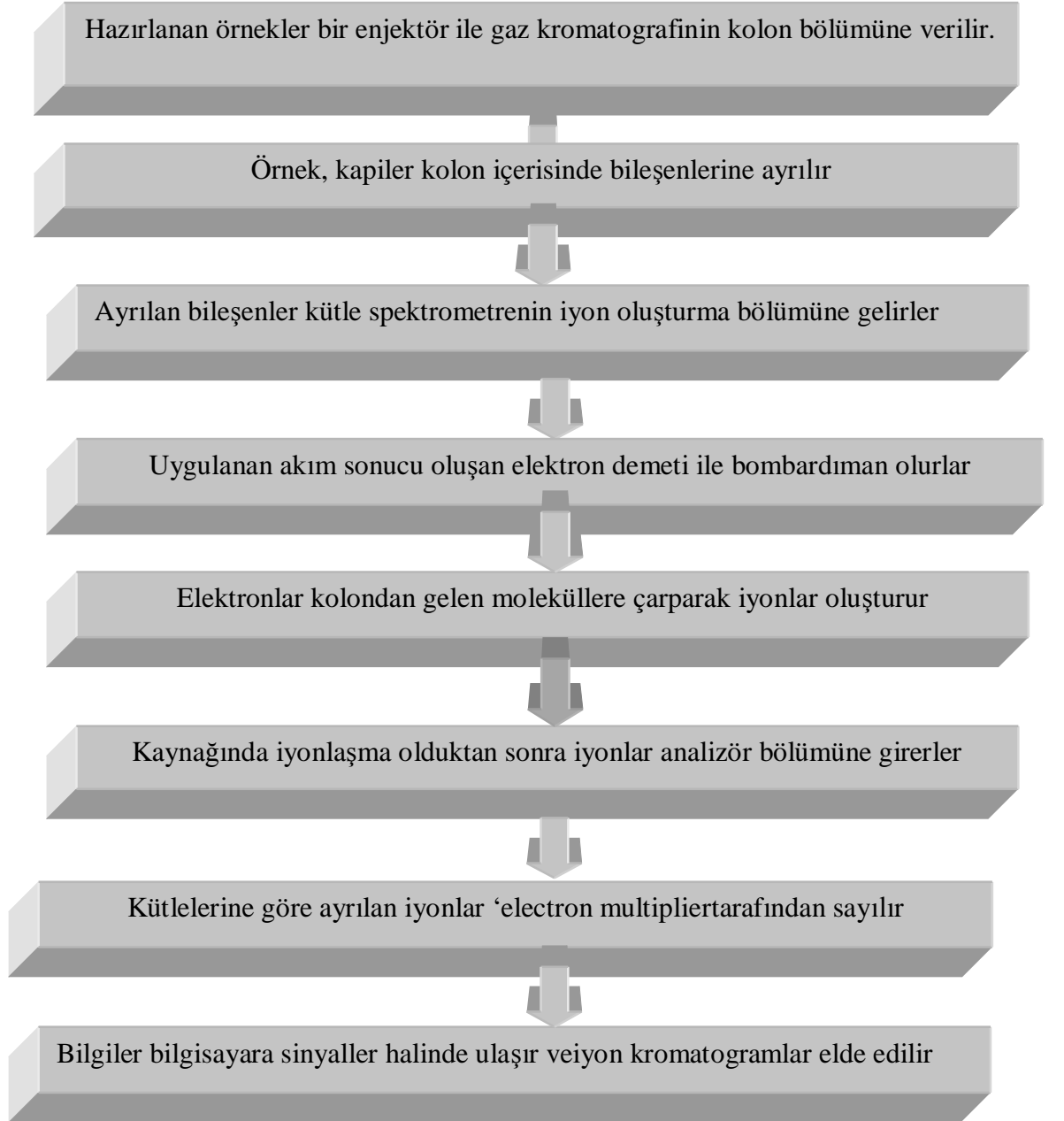
Hazırlanan örnekler bir enjektör ile gaz kromatografinin kolon bölümüne verilir. Örnek, kapiler kolon içerisinde bileşenlerine ayrılır. Ayrılan bileşenler kolon içinde helyum gazı ile taşınarak kütle spektrometrenin iyon oluşturma bölümüne gelirler ve bir filaman üzerine uygulanan akım sonucu oluşan elektron demeti ile bombardıman olurlar.



Şekil 3.17. Gaz Kromatografi Kütle Spektroskopisi cihazı

Elektronlar kolondan gelen moleküllere çarparak iyonlar oluşturmaya neden olur. Oluşan iyonları daha önceden bilgisayara verilen bir komutla seçebilmek

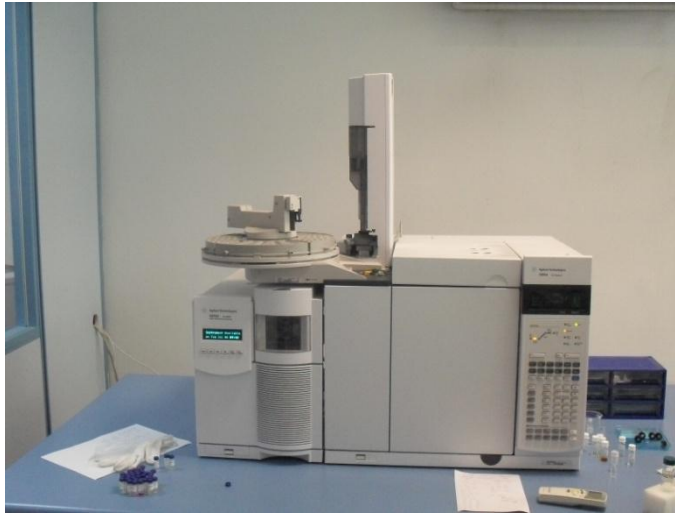
mümkündür. İyon kaynağında iyonlaşma olduktan sonra iyonlar analizör bölümüne girerler. Analizör iyonların kütlelerine göre ayrıldığı bölümdür. Kütlelerine göre ayrılan iyonlar 'electron multiplier' tarafından sayılarak bilgiler bilgisayara sinyaller halinde ulaşır ve toplam iyon kromatogramlar elde edilir. Kromatogramdan istenilen iyon kromatogramlar tek tek de elde edilebilir.



Şekil 3.18. Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi Analizi akış şeması

3.3.7. Duraylı Karbon İzotop Analizi (GC-IRMS)

Bu analizde kullanılan cihaz (Micromass) esasen üç ayrı cihazın birbirine bağlı (online) halde buldukları bir sistemi teşkil eder. Bu sistemin parçaları Elementel Analiz Cihazı, Gaz Kromatografi ve Kütle Spektrometresi cihazlarıdır. Bu sistemde katı, sıvı, gaz haldeki maddelerde duyarlı izotop analizleri yapılmaktadır. Duyarlı izotop analizleri organik ve inorganik maddede C, N, O, S için yapılmaktadır. Bu sistemde ayrıca karışım maddelerinde gaz kromatografisinde ayrılan her bileşik için (compound specific) ^{13}C izotop oranı analizleri yapılmaktadır.



Şekil 3.19. Duraylı Karbon İzotop cihazı

İnceleme alanındaki hidrokarbon sızıntısı bulunan bölgelerden alınan örnekler TPAO Araştırma Merkezi Laboratuvarları'nda Karbon İzotop Analizi GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazında yapılmış, sonuçları ‰ vs. VPDB göre değerlendirilmiştir. % 95 güven aralığında standart sapması kabul edilebilen uluslararası standartlara göre kalibrasyon gerçekleştirilmiştir. Bu analiz ile elde edilen veriler tüm organik jeokimyasal, organik petrografik sonuçlar ile korele edilerek yaş ve çökel ortam şartları yorumunda kullanılmıştır.

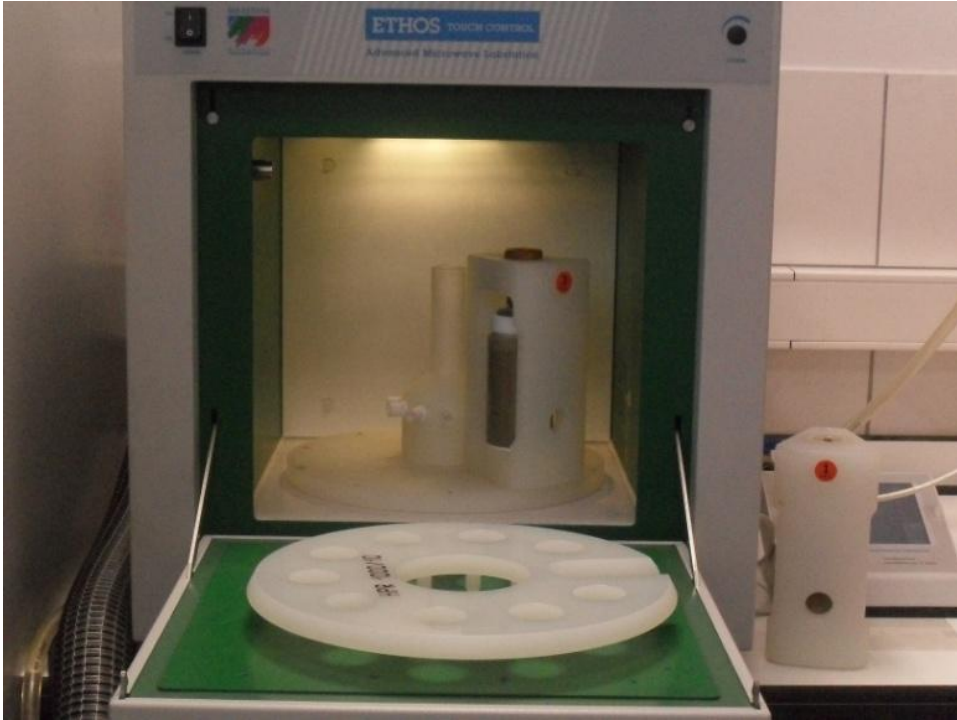
3.3.8. Hidrokarbon Sızıntılarındaki Metal Miktarının Belirlenmesi

3.3.8.1. Numune Örneklerinin Analize Hazırlanması

Katı numune örneklerinin sıvı hale getirilip ICP-OES cihazında tayininin yapılabilmesi için öncelikle mikrodalga fırında sıvılaştırılması gerekmektedir. Bunun için aşağıdaki işlemler sırasıyla gerçekleştirilir;

- 1.Katı numune örnekleri toz haline getirilmiştir. Numune hazırlama 20 adet örneğin her birinden 0.5g numune alınarak yapılmıştır.
- 2.Teflon hücre çeperlerine bulaştırmadan tartılarak konulmuştur. Asit ile parçalama için kullanılacak 9 ml HNO₃ + 3 ml HCl teflon hücre çeperleri pipet yardımı ile asit ile yıkanarak toprağın üstüne ilave edilmiştir.
- 3.Isıtılan teflon üniteler içindeki numune soğutulup, filtre edilip, santifürülenmiştir.
- 4.Cihazın üstündeki on/off düğmesinden cihaz açılır. Cihazın üstündeki VENTON/OFF düğmesinden havalandırma açılır.
- 5.Daha önceden hazırlanmış beyaz teflon numune hücresi kahverengi dış korumaya yerleştirilir. Üst kısmına beyaz teflon kapak kapatılır. Daha üstünü de iki adet tablet şeklindeki aparatlar yerleştirilir. Segmentlere dış beyaz vidalı (kabinler) yerleştirilen numune kaplarıda daha sonra sıkıştırıcı anahtar kullanılarak üst vidasından sıkılır. Böylece gaz kaçıışı önlenir.
- 6.Referans numune kapağı farklıdır. 1 nolu kabine yerleştirilerek kanalına oturtulur. Yaylı kapağın rengi ve şekli değişiktir. Çünkü sıcaklık ve basıncı ölçen sensörlere bağlı kablolar bu hücreye bağlanır. Söküp takma işlemleri teflon anahtarlarla yapılır. Referans numunelerin takılacağı numune kabı (sıcaklık ve basınç) için dikkatlice cihaza yerleştirilir. Elektrot kabloları cihaza bağlanmadan önce bütün numuneleri içeren segmentler yerleştirilmiş olmalıdır. Üstlerine gelecek tepsi biçimli sabitleyicide tüm segmentlerin hareket edemeyeceği şekilde yerleştirilir.
- 7.Sıcaklık ve basınç için sensör kabloları cihaza bağlanır. Segmentlerin bulunduğu tabla cihazın ekranında sol altta bulunur. Twist butonu ile sağa sola hareket ettirilerek sensör kablolarının karışıp karışmayacağı dikkatlice gözlenir.

8. Cihazın kapağı kapatılır. Cihazın kontrol ekranında login penceresinde administratör seçeneği üzerinde iken şifre girilir. Sağ üst köşede belirtilen PRESPREP tuşuna basılır. Çalışma şartlarının girileceği kontrol ekranı açılır. Program içinden önceden yapılmış metotlardan biri seçilir veya istenen parametrelerin sıcaklık ve basınç girilmesi için yeni metot dosyası oluşturulur.
9. Girdiğimiz parametreler ekranın altındaki disket tuşu ile kaydedilmelidir. OP seçeneği gaz kaçağı için olup %50 civarında seçilebilir. Start düğmesi ile işlemin başlaması sağlanır.
10. Ekranın üzerindeki RUN seçeneği ile çalışma esnasında ısıtmanın, soğutmanın, basıncın ne aşamada olduğu görülebilir. İşlem sonucunda soğutma süresi 10 dakikadır. İşlem sonucunda numune alımları yapılırken sıcaklık 40 C ve basınç 5 bar'dan fazla olmamalıdır (Hoşhan, 2001).



Şekil 3.20. Mikrodalga Fırın Cihazı

3.3.8.2. ICP-OES ÇALIŞMA METODU

1. Method seçimi yapılır.(pH major, Ağır Metal vb.)
2. Sonra üstteki method tuşu ile kullanılacak standartların konsantrasyonlarına bakılır. Metotlara göre standart hazırlanır.
3. 0,5 ml HNO₃50 ml su eklenir.
4. Bilgisayar açıldıktan sonra sağ üst köşede spectrometer'ın altında zaman 74 dakika olarak belirir ve geri saymaya başlar. 74 dakika bitince system ready konumuna geçer.
5. *Spectra,
*Kalibrasyon
*Plasma kontrol
*Manual analiz kontrol pencereleri açılır.
6. Plasma kontrolden pompa açılır ve suyu çekip çekmediğine bakılır.
7. Eğer pompa çalışıyorsa kapilerin içindeki suyun gitmesi beklenir ve en son miktar suyun atığa gittiği görülür. Ve pompa kapanır.
8. Plasma açılır. (Plasma on)
9. Yukarıda plazma yazan kısımda plasmanın durumu incelenir.
-İnitilpurge 44'den geri sayar.
-Final purge
-Setting time bittikten sonra
-Nebulizer çalışır
-Plasma yanar
-ICP cihazının üstünde system ready ışığı yanıyorken, plazma on ışığında yanmaya başlar.
10. Tolls 'dan → SpektrometerControlHgRealign ile civa lambasının ayarlanması beklenir.
-Lambanın yandığı sağ üst köşedeki pencereden izlenir (Hg lambası ile dedeksiyonu zor bütün dalga boylarında çalışabiliriz.).
-Spektradan Hg pikini görebiliriz.
11. Analize başlamadan önce
-Clear
-Calibrationblank

-Reagentblank

-Results

-Spectra işlemleri yapılır.

12. Resultsdata set name → Open (çalışma ismi girilir)

13. Hazırlanan üç standarttan (0.25 ppm, 0,5 ppm, 1 ppm) 2. standart numune örneği gibi verilir. Spectralar kontrol edilir. Kayma varsa düzeltilir.

Examine'den →Data →Select Data Set daha sonra Flush yapılır.

-Examine ile piklerde kayma olup olmadığı kontrol edilir. Eğer kayma varsa;

-Set PeakWavelength yapınca pikin çizgisi otomatik olarak düzeltilir.

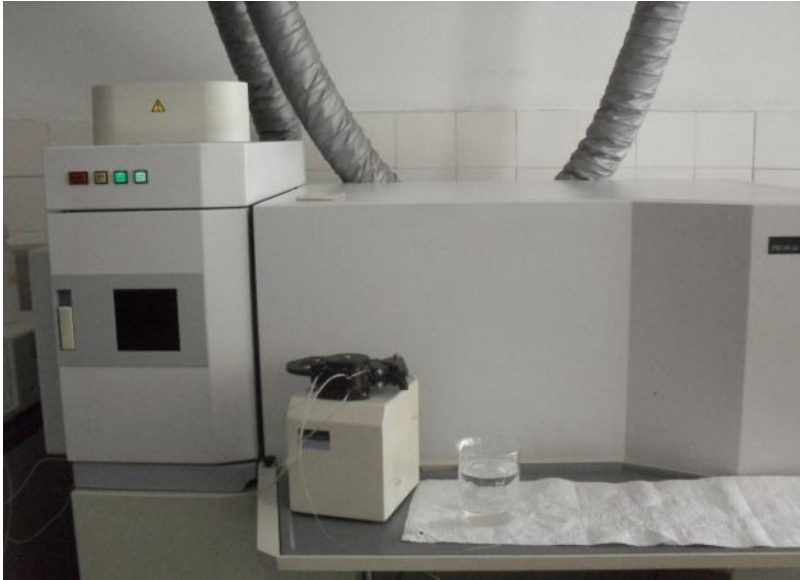
14. Daha sonra Blank solüsyonumuzu verip analyseblank tuşuna basarız. Standart 1.2.3 tuşlarına basar ve kalibrasyon eğrimizi çizeriz. Kalibrasyonların hassaslıkları (intensity) 0.99 olmalıdır.

15. Dosya ismi yazıp numuneler okunur.

16. Sonuçlar kalibrasyon aralığından büyük çıkıyorsa 1/10, 1/100, 1/50 seyreltmeler yapılarak çalışılır.

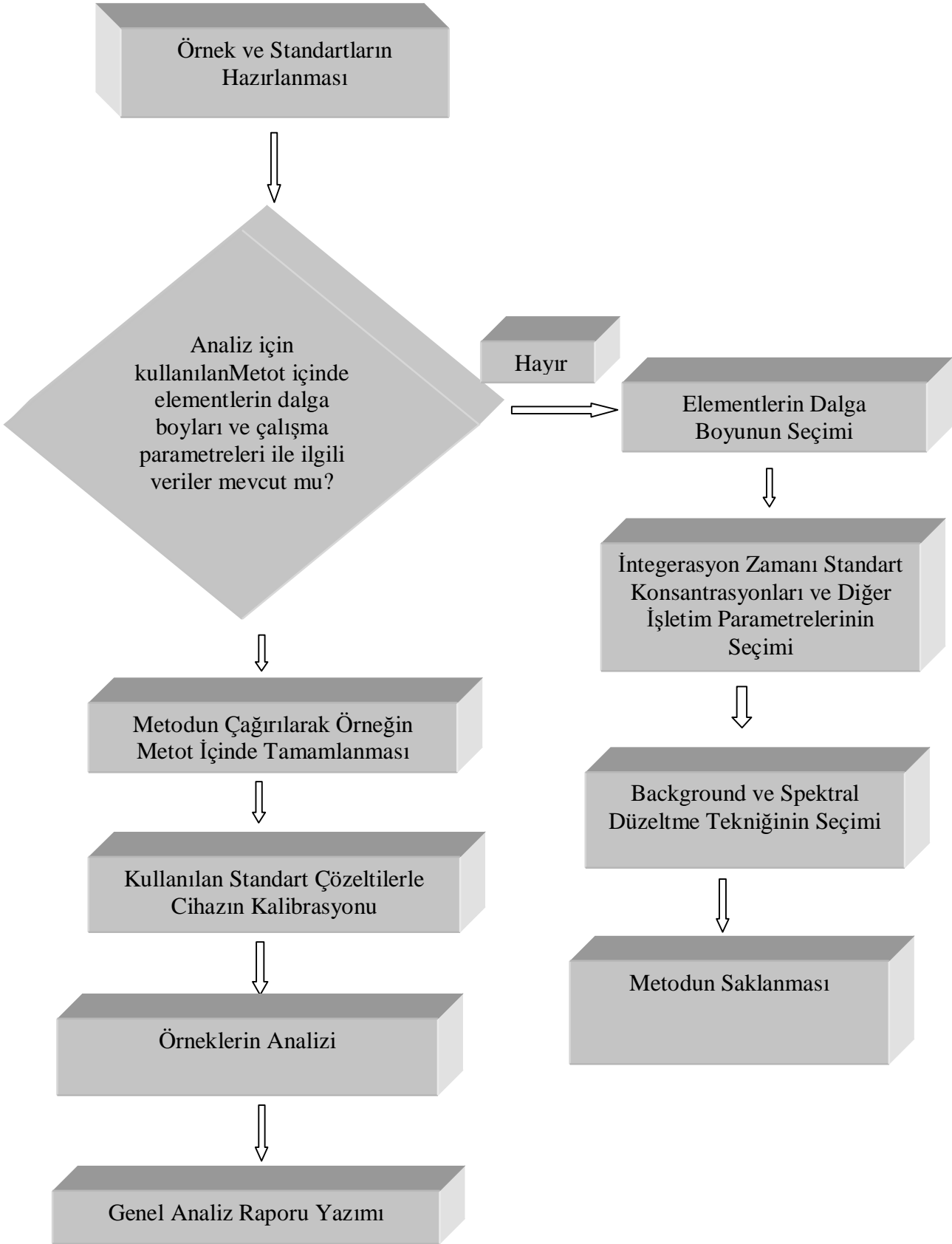
-%1 HNO₃ ilavesi de standart numune hazırlanırken unutulmamalıdır.

-0.45 'likmilipore' filtrelerden geçirilmeden numuneler cihaza verilmemelidir (Hoşhan, 2001).





Şekil 3.21. ICP-OES cihazı



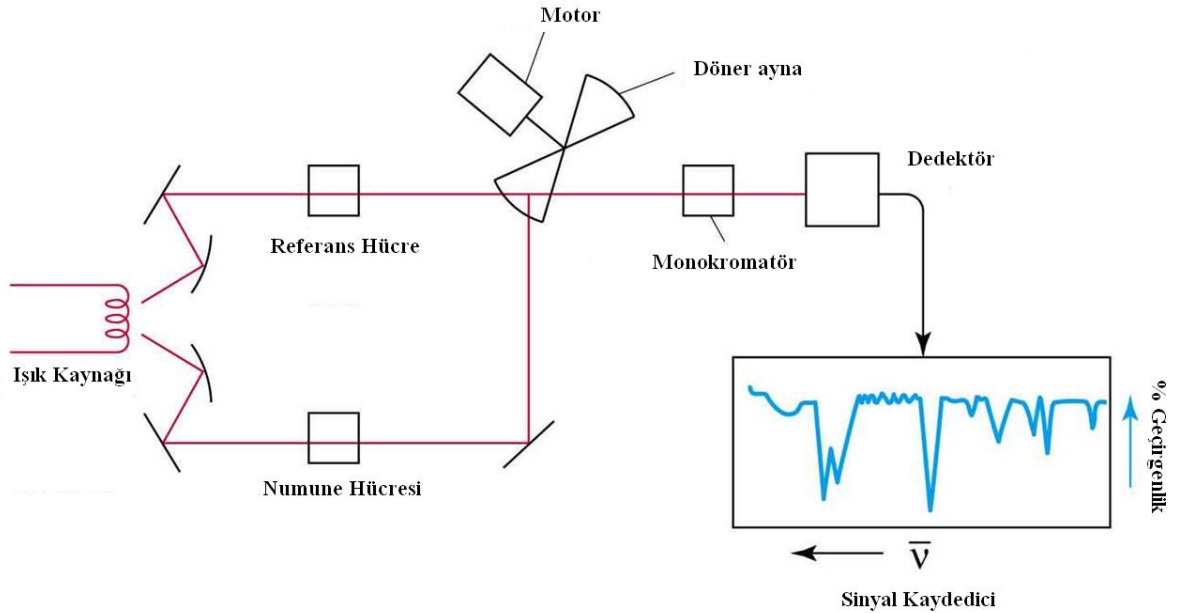
Şekil 3.22. ICP-OES Analizi akış şeması

3.3.9. İnfrared Spektroskopisi (IR)

Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır (Olajire, 1998, Olajire and Oderinde, 1996, 1998). İnfrared spektroskopisi, maddenin İnfrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş bir spektroskopi dalıdır. IR Spektroskopisi, daha çok yapı analizinde kullanılır. Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon, emisyon ve yansıma spektrumları spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir (Kawahara, 1969, 1970). Her maddenin kendine özgü bir IR spektrumu vardır. (Kawahara, 1972). İnfrared bölgesi üçe ayrılır;

1. Yakın ($0.78\mu\text{m} - 2.5\mu\text{m}$)
2. Orta ($2.5\mu\text{m} - 25\mu\text{m}$)
3. Uzak İnfrared ($25\mu\text{m} - 1000\mu\text{m}$)

4000-1000 cm^{-1} arasında kalan kısım fonksiyonel grup bölgesidir; $< 1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesi ise parmak izi bölgesidir (Olajire, 1998, Olajire and Oderinde, 1996, 1998).



Şekil 3.23. İnfrared Absorpsiyon Spektrofotometresi cihazının çalışma prensibi

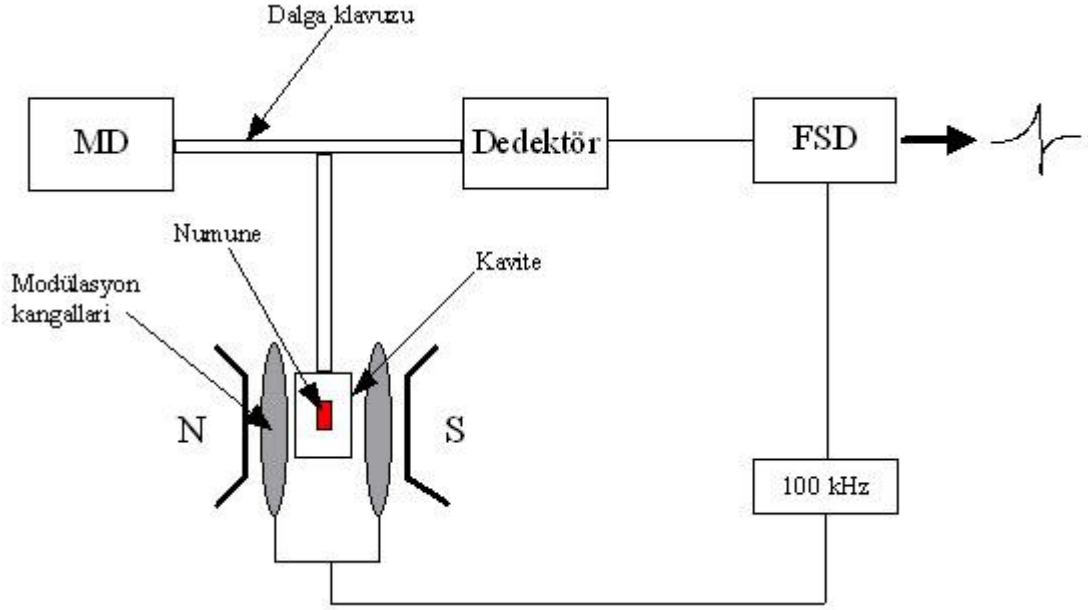
Bilinmeyen maddelerin İnfrared spektrumları, şüphelenen maddelerin aynıkışullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Bunun için kullanılan cihazlar, İnfrared absorpsiyon spektrofotometreleridir (Olajire, 1998, Olajire and Oderinde, 1996, 1998).

3.3.10. Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektrometresi

Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektrometresi, eşleşmemiş spinlerin olan elektronların manyetik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere yol açan elektromanyetik radyasyonlarla ilgili spektroskopinin bir branşdır. Bu elektromanyetik radyasyonlar genellikle mikrodalga frekansındaki dalgalardır. Başka bir tanım getirmek gerekirse Elektron spin rezonans, elektron ve çekirdeğin atoma kazandırdığı manyetik momentlerin enerji düzeyleri arasındaki geçişleri inceleyen bir spektrometredir. Elektron Spin Rezonans, eşleşmemiş spinlerin inceleme konusunda biraz daha ayrıntıya girilirse, eşleşmemiş spinlerin olduğu maddelere genelde para manyetik maddeler denilmektedir. Bu tür maddeler, dış bir manyetik alan içine yerleştirildiklerinde mıknatıslanma (bir mıknatıs tarafından itilme-çekilme) özelliğine sahip olan maddelerdir. İşte buradaki mıknatıslanma olayının sebebi eşleşmemiş elektronların spinleridir. Rezonans olayı olduğu sıralarda enerji kaybı çok küçük olduğu için fark edilebilir durumdadır ve bu durumda incelenen örnek ile ilgili yapısal veriler elde edilir.

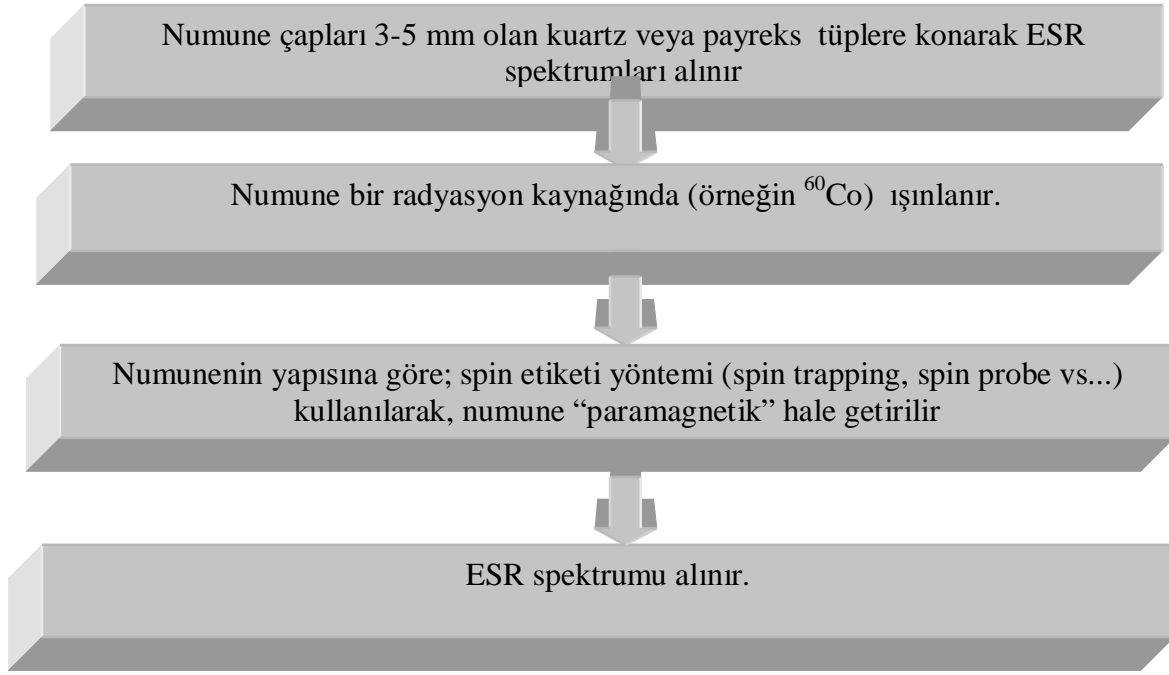
ESR spektroskopisinin çalışma prensibi: ESR sisteminin temelinde rezonans kavramının yattığını belirtmiştik. Manyetik dipol momentlerin, manyetik alan ile etlileşmesi sonucu, her biri birer mıknatıs gibi davranır ve sahip oldukları spin değerlerine göre mümkün olan enerji seviyelerine yarırlılar. Bu olaya “elektron Zeeman etkisi” veya Zeeman yarılması denir. Seviyeler arası mümkün geçişlere bağlı olarak bir ESR spektrumu gözlenir. Fizikte, “mekanik anlamda” rezonans olayının iki titreşim frekansının uyumlu olması hali olarak kısaca söyleyebiliriz. Kuantum mekaniği açısından bakacak olursak: Işıkla maddenin etkileşmesi örnek gösterilebilir. Elektromanyetik ışık ile bir elektronu uyardığımızı düşünelim. Uyarılan elektron enerji kazanarak bir üst duruma geçer. Daha sonra kazandığı enerjiyi vererek taban durumuna geçer. Birinci durumdaki spektrum çizgisi “soğurulma” ikinci durumdaki spektrum çizgisi ise “emiyon çizgisi” olarak adlandırılır. Bu iki çizgi aynı ise

rezonansdurumuvardır. Manyetik rezonans deyimi aslında dış bir etkenin, manyetik sistemin doğal frekansıyla uyumlu olduğunu belirtmek için kullanılır. ESR sisteminde doğal frekans Larmor frekansı, dış etken ise Mikrodalga(MD)'dür.



Şekil 3.24. ESR Spektrometresinin Blok Diyagramı

ESR için Numune hazırlanması: Çiftlenmemiş elektrona sahip paramagnetik özellik gösteren numuneler; genelde çapları 3-5 mm olan kuartz veya payreks tüplere konarak ESR spektrumları alınır. Bazı sıvı ve biyolojik örnekler için ise kuartz kılcal tüpler kullanılır. Eğer numune çiftlenmemiş elektrona sahip değilse yani paramagnetik özellik göstermiyorsa; numune bir radyasyon kaynağında ışınlanarak (örneğin ^{60}Co) veya numunenin yapısına göre; spin etiketi yöntemi (spin trapping, spin probe vs...) kullanılarak, numune “paramagnetik” hale getirilir ve ESR spektrumu alınır.



Şekil 3.25. ESRAnalizi Akış Şeması

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Organik Jeokimyasal Değerlendirmeler

Hidrokarbon sızıntısını oluşturan kaynak kayanın belirlenmesi için içlerindeki organik madde ile ilgili organik madde miktarı, organik madde tipi (türü), organik maddenin olgunlaşma düzeyi ile ilgilerin bilinmesi gerekmektedir (Tissot ve Welte, 1984). Bu amaçla Organik Madde Miktarı Toplam Organik Karbon (% TOC), Organik Madde Tipi ve Olgunlaşması ise Rock-Eval Piroliz analizi ile belirlenmiştir. GC, GC-MS ve GC-IRMS, ince tabaka Kromatografisi, Özütleme ve Kolon Kromatografisi analizleri yapılmıştır. Ayrıca sızıntı kirliliği ve kirletici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak amacıyla ICP-OES, Infrared Spektroskopisi (IR), Elektron Spin Rezonans (ESR) Spektrometresi yapılmıştır.

4.2. TOC/Rock-Eval Piroliz Analiz Değerlendirmeleri

Kaya içerisindeki organik madde miktarı kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonlara ve kerojene ilişkin organik karbonun toplamına eşittir (Tissot ve Welte 1984, Barker, 1986, Jarvie, 1991.). Analizlerden elde edilen kerojen tipleri verileri nedeniyle organik madde zenginliği, organik madde türleri, diyajenetik gelişim süreci, hidrokarbon türetme ve bunların sonuçlarından hidrokarbon kaynak kaya potansiyeli hakkında bilgi edinilir. Kaynak kayaların petrol türetebilmeleri ve oluşan petrolün atılması (expulsion) için belli miktarda organik madde içermesi gerekir. Çökel kayaçları içindeki organik madde miktarı ağırlık yüzdesi olarak verilen “Toplam Organik Karbon” (TOC) değeri ile ifade edilir. Petrol ve gaz çökel kayaçlar içerisinde yer alan organik maddeden türediği için, oluşan bu hidrokarbonların miktarı da organik madde miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Bir kayaçtan petrol türümü için gerekli olan minimum organik madde miktarı, kırıntılı kayaçlar için % 0.5 (Ronov, 1958), karbonat kayaları için % 0.3 (Gehman, 1962, Welte, 1965, Hunt, 1967, Tissot ve Welte, 1984) toplam organik karbon (TOC) olarak belirlenmiştir. Bu analiz sonucunda elde edilen veriler başlıca;

S1; serbest hidrokarbonlar (mg HC/g kaya)

S2; kerojenin ısısal parçalanması ile oluşan hidrokarbonlar (mg HC/g kaya)

S3; CO₂ (mg CO₂/g kaya)

T_{max} ; Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklık ($^{\circ}C$)

Hidrojen İndeksi; HI: $S2/TOC \times 100$ (mg HC/g TOC)

Oksijen İndeksi; OI: $S3/TOC \times 100$ (mg CO_2 / g TOC)

Üretim İndeksi; PI: $(S1/PY)$ Kayada hazır halde bulunan hidrokarbonlar,

Potansiyel Verim veya Jenetik Potansiyel; S1+S2: PY (mg HC/g kaya). Petrol türüm potansiyeli.

S2/S3; Petrol ve gaz türetme potansiyeli. Bu değer kerojendeki hidrojen miktarını ve kayacın petrol oluşum potansiyelini belirtir (Peters ve Cassa, 1994). S2/S3 değeri hidrokarbon tip indeksi olarak da tanımlanmaktadır (Hunt, 1994).

S1değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını, S2 değeri ise kerojenin ısısal kırılması sonucunda açığa çıkan hidrokarbonları göstermektedir. Jenetik potansiyel (Potansiyel Verim, S1+S2), ana kayadaki hidrokarbon miktarını verir (Tissot ve Welte1978).

Çizelge 4.1. Ana Kaya Sınıflaması (Tissot ve Welte, 1978)

PY < 2 mg/g	Kayalar petrol kaynak kayası olamazlar, ender olarak doğal gaz ana kayasıdır.
2 mg/g < PY < 6 mg/g	Orta derecede petrol kaynak kayasıdır.
PY > 6 mg/g	İyi derecede petrol kaynak kayasıdır.

PI değerleri $(S1/S1+S2)$ kayanın içinde hazır halde bulunan sıvı hidrokarbon oranını göstermekte ve kayanın olgunlaşması ile birlikte artmaktadır. Potansiyel ürün değerlendirmesi kuyularda PI ve PY değişim grafikleri ile yapılır. Bu analizlerden elde edilen T_{max} değerleri olgunlaşma değerlendirmelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. T_{max} değerlerinin temsil ettiği olgunlaşma değerleri Çizelge 4.2.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.2. T_{max} değerlerinin temsil ettiği olgunlaşma değerleri

T_{max} ($^{\circ}C$)	Olgunlaşma Derecesi
<435	Olgunlaşmamış
435 – 445	Erken –Orta Olgun
445 – 460	Orta – İleri Olgun
>460	Aşırı Olgun

Çizelge 4.3. Kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlayan parametreler (Peters, 1986)

Miktar	TOC (%)	S1	S2
Zayıf	0-0.5	0-0.5	0-2,5
Orta	0,5-1	0.5-1	2.5-5
İyi	1-2	1-2	5-10
Çok İyi	>2	>2	>10

Çizelge 4.4. Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters, 1986)

Tip	HI	S2/S3
Gaz	0–150	0-3
Gaz ve Petrol	150–300	3-5
Petrol	>300	>5

Çizelge 4.5. İncelenen örneklerin Rock-Eval Piroлиз analiz sonuçları

Sıra No	İl	Numune Adı	Numune Kodu	TOC %	S1	S2	S3	H1	O1	P1	Tmax
					(mg HC /g TOC)						
1	Adıyaman	Çınarcık	OEADY1	4.3	9.5	27.4	0.1	640	1	0.25	433
2	Adıyaman	Uğurca	OEADY2	5.7	1.1	32.8	1.2	572	21.5	0.03	428
3	Adıyaman	Narlık	OEADY3	68.6	70.2	493	1.7	719	2.5	0.12	434
4	Adıyaman	İzollu	OEADY4	5.5	1.0	33.9	0.8	613	14	0.02	432
5	Adıyaman	Alişar	OEADY5	2.7	7.1	16.1	0	602	0	0.30	430
6	Adıyaman	İçmeler	OEADY-6	1.5	0.7	7.6	0.1	532	3	0.08	425
8	Batman	Boğazköy	OEBTM-3	3.12	4.79	15.13	0.80	484	25	0.24	427
9	Batman	Gercüş	OEBTM-4	9.02	14.01	83.9	1.52	930	17	-	429
11	Hatay	Çengen	OEHTY-1	6.5	35.4	30.6	1.2	469	18.5	0.53	298
12	Hatay	Taşocağı	OEHTY-3	13.0	20.4	88.7	0.3	682	2.5	-	431
13	Hatay	St.pierre	OEHTY-4	1.2	0.6	2.9	3.9	253	337	0.17	428
14	Hatay	Çandır	OEHTY-5	20.4	44.3	129	0.2	610	1	0.25	421
15	Kilis	Sakızlık	OEKLS-1	73	86.3	576	0.1	788	0	0.13	434
16	Mardin	Yeşilli	OEMRN3	1.01	1.90	1.96	0.60	194	59	0.49	436
17	Şırnak	Kumçatı	OEŞRN-1	67.26	27.8	459.16	0.1	683	0	0.05	449
18	Şırnak	Anıttepe	OEŞRN-2	36.31	0.08	7.16	0.12	20	0	0.01	575
19	Şırnak	Kayatepe	OEŞRN3	49.37	17.52	60.04	0.61	121	1	0.23	465
20	Şırnak	Siyahkaya	OEŞRN-4	45.14	15.3	132.6	0.8	294	0	0.09	445
21	Şırnak	Avgamasya	OEŞRN-5	40.98	18.6	118.5	-	289	4	0.14	447

TOC; Toplam Organik karbon (%), **S1;** mg HC/g kaya, **S2;** Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonlar (mg HC/ g kaya), **S3;** CO2 değeri (mg CO2/g kaya), **Tmax;** Maksimum Sıcaklık (C), **HI;** Hidrojen İndeksi (mg HC/ g TOC), **OI;** Oksijen İndeksi (mg CO2/g TOC), **PI;** Üretim İndeksi (mg HC/g TOC), **S2/S3;** Hidrokarbon tip indeksi, **S1+S2;** Potansiyel verim (mg HC/g TOC).

4.3. İnce Tabaka Kromatografi Analiz Değerlendirmeleri

İncelenen sızıntı ve yan kayaç örneklerinin bileşimindeki % Doymuş Hidrokarbon (Saturate), % Aromatik Hidrokarbon (Aromatik), % Polar (Resin) ve % Asfalten (Asphaltane) miktarlarını belirlememizi sağlayan bir yöntemdir. Bu analiz tekniğinin amacı petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak tespit etmektir. Bu analizde asfalttan arındırılmış bir petrolün veya bitümün üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin'ler yüzde olarak ölçülmektedir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunur. Asfalt+resinfraksiyonları genel olarak NSO bileşikleri olarak adlandırılmaktadır. Doymuş ve aromatik hidrokarbonlar ile NSO bileşik miktarlarının köşelerinde %100 olarak yer aldığı üçgen diyagramlar vardır. Petrolleri kaba olarak sınıflamak amacıyla kullanılmaktadır (Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

Çizelge 4.6. İncelenen örneklerin İnce Tabaka Kromatografi analiz sonuçları

Sıra No	İl	Numune Adı	Numune Kodu	Asfalten (%)	Doymuş Hidrokarbon (%)	Aromatik Hidrokarbon (%)	Polar (%)
1	Batman	Gercüş	OEBTM-4	45.6	1.11	43.29	10.00
2	Batman	Gercüş/Tala	OEBTM-5	87.5	2.15	0.72	9.62
4	Diyarbakır	Dicle Üniv.	OEDYR-3	0.0	3.36	22.88	73.75
5	Siirt	Eruh	OESRT-1	36.0	4.26	39.15	20.59
6	Şırnak	Kumçatı	OEŞRN-1	0	3.20	75.13	21.57
7	Şırnak	Anıttepe	OEŞRN-2	0.0	4.60	70.95	24.44
8	Şırnak	Kayatepe	OEŞRN-3	31.4	6.39	28.54	33.67
9	Şırnak	Siyahkaya	OEŞRN-4	19.7	7.47	47.68	25.15

4.4. Özütleme Analiz Değerlendirmeleri

Petrol jeokimyacıları Özütleme analizlerini ince taneli sedimanter kayaçların organik çözücülerde (kloroform, metanol vb) çözünen organik maddeler için kullanmaktadır. Bitüm olarak adlandırılan bu maddeler sübsidans ve ısıl olgunlukla kayadan dışarı atılamayan yerli organik bileşikleri temsil etmektedir (Noble, 1991).

Özütleme analizleri TOC değeri %1-2'den büyük örnekler üzerinde uygulanmaktadır. Bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir (Tissot ve Welte, 1984, Noble, 1991).

Özütleme analizi elde edilen madde kolon Kromatografisi vb. analizler yardımıyla doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobileşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmaktadır (Gülbay, 2004).

Çizelge 4.7. İncelenen örneklerin Özütleme Analiz sonuçları

Sıra No	İl	Numune Adı	Numune Kodu	Toplam Özüt Miktarı (ppm)	Toplam Özüt Miktarı (g)
1	Batman	Gercüş	OEBTM-4	157006	0.837
2	Batman	Gercüş/Tala	OEBTM-5	43742	0.324
3	Diyarbakır	Dicle Üniv.	OEDYR-3	60	0.008
4	Siirt	Eruh	OESRT-1	48330	1.245
5	Şırnak	Kumçatı	OEŞRN-1	8178	0.262
6	Şırnak	Anıttepe	OEŞRN-2	815	0.058
7	Şırnak	Kayatepe	OEŞRN-3	212068	0.123
8	Şırnak	Siyahkaya	OEŞRN-4	97530	0.312

4.5. Kolon Kromatografi Analiz Değerlendirmeleri

Bu yöntem, petrol ve bitüm örneklerinde doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon gruplarının ayrılması ve miktarlarının tayini yöntemini kapsar. Petrol ve bitüm örneklerinde bulunan fraksiyonların kantitatif sonuçları elde etmemizi sağlar. Ayrıca GC-MS'e örnek hazırlamak için kolon kromatografi yöntemi kullanılır (Gülbay, 2004).

Çizelge 4.8. İncelenen Örneklerin Kolon Kromatografi Analiz Sonuçları

Sıra No	İl	Numune Adı	Numune Kodu	Doymuş Hidrokarbon Miktarı (g)	Aromatik Hidrokarbon Miktarı (g)
1	Batman	Gercüş	OEBTM4	0.005	0.063
2	Batman	Gercüş/Tala	OEBTM5	0.002	0.005
3	Diyarbakır	Dicle Üniv.	OEDYR3	0.001	0.002
4	Siirt	Eruh	OESRT-1	0.027	0.127
5	Şırnak	Kumçatı	OEŞRN-1	0.023	0.068
6	Şırnak	Anıttepe	OEŞRN-2	0.001	0.011
7	Şırnak	Kayatepe	OEŞRN-3	0.017	0.025
8	Şırnak	Siyahkaya	OEŞRN-4	0.003	0.075

4.6. Gaz Kromatografi (GC) Analiz Değerlendirmeleri

Kromatografi tekniği ilk defa 1906 yılında Rus botanist olan Tswett tarafından bulundu. Kromatografi tekniği, kimyasal ve fiziksel özelliklerden yararlanılarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Gaz Kromatografi işleminde ise bileşikler sabit katı faz ile hareketli gaz faz arasında ayrılırlar. Bu fazlardan bir tanesi geniş yüzeyli sabit bir yatak teşkil eder, diğeri sabit yatak boyunca süzülerek geçen bir gaz veya sıvıdır. Bu teknik petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımlarını görmek amacıyla yapılır. Elde edilen kromatogramlarda ki pik dağılımları ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanır (Solomons, Fryhle, 2000).

Gaz Kromatografi ham petrol ve bitüm buhar (gaz) haline getirmeyi ve buharı etkisiz bir gaz ile bir paketten ya da hidrokarbonları ayıran bir kapiler sütunundan geçirmeyi amaçlar (Gülbay, 2004). Gaz Kromatografi analizlerinden elde edilen kromatogramlarda hidrokarbonların genel dağılımı, organik madde tipini, olgunlaşma ve çökme ortamı ile ilgili bilgiler verir. GazKromatografi analizleri her bir petrol ya da bitüm örneği için pik oranlarının geniş bir veri tabanında dijital olarak kaydedilmesi ve bilgisayar kullanılarak istatistiksel olarak mukayese imkânı sağlaması ve petrol ya da bitümün parmak izi anlamında veriler sağlaması bakımından yaygın olarak kullanılan bir metottur (Peters ve Moldawan, 1993). Dolayısıyla gaz kromatogramları yorumlanarak petrol ya da bitümün ilişkili olduğu sedimanın çökme ortamı, organik madde tipi, ısıl olgunluğu ve biyolojik bozunma gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir (Gülbay, 2004).

Çizelge 4.9. İncelenen örneklerin Gaz Kromotografi analiz sonuçları

Sıra No	İl	Numune Adı	Numune Kodu	Pr/Ph	n-Alkan Dağılımı	Açıklamalar
1	Adıyaman	Çınarcık	OEADY1	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₃₂ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
2	Adıyaman	Uğurca	OEADY2	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₃₄ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
3	Adıyaman	Narlık	OEADY3	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₃₄ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
4	Adıyaman	İzollu	OEADY4	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₃₂ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
5	Adıyaman	Alışar	OEADY5	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₃₂ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
6	Adıyaman	İçmeler	OEADY6	<1	n-C ₂₃ – n-C ₃₂ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
7	Adıyaman	Durukaynak	OEADY7	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₃₂ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
8	Batman	Gercüş	OEBTM4	Belirgin değil	n-C ₁₅ – n-C ₃₂ aralığı	Biyomarkerlar belirgin
9	Batman	Tala	OEBTM5	Belirgin değil	n-C ₁₅ – n-C ₃₂ aralığı	Biyomarkerlar belirgin
10	Diyarbakır	Sadi	OEDYR3	Belirgin değil	n-C ₁₅ – n-C ₃₂ aralığı	İleri Biyo-bozunma düzeyi
11	Hatay	Çengen	OEHTY1	<1	Mevcut değil	n-alkanlar bio-bozunmuş
12	Hatay	Meydan	OEHTY2	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₃₂ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
13	Hatay	Taşocağı	OEHTY3	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₃₂ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
14	Hatay	Çandır	OEHTY5	-	Mevcut değil	Örnek bio-bozunmuş
15	Kilis	Sakızlık	OEKLS1	Belirgin değil	n-C ₂₃ – n-C ₂₈ aralığı	Hafif uçlar bio- bozunmuş
16	Kilis	Koçağız	OEKLS2	<1	n-C ₁₆ – n-C ₃₂ aralığı	Karışım Ürünü
17	Mardin	Zengen	OEMRN1	Belirgin değil	n-C ₁₅ – n-C ₃₂ aralığı	Biyomarkerlar belirgin
18	Mardin	Kerbent	OEMRN2	< 1	n-C ₁₅ – n-C ₃₂ aralığı	Biyomarkerlar belirgin
19	Siirt	Eruh	OESRT1	Belirgin değil	n-C ₁₅ – n-C ₃₂ aralığı	Biyomarkerlar belirgin
20	Şırnak	Kumçatı	OEŞRN1	> 1	n-C ₁₅ – n-C ₂₂ aralığı	Biyomarkerlar belirgin
21	Şırnak	Anittepe	OEŞRN2	< 1	n-C ₁₅ - n-C ₂₀ aralığı	İleri Biyo-bozunma düzeyi
22	Şırnak	Kayatepe	OEŞRN3	Belirgin değil	n-C ₁₅ – n-C ₃₂ aralığı	Biyomarkerlar belirgin
23	Şırnak	Siyahkaya	OEŞRN4	Belirgin değil	n-C ₁₅ – n-C ₃₂ aralığı	İleri Biyo-bozunma düzeyi

Petroller içinde bulunan doymuş hidrokarbonlar n-alkanlar, izo-alkanlar ve çiklo-alkanlardır. n-alkanların dağılımı, eğer petrol herhangi bir değişime uğramamış ise, petrolün türediği özgün organik maddenin bileşimini yansıtır. Karasal organik maddelerden türeyen petrollerde yüksek karbon sayılı, denizel organik maddelerden türeyen petrollerde ise düşük n-alkanlar baskındır (Hunt, 1979).

4.7. Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analiz Değerlendirmeleri

GC-MS analiz yöntemi adından da belli olduğu gibi iki analitik metodun bir kombinasyonudur. Bu iki teknik birleştirilerek çok küçük miktarda sedimanter organik madde jeokimyasal bileşenleri için kusursuz bir şekilde analiz edilebilmektedir (Noble, 1991). GC-MS kompleks hidrokarbon karışımlarındaki özel organik bileşenlerin dağılımlarını belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Petrol ve bitümlerin GC-MS analizleri öncelikle biyomarker olarak adlandırılan iz organik maddelerin dağılımlarını karakterize etmek için kullanılmaktadır (Noble, 1991, Peters ve Moldowan, 1993). GC-MS analizi daha çok petrol-petrol, petrol-kaynak kaya korelasyonunda petrol ve organik maddenin olgunlaşma düzeyini tespit etmekte kullanılmaktadır. Kaynak kayanın yaşını, litolojisini, olgunluğunu, petrol göçünü ve organik maddenin tipini gösterir. İnceleme alanı örneklerinin doymuş bileşenlerine ait biyomarkerlarözellikleriinceleğindeSteran ve Triterpan dağılımı ve pik tanımlamaları m/z 191 ve m/z 217 kromatogramlarında yapılmıştır. Pentacyclic terpanlar organik madde tipi, olgunluk ve kaynak kaya litolojisi ile ilgili bilgi vermektedir (Seifert ve Moldowan, 1981). Düşük pentacyclic terpan konsantrasyonu (C_{32} - C_{35}) biyodegradasyonu, T_s/T_m oranı ise olgunlaşmamış organik maddeyi belirtmektedir. $T_s/(T_s+T_m)$ oranı olgunlukla artarken (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995), Moretan/Hopan oranı olgunlukla beraber azalır (Kvenvolden ve Simoneit, 1990; Seifert ve Moldowan, 1980; Grantham, 1986). $20S/(20S+20R)$ oranı da olgunlaşma parametresi olup, birçok çalışmacı termal olgunlaşma başlangıcı için ilk $20S/(20S+20R)$ oranını "0" olarak kabul etmektedir. $22S/(22S+22R)$ homohopan miktarı olgunlukla beraber artış göstermektedir (Waples ve Machihara, 1991, Hunt, 1995). Homohopan oranı için denge değeri 0.57–0.62.dir (Seifert ve Moldowan, 1986). Steran/hopan oranının da yüksek olması bakteriyel aktivite etkisinde kaldığını gösterir. Örneklerde steran/hopan oranı yüksek olup denizel veya bir bakteri etkinliği olan ortamı işaret eder (Mackenzie, 1984). C_{35} pentakishomohopanlar örneklerde değişen oranlarda belirlenmiştir. Steranlar, hopanlara göre daha bol bulunmaktadır.

Çizelge 4.10. İncelenen örneklerin Gaz Kromatografi Kütle Spektroskopisi analiz sonuçları

Sıra No	İl	Numune Adı	Numune Kodu	Açıklamalar
1	Adıyaman	Çınarcık	OEADY1	C ₃₀ – C ₃₅ hopanlar belirgin. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steranlar mevcut. C ₂₈ steranlar baskın. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut.
2	Adıyaman	Uğurca	OEADY2	C ₃₀ – C ₃₅ hopanlar belirgin. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steranlar mevcut. C ₂₈ steranlar baskın. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut.
3	Adıyaman	Narlık	OEADY3	C ₃₀ – C ₃₅ hopanlar belirgin. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steranlar mevcut. C ₂₉ steranlar baskın. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut.
5	Adıyaman	Alişar	OEADY5	C ₃₀ – C ₃₅ hopanlar belirgin. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steranlar mevcut. C ₂₉ steranlar baskın. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki C ₃₀ hopana göre baskın ve mevcut.
6	Adıyaman	İçmeler	OEADY6	C ₃₀ -C ₃₅ hopanlar belirgin. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steranlar mevcut. C ₂₇ steranlar baskın. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki yok
7	Adıyaman	Durukaynak	OEADY7	C ₃₀ -C ₃₅ hopanlar belirgin. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steranlar mevcut. C ₂₇ steranlar baskın. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut
10	Batman	Boğazköy	OEBTM3	C ₃₀ – C ₃₅ hopanlar belirgin olup, C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steranlar mevcut. C ₂₉ steranlar baskın 22 numara ile gösterilen Oleanane piki C ₃₀ hopana göre baskın ve mevcuttur.
11	Batman	Gercüş	OEBTM4	C ₃₀ – C ₃₅ hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut. Diasteranlar normal steranlardan mbaskın. C ₂₈ steranlar baskın.
12	Batman	Tala	OEBTM5	C ₃₀ – C ₃₅ hopanlar belirgin. Pik tanımları için işaretlenen numaralardan tabloya bakınız. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ normal steranlarda C ₂₇ steranlar baskın.
14	Mardin	Kerbent	OEMRN2	C ₃₀ -C ₃₂ hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ normal steranlarda C ₂₇ steranlar baskın
15	Mardin	Yeşilli	OEMRN3	C ₃₀ – C ₃₂ hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ normal steranlarda C ₂₇ steranlar baskın.
16	Siirt	Eruh	OESRT1	C ₃₀ – C ₃₅ hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut değil. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ normal steranlarda C ₂₇ steranlar baskın.
17	Şırnak	Kumçatı	OEŞRN1	C ₃₀ -C ₃₂ hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut. C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ normal steranlarda C ₂₇ steranlar baskın

Çökelim ortam şartlarının belirlenmesinde yararlanılan C₂₅/C₂₆ tricycliterpan oranı denizel ortam ile denizel olmayan ortamı ayırt etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Burwood ve diğ.,1992, Hanson, 1999, Hanson ve diğ., 2000). Bu oranın 1 den büyük olduğu değerler denizel ortamı, 1 den küçük olduğu değerler ise denizel olmayan ortamı karakterize etmektedir. C₃₀ hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder. C₂₃ e göre C₁₉-C₂₁ tricyclic miktarı ise karasal organik maddeyi işaret

etmektedir (Moldowan ve diğ., 1985). Volkman (1986, 1988) tarafından yapılan çalışmalarda karasal etkilerden uzakta pelajik ortamlarda depolanan birçok çökeltide C₂₉ steran yoğunluğu dikkat çekmektedir. Yine Alt Paleozoik ve Prekambriyen sedimanları karasal bitkilerin olmamasına karşın önemli miktarda C₂₉ steran içermektedir (Grantham, 1986, Rullkötter ve diğ., 1986, Vlierboom ve diğ., 1986, Longman ve Palmer, 1987, Fowler ve Douglas 1984, Buchart ve diğ., 1989). Volkman (1986), C₂₉ steranların ispatlanmış denizel kaynağından bahsederken, Matsumoto ve diğ., (1982), ve Fowler ve Douglas (1984) bunların mavi-yeşil alglerden geldiğini öne sürmektedir. Nichols ve diğ., (1990) ise büyük miktarda gözlenen C₂₉ sterollerin soğuk Antarktikasularında denizel diatomlardan oluştuğunu belirtmiştir.

GC-MS Analizlerinin Yorumlanması

Steranes = m/z 217

Triterpenoids = m/z 191

Triterpenoids = m/z 123

m/z 217 Steranheslerin İncelenmesi:

C₂₉, C₂₈, C₂₇ pikleri göz önünde bulundurularak değerlendirme yapılır.

C₂₉ piki baskın ise karasal ortamdan türediği

C₂₈ piki baskın ise gölsel ortamdan türediği

C₂₇ piki baskın ise denizel ortamdan türediği

4.8. Duraylı Karbon (δ¹³C) İzotop Analiz Değerlendirmeleri (GC-IRMS)

İzotop, proton sayısı aynı (aynı atom numarası) fakat nötron sayısı farklı atomlara denir.

Radyoaktif parçalanmaya uğrayan izotoplar kayaların tayinlerinde kullanılırken (C¹⁴) Duraylı izotoplardan bilhassa karbon izotopları (C¹² –C¹³) petrol –petrol ve petrol-kaynak kaya korelasyonlarında kullanılmaktadır.

Organik maddece zengin kayalarda paleo-ortam değişikliklerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri duraylı karbon izotop değerlendirmesidir. Petrografik, organik jeokimyasal ve duraylı karbon izotop değerleri kömürlerde ve paleo-ortamdaki fosil bitki kalıntılarında bitki çeşitliliği, türleri ve paleosıcaklık ve nemlilik bakımından önemli bilgiler sunar (Kalcon ve Sachsenhofer,

1999, Gruber ve Sachsenhofer, 1991, Bechtel ve diğ., 2002, 2003, 2004, 2008). Yüksek değerler ise karasal malzeme girişini ifade eder. Örneğin çimen, saz gibi selüloz oranı düşük karasal malzemeler $-‰12$, ağaçsı bitkiler ise $‰ -27$ civarında C^{13} değeri verir.

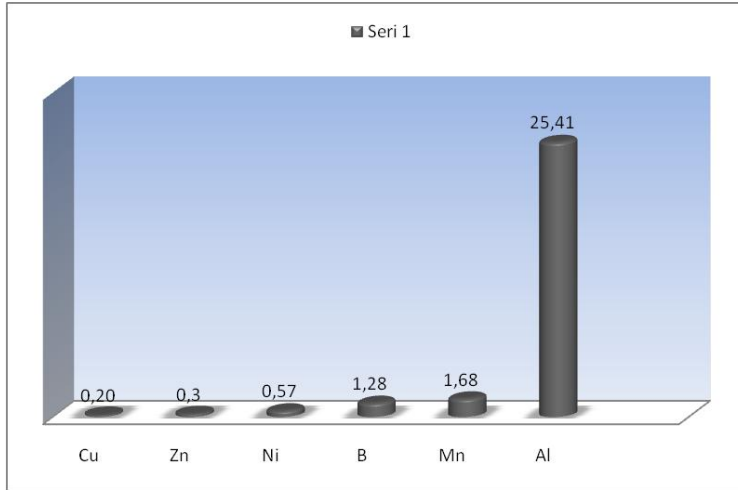
Çizelge 4.11. İncelenen Örneklerin Duraylı Karbon İzotop Analiz Sonuçları

Sıra No	İl	Numune Adı	Numune Kodu	GC-IRMS
1	Adıyaman	Narlık	OEADY-3	+
2	Batman	Gercüş	OEBTM-4	+
3	Batman	Tala	OEBTM-5	+
4	Hatay	Taşocağı	OEHTY-3	+
5	Kilis	Sakızlık	OEKLS-1	+
6	Mardin	Kerbent	OEMRN2	+
7	Mardin	Zengen	OEMRN-1	+
8	Siirt	Eruh	OESRT-1	+
9	Şırnak	Kumçatı	OEŞRN-1	+
10	Şırnak	Kayatepe	OEŞRN-3	+
11	Şırnak	Siyahkaya	OEŞRN-4	+

Korelasyonlarda özellikle doymuş ve aromatik hidrokarbon izotop diyagramları hem petroleri ve hem de kaynak kayaları genetik olarak ayırırken organik maddenin kökenine de açıklık getirmektedir. Normal bir petrolün karbon izotop değerleri -35 Per mil ile -20 Per mil arasında değişirken bu rakamlar göç biyodegradasyon ve ısısal olgunlaşma gibi alterasyon olayları sırasında -1 ile -3 Per mil arasında değişmektedir.

4.9. ICP-OES Analiz Değerlendirmeleri

Metaller petrolde meydana gelen inorganik ve organik formlardır. Hidrokarbon sızıntıları üretebilen yerin coğrafi konumu birinci petrol –petrol, petrol- kaya korelasyon ikinci göç çalışmaları metal içeriği için bir iz özelliğidir (Amorim 2007).



Şekil 4.1. Güneydoğu Anadolu Bölgesine ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Çizelge 4.12. İncelenen Örneklerin ICP-OES analiz sonuçları

No	Numune	Fe	Al	Zn	Mn	B	Ni	Cu
1	Adıyaman (Çınarcık)	5760	11.92	0.216	1.931	1.431	0.507	0.208
2	Adıyaman (Uğurca)	5670	14.34	0.370	0.833	1.243	0.470	0.183
3	Adıyaman (Narlık)	5825	7.218	0.261	1.249	1.275	0.286	0.176
4	Adıyaman (Alişar)	9015	12.85	0.217	2.101	1.337	0.271	0.172
5	Adıyaman (İçmeler)	44380	25.76	0.126	3.231	1.399	0.723	0.180
6	Adıyaman (Durukaynak)	1149	5.251	0.139	0.335	1.367	0.319	0.165
7	Batman (Boğazköy)	12950	16.87	0.109	5.013	1.351	0.302	0.178
8	Batman (Tala)	18215	17.38	0.121	4.873	1.316	0.601	0.177
9	Batman (Gercüş)	1420	1.576	0.288	0.567	1.327	0.705	0.181
10	Diyarbakır (Sadi)	39035	43.40	0.071	2.461	1.294	0.386	0.187
11	Kilis (Sakızlık)	23270	28.84	1.414	0.779	1.255	1.832	0.302
12	Kilis (Koçağız)	2780	28.23	0.543	0.096	1.227	0.599	0.238
13	Mardin (Yeşilli)	15300	31.37	0.146	1.049	1.231	0.450	0.216
14	Siirt (Eruh)	8270	27.07	0.618	1.623	1.209	0.702	0.248
15	Şırnak (Kumçatı)	15765	77.24	0.094	1.826	1.264	0.817	0.281
16	Şırnak (Anıttepe)	15500	0.275	0.123	0.042	1.100	0.288	0.159
17	Şırnak (Kayatepe)	15795	82.38	0.192	0.710	1.232	0.455	0.190

Karasal malzemeleri gibi eser elementlerin konsantrasyonlarının su, hava ve yaşamda olsun geniş aralıkları vardır. Magmatik kayalar, şeyl, kumtaşı, kalker için, deniz suyu ve yaşam maddeleri için Bowen tarafından özetlenmiştir (Swaine 2000).

Çizelge 4.13. Türkiye ve Dünyada su ve toprak da bulunan metallerin değer aralıkları (Swaine 2000)

Metal	Bulunan Değer Aralıkları	Su	Toprak	Dünya Kömür ppm	Türkiye Kömür ppm	Kaynak kaya içindeki metal miktarı
Cu	0.165-0.302	1.81	0.4	0.0005-0.05	1.5-100	0,057
Zn	0.071-0.618	0.93	0.3	0.005-0.3	5.8-260	0,080
Fe	993-44380	103	23800		-	
Mn	0.042-5.013	3.37	0.4	0.005-0.3	-	0,670
Ni	0.286-1.832		0.3	0.0005-0.05	3.1-1600	0,095
B	1.100-1.431			0.005-0.4	22-1200	-
Al	0.275-82.38	54	6.4			-

Hidrokarbon sızıntılarının her türlü fiziksel ve kimyasal özellikleri yayılarak insan yaşamı için tehlike oluşturabilecek ve insan yapımı ve doğal kaynakları tehdit edecek yapıdadır (Duyck 2007).

4.10. İnfrared Spektroskopisi (IR) Analiz Değerlendirmeleri

Hidrokarbon sızıntıları (petrol ve bitüm) alkanlar, naphanes ve aromatiklerden oluşan karmaşık bir karışımdır (Gruse, Stevens, 1960, Odebunmi, Adeniyi, 2006). Aromatik bileşikler ve naphanes birçok halkalı yapı ve alkan yapıları içerir. Ayrıca heterosiklik oluşumlarda oksijen, sülfür, azot ve ayrıca özellikle vanadyum, nikel ve demir metallerini içermektedir (Olajire, Oderinde, 1996, Odebunmi, Adeniyi, 2006). Geliştirilmiş analitik yöntemler çalışma maliyetini düşürmek için yararlıdır (Olajire, Oderinde, 1998, Odebunmi, Adeniyi, 2006). Analitik yöntemler ve İnfraredspektroskopisi sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak için gereklidir (Olajire, 1998, Odebunmi, Adeniyi, 2006). Javel ve arkadaşları asit, baz, nötr ve aromatik yapıları taşıyan bir çift dolu absorpsiyon sütununu kullanarak kromatografik ayırma prosedürü geliştirmiş ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri ayırmıştır. İnfrared spektroskopisi kullanılarak bunlar karakterize edilmiştir (Hirsch, Hopkins, Coleman, 1972, Odebunmi, Adeniyi, 2006).

Çizelge 4.14. İncelenen örneklerin İnfrared Spektroskopisi analiz sonuçları

Sıra No	Numune Adı	Karakteristik Değerler (cm ⁻¹)
1	Adıyaman (Çınarcık)	3398.75 - 2922.54 - 1978.82 - 1109.29 - 871.63 - 601.17 - 668.10 - 712.11 - 797.96 cm ⁻¹
2	Adıyaman (Narlık)	1403.57 - 1004.37 - 872.00 - 712.26 - 426.48 - 246.89 - 261.48 - 246.89 cm ⁻¹
3	Adıyaman (Alişar)	2168.63 - 2142.23 - 1992.21 - 139.48 - 982.93 - 871.95 - 711.92 - 238.94 - 295.15 cm ⁻¹
4	Adıyaman (İçmeler)	2147.71 - 1435.15 - 1034.08 - 879.56 - 728.40 - 273.05 - 298.70 - 219.22 - 282.08 cm ⁻¹
5	Adıyaman (Durukaynak)	2925.00 - 2173.95 - 2107.26 - 1795.94 - 1393.49 - 1034.35 - 870.96 - 712.06 - 470.73 - 272.85 cm ⁻¹
6	Batman (Boğazköy)	2037.64 - 1976.63 - 1403.59 - 1012.43 - 871.98 - 712.48 - 253.92 - 244.89 - 273.91 cm ⁻¹
7	Batman (Gercüş)	2921.43 - 2155.94 - 2023.52 - 1417.19 - 874.54 - 727.85 - 308.15 - 336.25 - 244.43 cm ⁻¹
8	Batman (Tala)	2923.75 - 2145.98 - 1404.26 - 1002.71 - 872.15 - 712.34 - 234.33 - 270.72 - 277.19 - 283.60 cm ⁻¹
9	Diyarbakır (Sadi)	2072.30 - 2018.86 - 984.13 - 644.16 - 461.51 - 435.75 - 419.36 - 327.04 - 357.95 - 304.90 - 255.40 - 272.18 - 234.32 cm ⁻¹
10	Hatay (Çengen)	3403.72 - 2922.64 - 2853.58 - 2180.08 - 2164.47 - 2113.21 - 1634.10 - 1455.64 - 979.03 - 871.90 - 774.91 - 417.73 - 340.17 - 302.91 - 290.65 cm ⁻¹
11	Hatay (Meydan)	2145.18 - 2168.13 - 2026.44 - 1420.66 - 875.97 - 727.45 - 259.30 - 232.35 - 248.46 cm ⁻¹
12	Hatay (Taşocağı)	3406.43 - 1410.48 - 982.35 - 872.32 - 712.47 - 473.99 - 247.94 - 291.21 - 254.87
13	Kilis (Sakızlık)	3390.82 - 2921.05 - 2852.51 - 2139.31 - 1620.73 - 1454.98 - 1375.34 - 1093.71 - 1007.62 - 667.09 - 410.72 - 354.28 - 311.65 - 288.97 - 261.10 - 244.70 cm ⁻¹
14	Kilis (Koçağız)	2924.33 - 1795.27 - 1394.19 - 1032.32 - 871.75 - 712.08 - 537.56 - 470.23 - 426.45 - 287.94 - 278.89 - 243.94 cm ⁻¹
15	Mardin (Yeşilli)	3566.80 - 2921.38 - 2162.94 - 1795.27 - 1416.36 - 1003.93 - 873.03 - 799.31 - 779.97 - 712.34 - 439.94 - 246.92 - 266.52 cm ⁻¹
16	Siirt (Eruh)	2922.76 - 1434.99 - 1081.51 - 874.90 - 778.05 - 728.85 - 458.00 - 355.20 - 342.91 - 323.60 - 303.11 - 292.15 - 260.04 - 240.05 cm ⁻¹
17	Şırnak (Kumçatı)	2922.21 - 2161.25 - 2051.15 - 1981.95 - 1795.73 - 1416.56 - 1000.14 - 872.40 - 799.01 - 712.20 - 464.94 - 274.20 cm ⁻¹
18	Şırnak (Anıttepe)	3620.23 - 2314.90 - 1417.67 - 1003.04 - 872.39 - 797.17 - 711.87 - 529.01 - 466.75 - 391.21 - 254.66 cm ⁻¹
19	Şırnak (Kayatepe)	3619.56 - 2921.34 - 2168.54 - 1641.42 - 1454.86 - 936.52 - 797.42 - 693.25 - 519.56 - 231.00 - 242.36 cm ⁻¹
20	Şırnak (Siyahkaya)	3419.16 - 2318.37 - 2163.76 - 1393.97 - 998.13 - 871.94 - 712.21 - 666.98 - 439.20 cm ⁻¹
21	Şırnak (Aygamasya)	2920.15 - 2173.11 - 2031.82 - 1429.39 - 1001.37 - 872.41 - 712.21 - 533.64 - 300.31 - 278.73 cm ⁻¹

Numune kaynağını tanımlamak amacıyla her bir örnek için İnfrared spektroskopisi analizi $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ spektral bölgede yapılarak karakteristik bantlar elde edilmiş ve bu bant değerleri Çizelge 4.14.' de verilmiştir.

4.11. ESR Analiz Değerlendirmeleri

Magnetik Rezonans Spektroskopisi Magnetik alan içerisine konmuş Magnetik momenti olan atom, iyon, molekül veya molekül parçalarının uygun şartlarda elektromagnetik dalgadan enerji soğurmasından yararlanılarak maddenin özelliklerini incelemektedir. Magnetik özellik elektronlardan kaynaklandığı gibi çekirdekten de kaynaklanabilir. Magnetizmanın kaynağındaki bu fark nedeniyle Magnetik rezonans ikiye ayrılır. Bunlar ESR ve NMR'dır. ESR diğer ismiyle EPR (Elektron Paramagnetik rezonans elektronların Magnetik özelliklerini incelemektedir.

ESR 1944 yılında Evgeny K. Zavaoisky tarafından paramagnetik metal tuzlarının elektromagnetik dalga ile olan etkileşimlerini incelerken bulmuştur. ESR Spektroskopisi ile bir örneğin incelenmesi için Magnetik momente sahip olması gerekir. Organik ve inorganik maddeler, yarı iletkenler, iletkenlik elektronları, bazı geçiş metalleri, nadir toprak elementleri ESR ile incelenebilir. Yapıtaşlarının manyetik momenti sıfırdan farklı olan ve bu yapıtaşları arasında ki Magnetik etkileşimleri zayıf olan örneklerin paramagnetik özellik gösterdiği halde tersi durumunda örnek ferromagnetik veya antiferromagnetik özellik gösterir. Dışarıdan bir Magnetik alan uygulanmadığı sürece, paramagnetik bir örnekte manyetik momentler gelişigüzel yönelim gösterirler ve aynı enerjiye sahiptirler. Dışarıdan bir Magnetik alan uygulandığında ise Magnetik momentler ya Magnetik alana paralel ya da onunla zıt yönde yönelme eğilimi içerisine girerler. Yönelim durumlarına bağlı olarak manyetik momentler iki farklı enerjiye sahip olur (Allen, 1965, Balaz, 2002, Bleaney, 1961).

Spin açısız momentum vektörü S olan bir serbest elektronun manyetik momenti;

$$\mu = -gBS$$

bağıntısı ile verilir.

Bağıntıda geçen B elektronlar için Bohr magnetonu, μ_B de spektroskopik yarıma çarpanıdır. H durgun alana konulmuş böyle bir elektronun enerji Hamiltiyoyeni;

$$H = -\mu_B \cdot H$$

Ya da

$$H = g\mu_B H$$

Şeklinde ifade edilir (Poole and Farach, 1972). Uygulanan manyetik alanın yönü z eksenini olarak seçilirse, bu elektron için enerji Hamiltiyoyeni;

$$H = g\mu_B H S_z$$

İfadesine sahip olur. Spin açısal momentumunun kuantumlanması, alan doğrultusunda olduğundan, S_z operatörünün serbest elektron için öz değerleri $\pm 1/2$ ve öz vektörleri ise $| \uparrow \rangle$ ya da $| \downarrow \rangle$ olur. Dolayısıyla bir serbest elektron için bu iki duruma karşılık gelen öz enerjiler;

$$E_1 = -1/2 g\mu_B H$$

$$E_2 = +1/2 g\mu_B H$$

Bağıntıları ile verilirler.

$$E_2 - E_1 = E = g\mu_B H$$

Bu serbest elektron enerjisi E farkına eşit olan mikrodalga (MD) içerisine konulursa bu mikrodalgadan enerji soğurur. Soğurulan MD enerjisi $h\nu$ ile MD arasındaki;

$$h\nu = E = g\mu_B H$$

arasındaki bağıntıya ‘**rezonans koşulu**’ denir.

Spin Hamiltiyoyeni: Elektron Zeeman terimine ek olarak elektronik Magnetik momentlerle komşu çekirdek Magnetik momentleri arasındaki etkileşimleri yansıtan aşırı ince yapı teriminin dikkate alınması ve spektroskopik yarıma ve aşırı yapı tensörlerinin izotropik kabul edilmesi durumunda bir sistem için spin Hamiltiyoyeni;

$$H = g\mu_B H S_z + hA I_z \cdot S_z$$

bağıntısıdır. Bağıntıda geçen g spektroskopik yarıma çarpanı, A rezonans çizgileri arasındaki bir uzaklığın bir ölçüsü olan aşırı ince yapı sabiti $S_z I_z$ ise sırasıyla elektronik ve çekirdek operatörlerinin bileşenleridir.

Spektroskopik Yarıma Çarpanı: Farklı yapılar için karakteristik bir parametre olduğundan spektroskopik yarıma çarpanı olarak bilinen g değerinin bilinmesi yapıların

aydınlatılması açısından çok önemlidir. Bunun nedeni spin yörünge etkileşiminin g değerini belirlemede önemli rol oynamasıdır.

Bazı Magnetik iyonlarda ve serbest maddelerde g değeri serbest elektronun g değerinden (2.0023) farklıdır. Bu durum Magnetik momente yörüngesel hareketlerden bir katkı gelmesinden dolayı kaynaklanır. Spin açısal momentumu ile yörünge açısal momentumu toplam açısal momentumu oluşturmak üzere bağlaşırlar.

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

oluştururlar. Bu durumda spektroskopik yarıma çarpanı;

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

bağıntısı verilir(Apaydın, 1996).

Organik radikallerde g değeri serbest elektrona göre daha büyüktür. Paramagnetik iyonlar için g değeri serbest elektrona göre daha küçük olabilir.

Hidrokarbon sızıntı örnekleri Güneydoğu Anadolu Bölgesinde ki Adıyaman, Batman, Diyarbakır, Mardin, Hatay, Siirt, Kilis, Şırnak, illerindeki belirli bölgelerden toplanmıştır. Bu örnekler değişik renklere sahiptirler. Bu örneklerin değişik renklere sahip olmasından yararlanılarak ışığın hangi dalga boyunu yansıtıyorlarsa o renge sahip olduklarını ve bunların bir renk merkezine sahip olduklarını biliyoruz. Bu sızıntı örneklerinin içinde bulunan Mn^{+2} gibi katyon iyonları elde edilen spektrumların hangi manyetik etkileşimlerden kaynaklandığını açıklamamızı kolaylaştırır. Mn^{+2} gibi katyon iyonlarının EPR spektrumları iyi bilinmesine rağmen polikristal yapılarının karmaşık manyetik özelliklere sahip olmasından dolayı Mn^{+2} 'nin spektrumuna ilaveten başka geçişlerde olduğu gözlenir. Mn^{+2} 'de 5 tane d elektronu bulunup çekirdek spini $I=5/2$ 'dir. Bu değerlerden dolayı elektrik enerji terim sembolü $^{2S+1}L_{=2.5/2+1}S=^6S$ taban durum enerji sembolüdür. Bu beş tane çiftleşmemiş elektronlar ile zayıf kristal alan yarıması ile kararlı bir konfigürasyon meydana getirirler. Düşük simetrik alan bileşenleri bu altılı grubu üçlü çiftlere yarar ve bu çiftler Kramers Çiftleri olarak adlandırılırlar. Bu çiftler arasındaki geçişlerden $(^+ . 5/2 - ^+ . 3/2 - ^+ . 3/2, ^+ . 1/2, +1/2, -1/2)$ dolayı beş tane geçiş spektrumu görmemiz gerekir. Fakat biz sadece $+1/2, -1/2$ elektronik geçişlerini gözlemleyebildik. Geniş anizotropiden dolayı ise diğer geçişleri gözlemleyemedik. $+1/2, -1/2$ geçişi için, elektrona dış manyetik alanda uygulanması ile elektron çekirdek aşırı ince yapı yarımlarına sebep olmuştur. Altı tane izinli geçiş ve bu geçişler arasında sıfır alan yarıması D'den kaynaklanan yarımlar gözlemlenmiştir.

Spektrumlarından bazıları seçilerek de teze konulmuştur. Bu spektrumlar sonuç ve öneriler kısmında yer almaktadır. Bu sızıntı örneklerinin matrislerine yerleştirilen Mn^{+2} iyonları için parametreler ölçülmüş ve literatürlerdeki değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür (Allen, 1965, Balaz, 2002, Bleaney, 1961, Dvoranova, 2002, Hall, 1961, Hoeve, 1968, Gao, 2002, Kasumov, 2003, Koga, 1960, Lumsden, 1984, Raju, 2002, Shepherd, 1984, Van, 1978).

Spektrumlar arasındaki bir diğer fark ise çizgi şiddetlerinin farklı olmasıdır. Spektrumların merkezinde yer alan pikin ise ne olduğu tespit edilememiştir.

Çizelge 4.15. İncelenen örneklerin ESR analiz sonuçları

Sıra No	Numune Adı	Numune Kodu	$g=h/B.r/H_r$	g	a
1	Adıyaman (Çınarcık)	OEADY-1	714,4842.9,76/3483,1=	2,0020	94,6
2	Adıyaman (Narlık)	OEADY-3	714,4842.9,76/3483,1=	2,0020	94,4
3	Adıyaman (Alişar)	OEADY-5	714,4842.9,76/(3480,4+2,7)=	2,0020	93,3
4	Adıyaman (Durukaynak)	OEADY-7	714,4842.9,76/3482,4=	2,0024	93,7
5	Batman (Boğazköy)	OEATM-3	714,4842.9,76/3482,4=	2,0024	93,8
6	Batman (Tala)	OEATM-5	714,4842.9,76/3474,9=	2,0067	93,56
7	Hatay (Çengen)	OEHTY-1	714,4842.9,76/3481,75=	2,0028	93,5
8	Şırnak (Kumçatı)	OEŞRN-1	714,4842.9,76/(3480,4+1,35)=	2,0028	94,2
9	Şırnak (Kayatepe)	OEŞRN-3	714,4842.9,76/(3480,4+1,35)=	2,0028	93,2
10	Şırnak (Siyahkaya)	OEŞRN-4	714,4842.9,76/3473,99=	2,0073	94,2

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Adıyaman – Çınarcık Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.1.1. TOC Analizi

Kaya içerisindeki organik madde miktarı kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonlara ve kerojene ilişkin organik karbonun toplamına eşittir (Tissot ve Welte 1984, Barker, 1986, Jarvie, 1991). Analizlerden elde edilen kerojen tipleri verileri nedeniyle organik madde zenginliği, organik madde türleri, diyajenetik gelişim süreci, hidrokarbon türetme ve bunların sonuçlarından hidrokarbon kaynak kaya potansiyeli hakkında bilgi edinilir (Ronov, 1958). Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 4,3 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.1.2. ROCK-EVAL Analizi

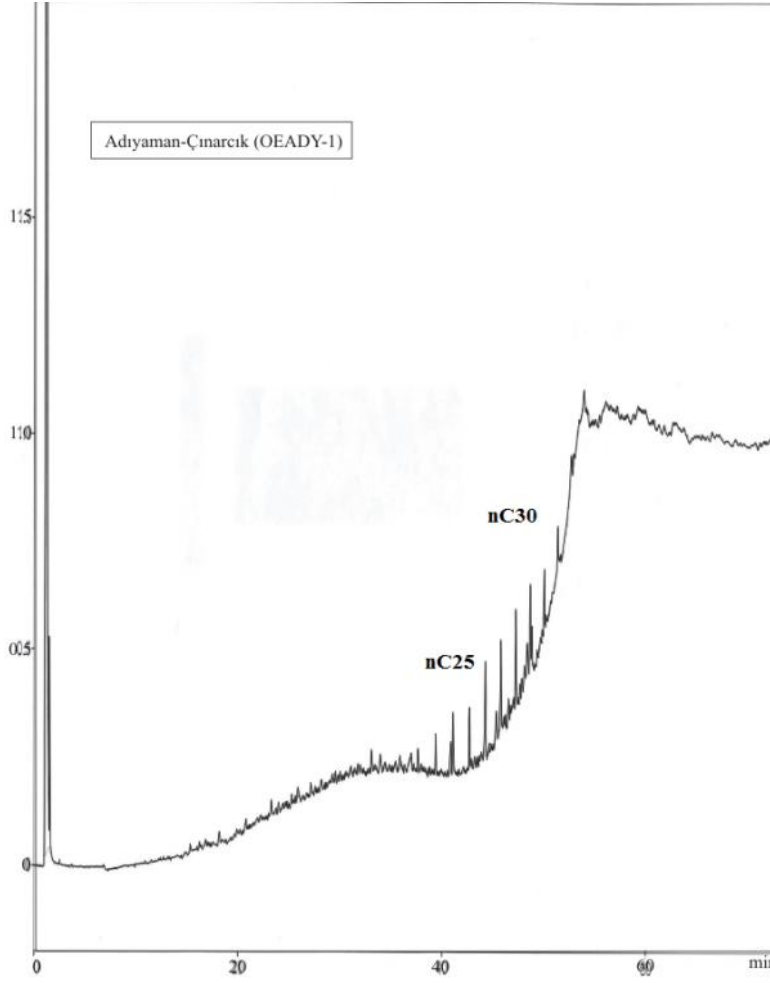
Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 9,5 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge Tissot ve Welte1978).

Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 27,4 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 640 olup çizelge 4.4.'de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleri tanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 433 olup çizelge 4.2.'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

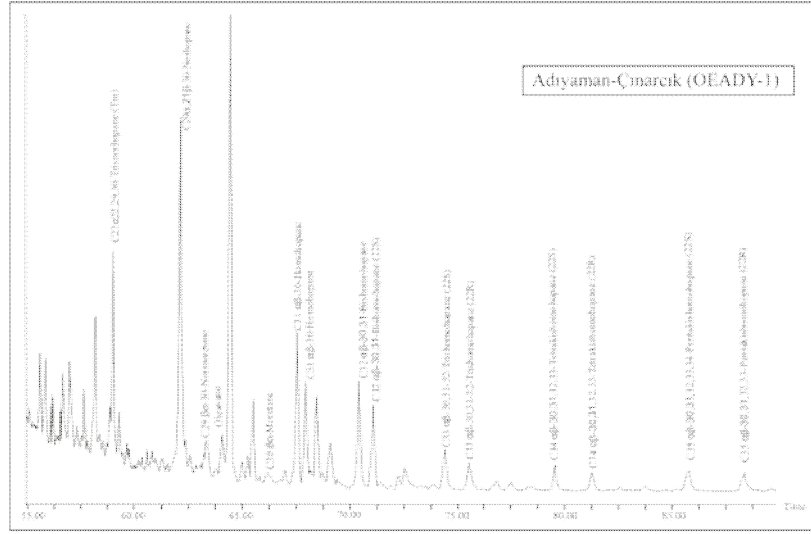
5.1.3. GC Analizleri



Şekil 5.1. Adıyaman – Çınarcık GC kromatogramı

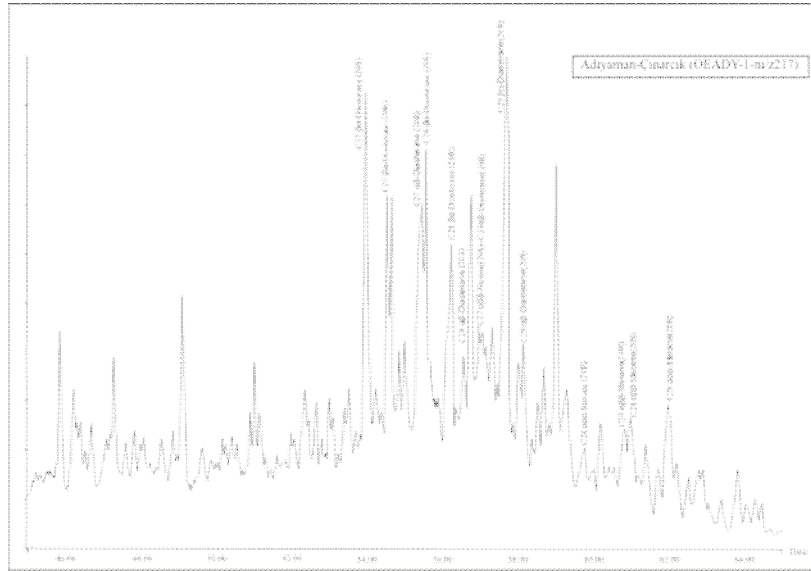
Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C23 – n-C32 aralığında ve hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C23 – n-C32 aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.1.4. GC-MS Analizleri



Şekil 5.2. Adıyaman – Çınarcık m/z 191 GC-MS kromotogramı

Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).

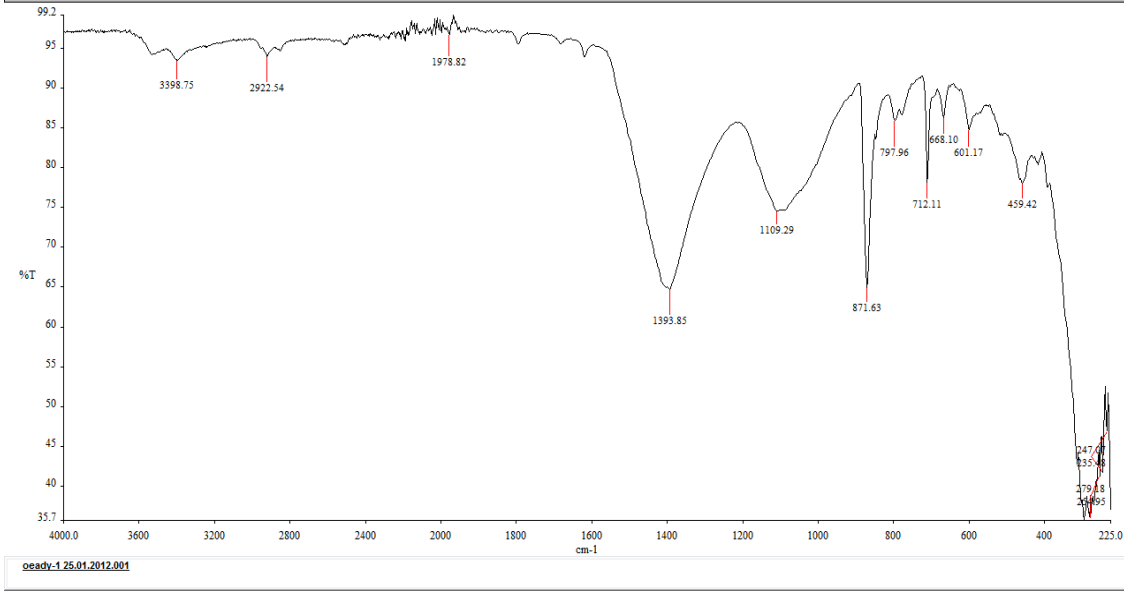


Şekil 5.3. Adıyaman – Çınarcık m/z 217 GC-MS kromotogramı

C₃₀ – C₃₅ hopenlar belirgin olup, C₂₇-C₂₈-C₂₉ steranlar mevcuttur. C₂₈ steranlar baskın olup, 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcuttur. C₃₀ hopenlar yüksek

bakteriyel bileşimi ifade eder. C₂₈ piki baskın olduğundan gösel ortamdan türediğini ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.1.5. İnfrared Spektroskopisi

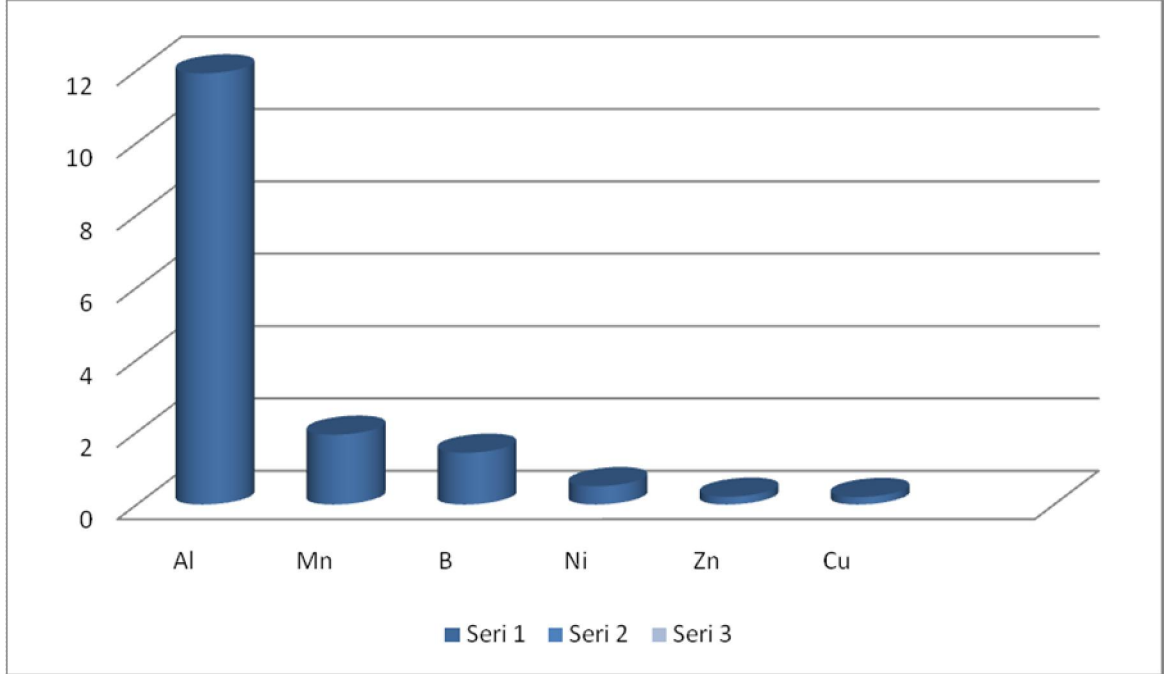


Şekil 5.4. Adıyaman – Çınarcık İnfrared Spektroskopisi

Adıyaman (Çınarcık) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirletici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 601.17 cm⁻¹, 668.10, 712.11, 797.96 piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm⁻¹ C-H bükme dışı düzlem) 1109.29 cm⁻¹, 871.63 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası) 1393.85 cm⁻¹ –CH₃ metil grupları (1375 cm⁻¹ etrafında –CH₃ metil grupları) 2922.54 cm⁻¹ CH₂ - CH₃ germe bantları (2800- 2960 cm⁻¹ CH₂ - CH₃ germe bantları) 3398.75 cm⁻¹ –OH grubu (3350-3400 cm⁻¹ –OH grubu) 1978.82 cm⁻¹ C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmaktadır (2000-2960 cm⁻¹ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998,

Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.1.6. ICP-OES Analizi

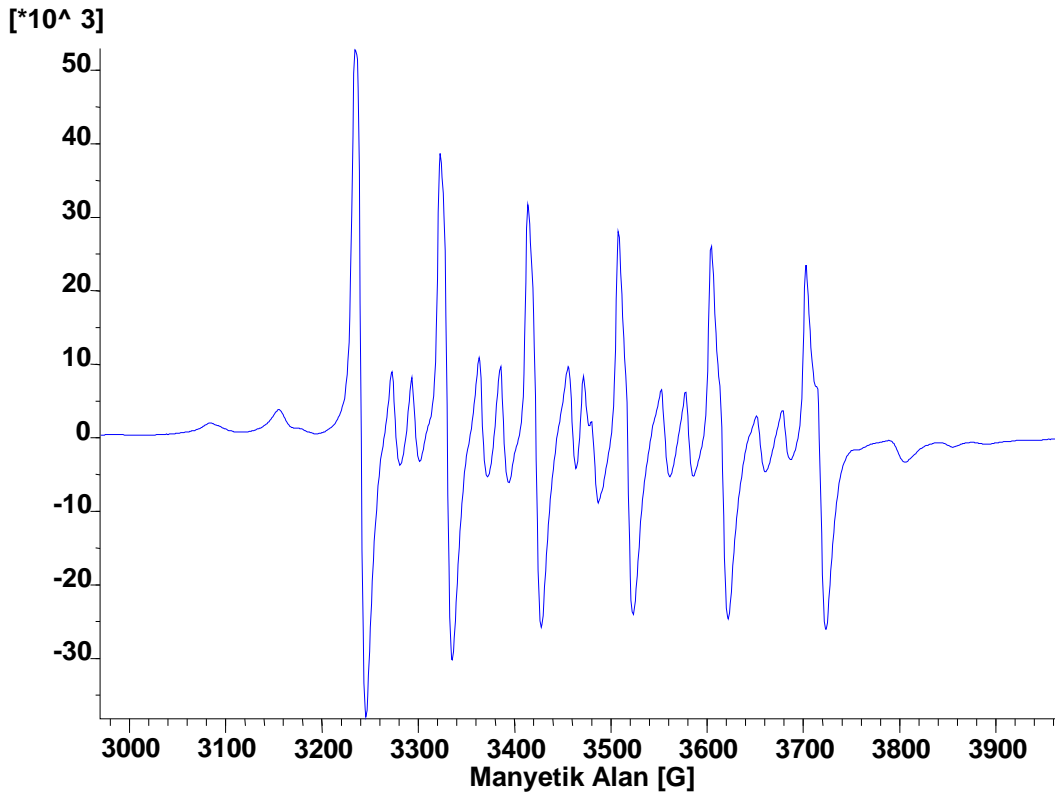


Şekil 5.5. Adıyaman Çınarcık iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 5760 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.208 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 11.92 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.216 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 1.931

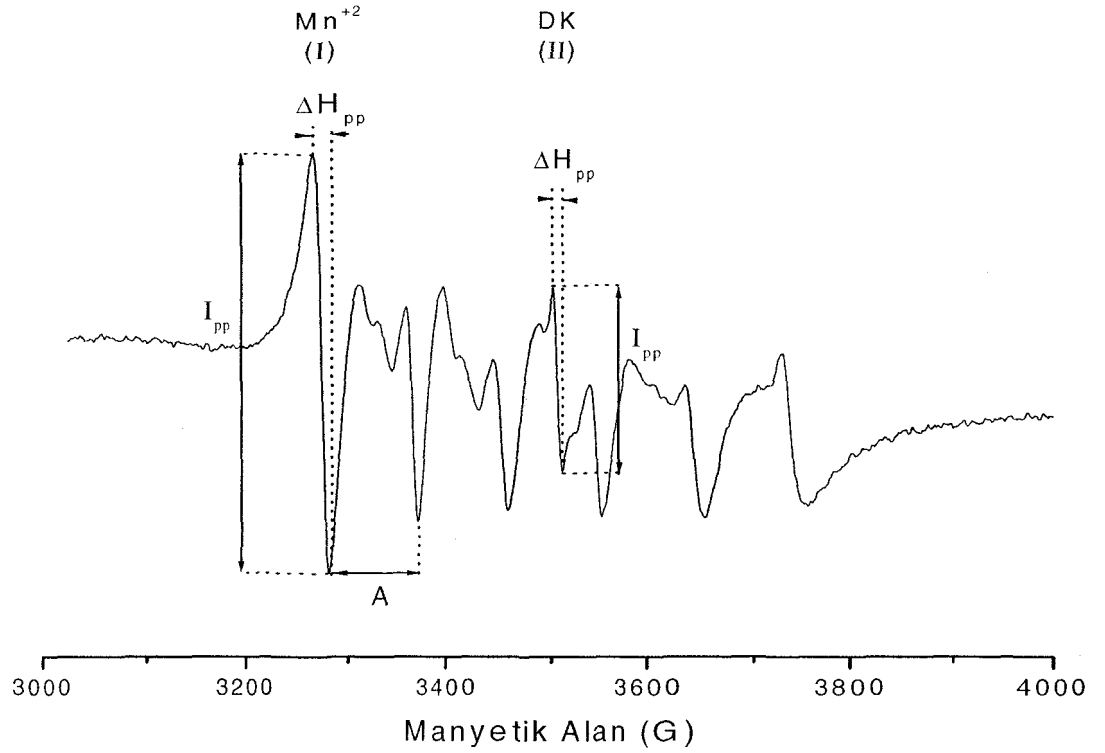
ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı $0.005 - 0.3$, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.431 olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı $0.005 - 0.4$, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı $22-1200$ ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.507 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı $0.0005 - 0.05$, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı $3.1-1600$ ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.1.7. ESR Analizi



Şekil 5.6. Adıyaman ili Çınarcık sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu

Adıyaman – Çınarcık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Mn metalinin 1.931 ppm olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.12.).



Şekil 5.7. Örnek ESR Spektrumu

Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g= 2.0050$ değerine sahip olan kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu gözlenmiştir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.2. Adıyaman – Uğurca Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.2.1. TOC Analizi

Adıyaman – Uğurca iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 5.7 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.2.2. ROCK-EVAL Analizi

Adıyaman – Uğurca iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 1,1 olup çizelge 4.3.'de 1- 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen

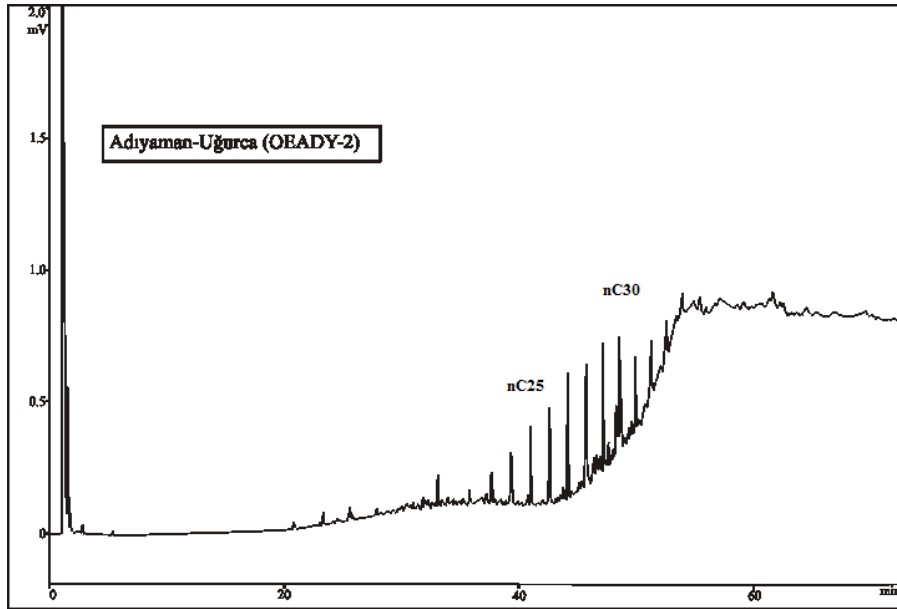
miktarı iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3.,Tissot ve Welte, 1978).

Adıyaman – Uğurca iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 32,8 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3.,Peters ve Cassa, 1994).

Adıyaman – Uğurca iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 572 olup çizelge 4.4.'de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4.,Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Adıyaman – Uğurca iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 428 olup çizelge 4.2.'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.2.3. GC Analizleri

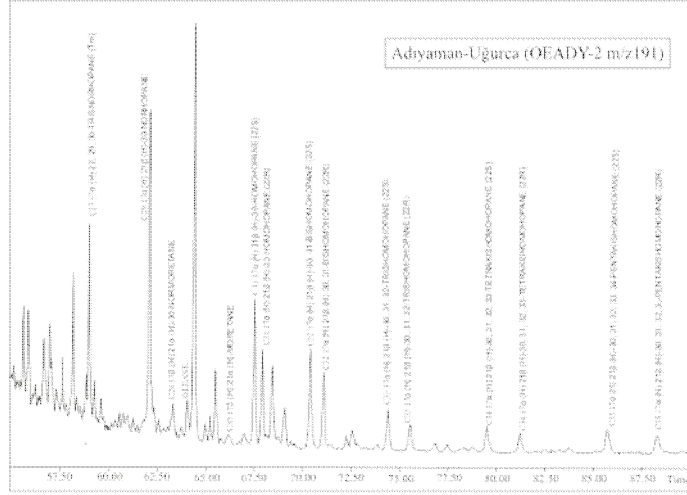


Şekil 5.8. Adıyaman – Uğurca GC kromotogramı

Adıyaman – Uğurca iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında

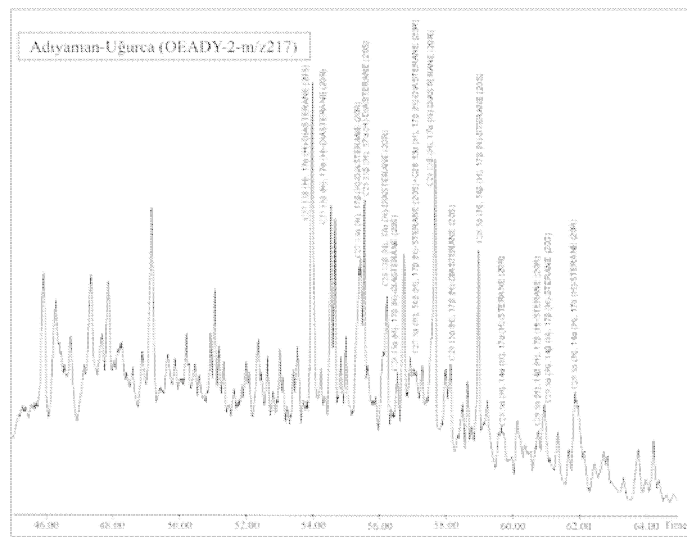
bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C23 – n-C34 aralığında ve hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C23 – n-C34 aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.2.4. GC-MS Analizleri



Şekil 5.9. Adıyaman –Uğurca m/z 191 GC-MS kromotogramı

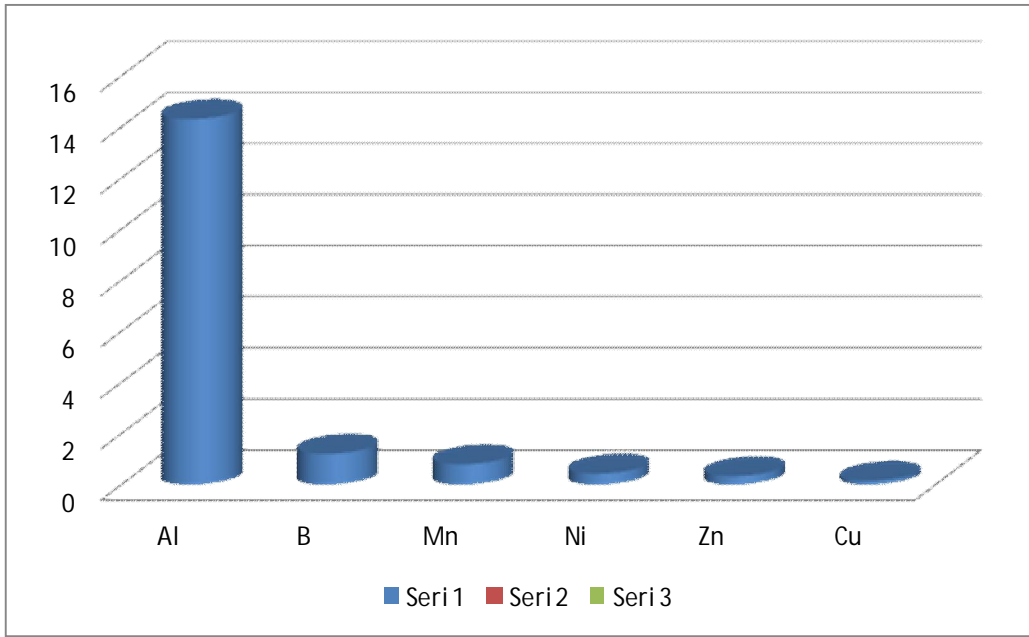
Adıyaman – Uğurca iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).



Şekil 5.10. Adıyaman –Uğurca m/z 217 GC-MS kromotogramı

C₃₀ – C₃₅ hopanlar belirgin olup, C₂₇-C₂₈-C₂₉ steranlar mevcuttur. C₂₈ steranlar baskın olup, 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcuttur. C₃₀ hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder. C₂₈ piki baskın olduğundan gölsel ortamdan türediğini ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machiara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.2.5. ICP-OES Analizi



Şekil 5.11. Adıyaman Uğurca iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Adıyaman – Uğurca iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallерinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 5670 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.183 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 14.34 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.370 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer

Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.833 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.243 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.470 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.3. Adıyaman – Narlık Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.3.1. TOC Analizi

Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 68,6 olup çizelge 4.3’de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.3.2. ROCK-EVAL Analizi

Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 70,2 olup çizelge 4.3’ de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3.,Tissot ve Welte, 1978).

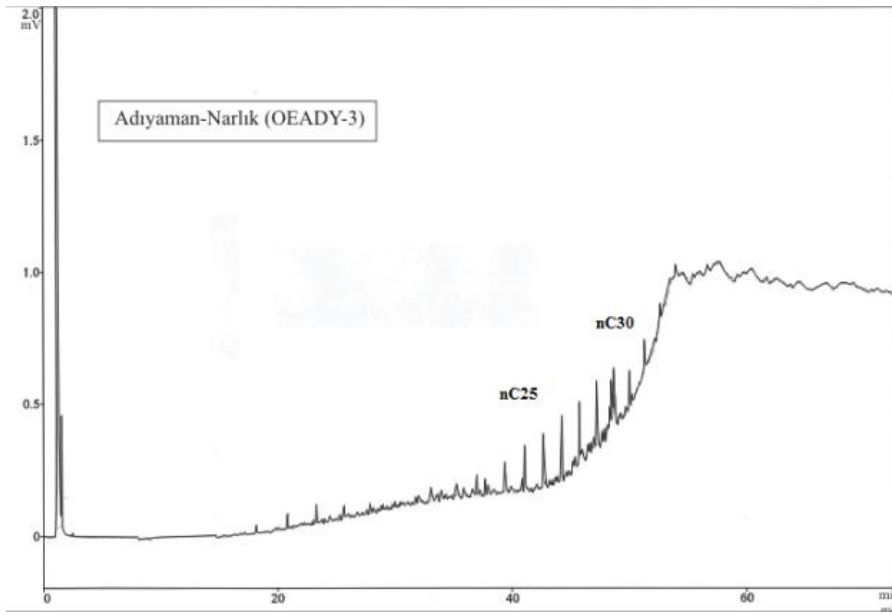
Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 493 olup çizelge 4.3.’de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3.,Peters ve Cassa, 1994).

Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 719 olup çizelge 4.4.’de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan

jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleri tanımlar). (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 434 olup çizelge 4.2.'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar). (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

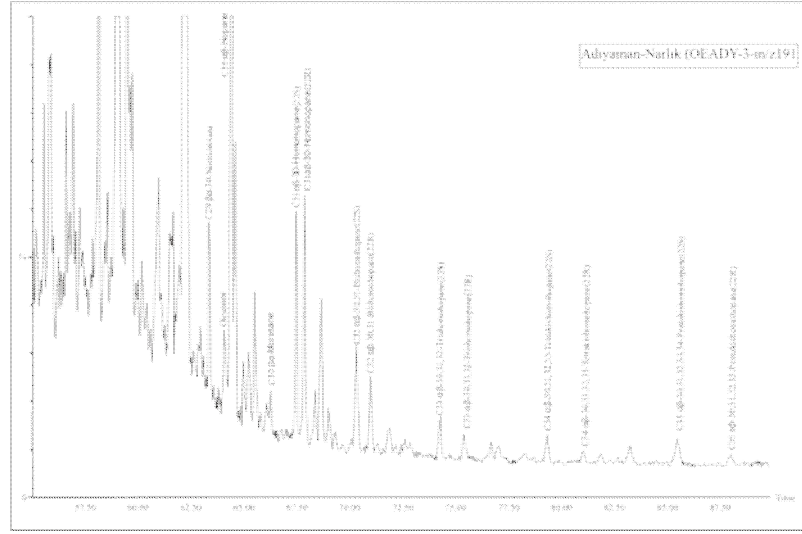
5.3.3. GC Analizleri



Şekil 5.12. Adıyaman – Narlık GC kromotogramı

Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C23 – n-C34 aralığında ve hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C23 – n-C34 aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.3.4. GC-MS Analizleri



bakteriyel bileşimi ifade eder. C₂₉ piki baskın olduğundan karasal ortamdan türediğini ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machiara, 1991, Mackenzie, 1984).

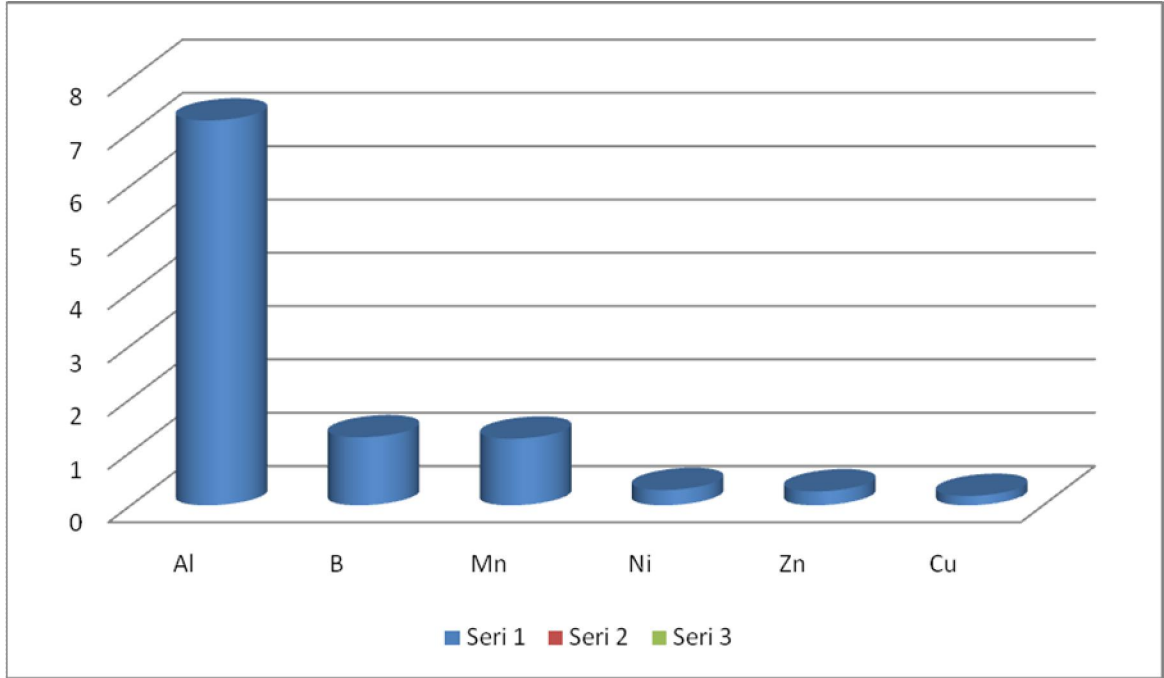
5.3.5. İnfrared Spektroskopisi



Şekil 5.15. Adıyaman – Narlık İnfrared Spektroskopisi

Adıyaman (Narlık) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 712,26 cm⁻¹ piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm⁻¹ C-H bükme dışı düzlem) 1004,37 cm⁻¹, 872,00 n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası) 1403,57 cm⁻¹ – CH₂ metilen grupları bulunmuştur (1450 cm⁻¹ etrafında –CH₂ metilen grupları) Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.3.6. ICP-OES Analizi

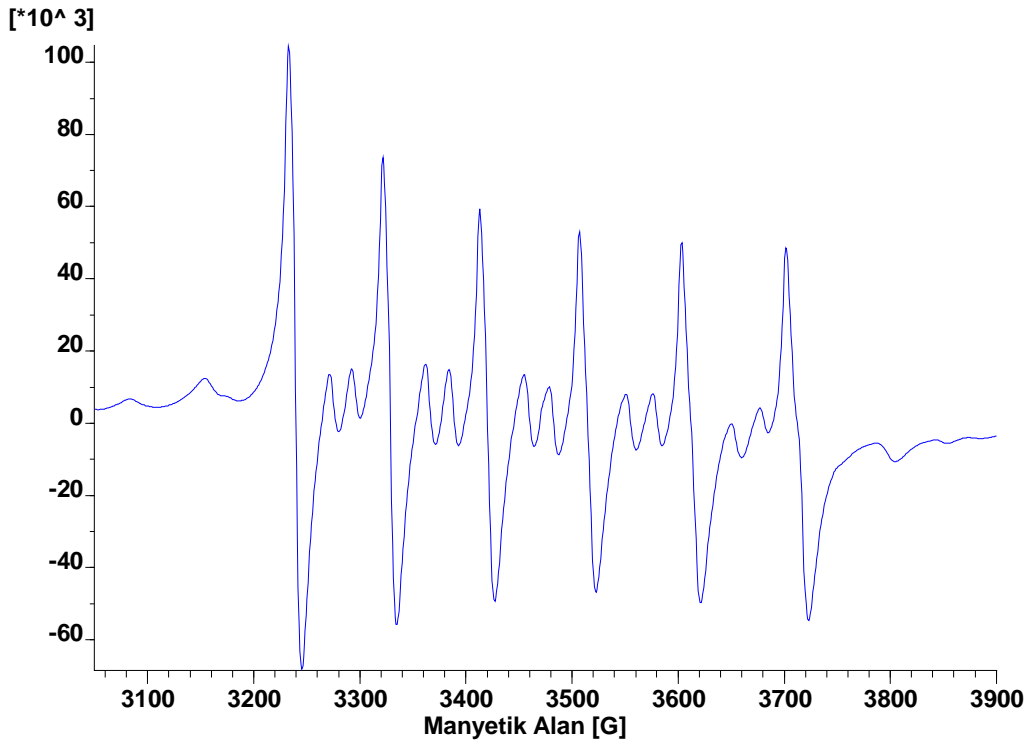


Şekil 5.16. Adıyaman Narlık iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 5825 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.176 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0,0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1,5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 7.218 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.261 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 1.249 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B

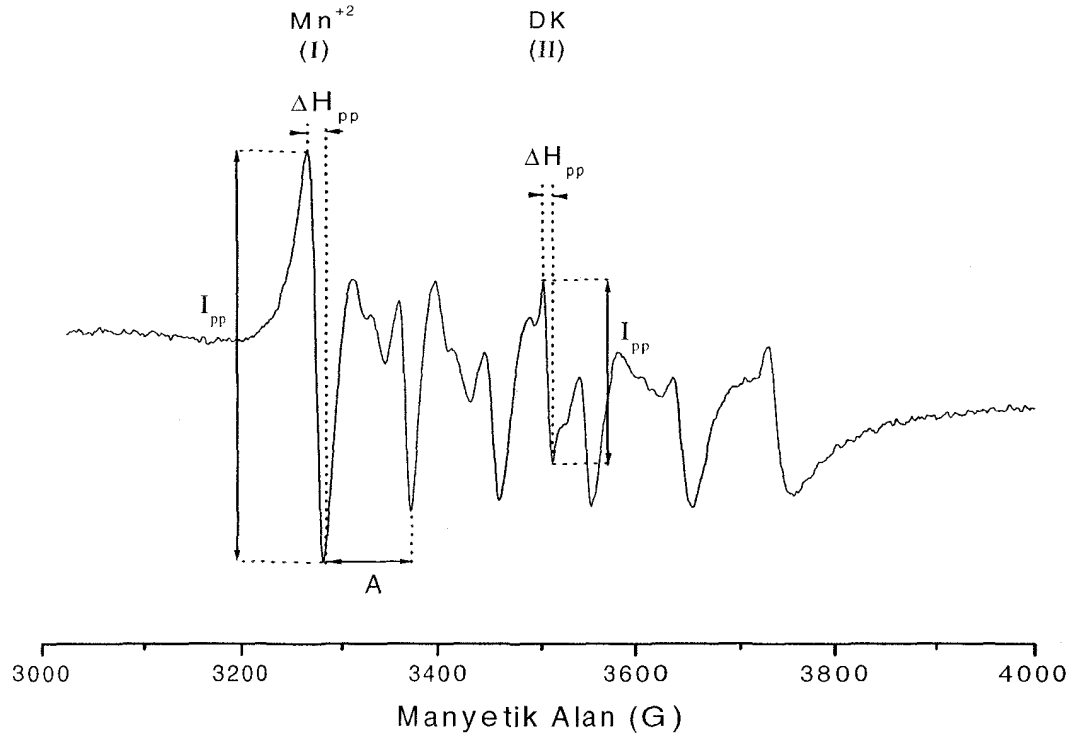
metali için 1.275 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değeri Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değeri Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.286 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değeri $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değeri Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değeri Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.3.7. ESR Analizi



Şekil 5.17. Adıyaman ili Narlık sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu

Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Mn metalinin 1.249 ppm olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.12.).



Şekil 5.18. Örnek ESR Spektrumu

Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g= 2,0020$ olup $g= 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.4. Adıyaman – İzollu Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.4.1. TOC Analizi

Adıyaman – İzollu iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 5,5 olup çizelge 4,3’de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.4.2. ROCK-EVAL Analizi

Adıyaman – İzollu iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 1,0 olup çizelge 4.3’de 1- 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen

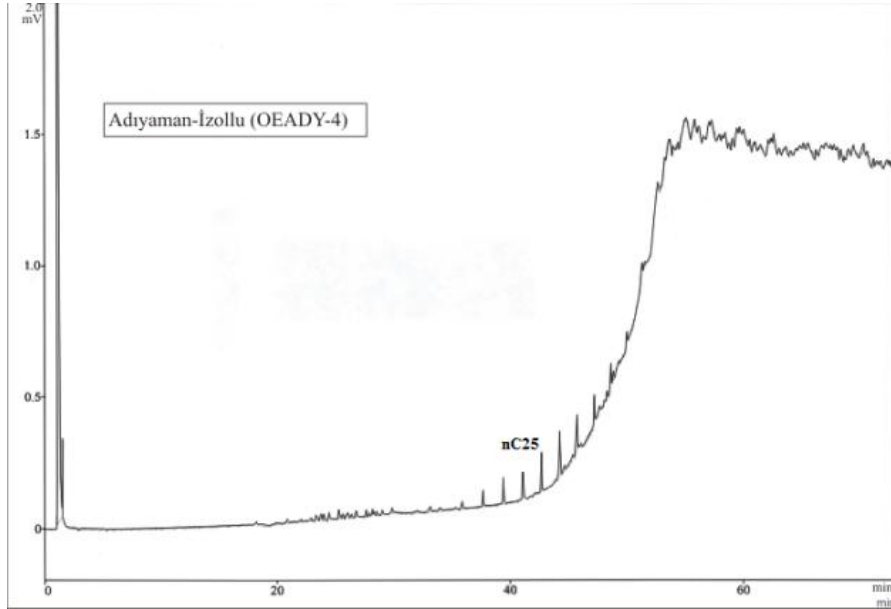
miktarı iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Adıyaman – İzollu iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 33,9 olup çizelge 4.3’de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Adıyaman – İzollu iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 613 olup çizelge 4.4’de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleri tanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Adıyaman – İzollu iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 432 olup çizelge 4.2’de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.4.3. GC Analizleri

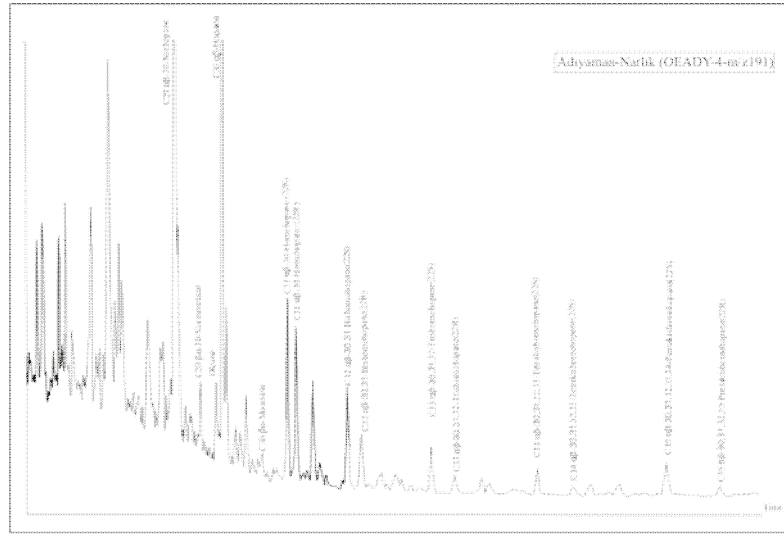


Şekil 5.19. Adıyaman – İzollu GC kromatogramı

Adıyaman – İzollu iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik

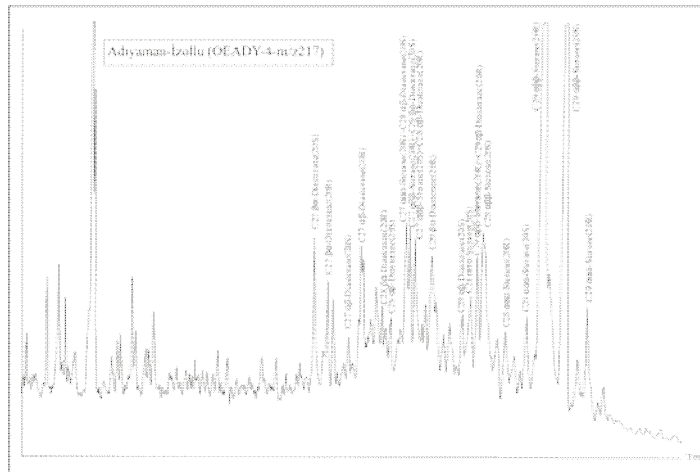
dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığında ve hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.4.4. GC-MS Analizleri



Şekil 5.20. Adıyaman – İzollu m/z 191 GC-MS kromatogramı

Adıyaman – İzollu iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).



Şekil 5.21. Adıyaman – İzollu m/z 217 GC-MS kromatogramı

C₃₀ – C₃₅ hopanlar belirgin olup, C₂₇-C₂₈-C₂₉ steranlar mevcuttur. C₂₉ steranlar baskın olup, 22 numara ile gösterilen Oleanane piki C₃₀ hopana göre baskın ve mevcuttur. C₂₉ piki baskın olduğundan karasal ortamdan türediğini ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.5. Adıyaman – Alişar Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.5.1. TOC Analizi

Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 2,7 olup çizelge 4.3’de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.5.2. ROCK-EVAL Analizi

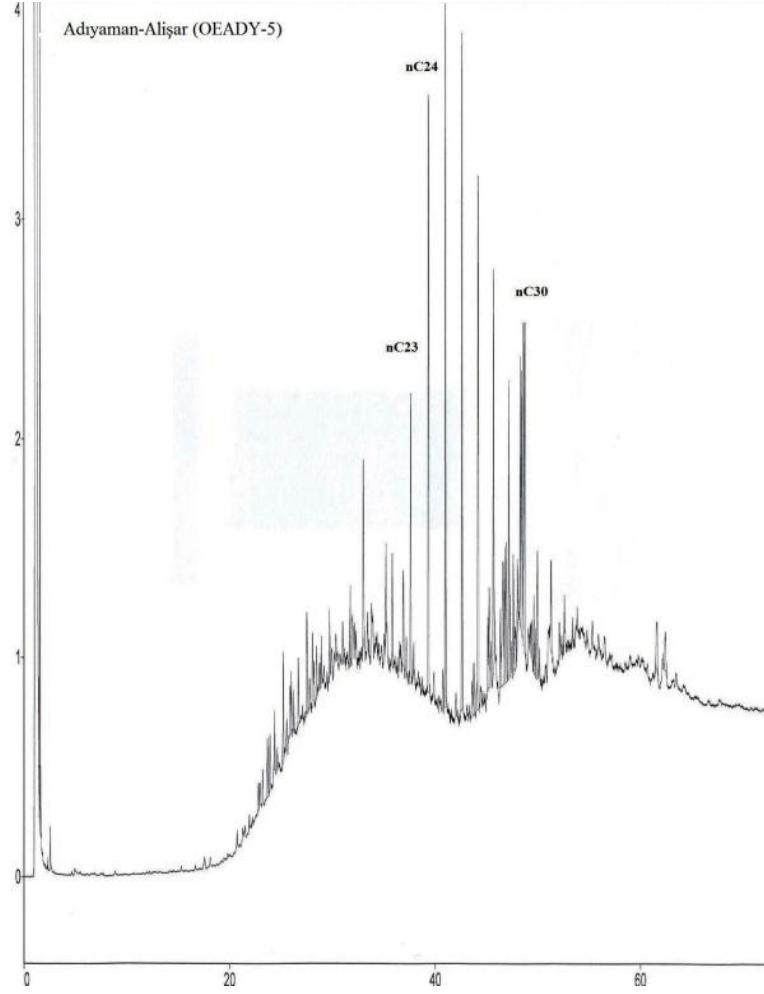
Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 7,1 olup çizelge 4.3’de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 16,1 olup çizelge 4.3’de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 602 olup çizelge 4.4’de > 300 Aralığında yer alıp Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 430 olup çizelge 4.2’de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

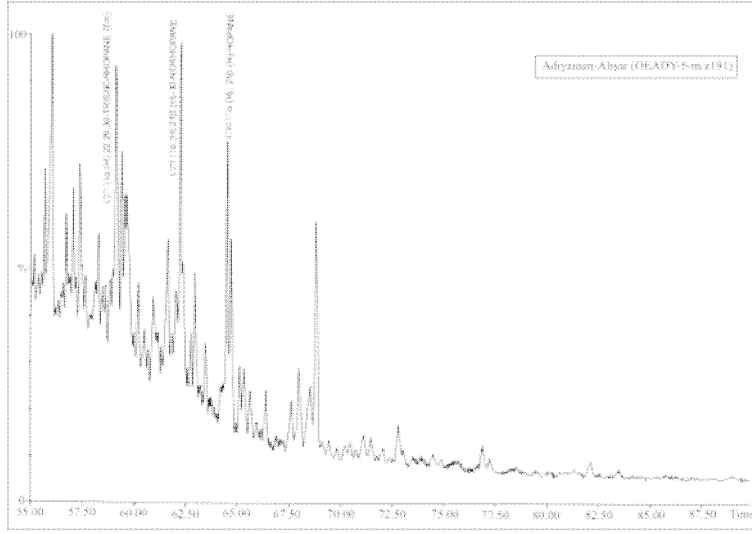
5.5.3. GC Analizleri



Şekil 5.22. Adıyaman – Alişar GC kromatogramı

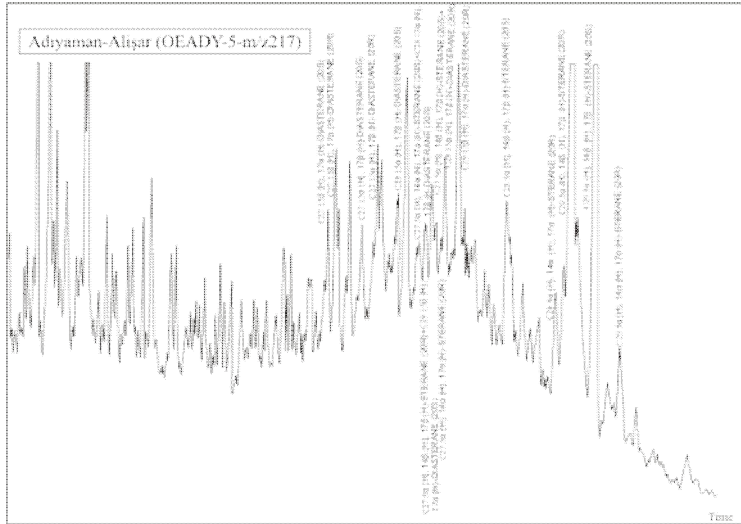
Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C23 – n-C32 aralığında ve hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C23 – n-C32 aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.5.4. GC-MS Analizleri



Şekil 5.23. Adıyaman – Alişar m/z 191 GC-MS kromotogramı

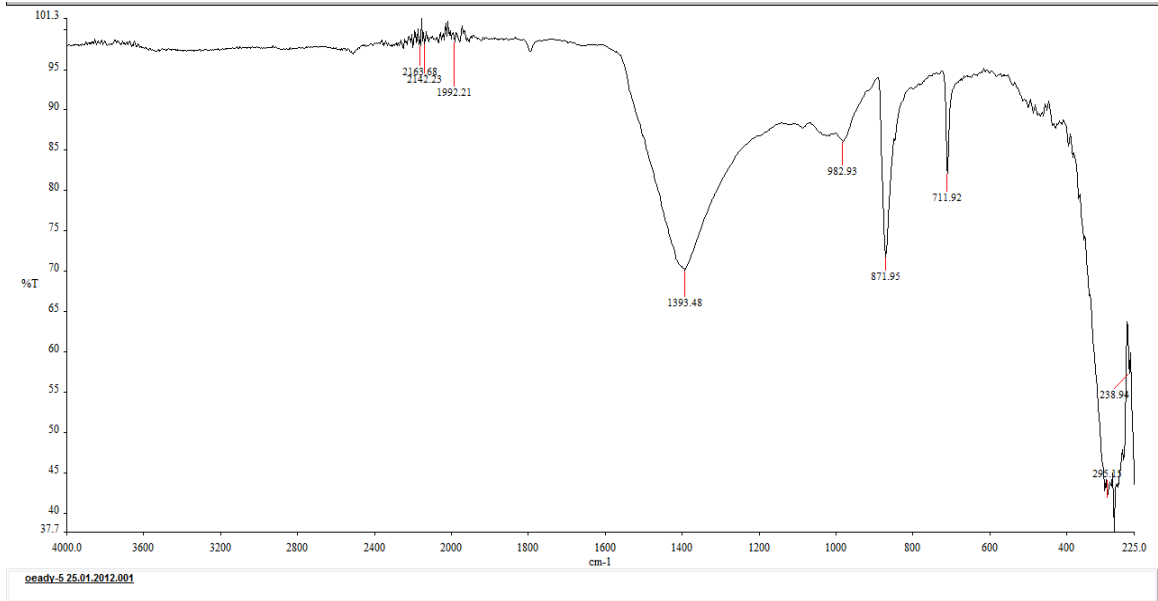
Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).



Şekil 5.24. Adıyaman – Alişar m/z 217 GC-MS kromotogramı

$C_{30} - C_{35}$ hopanlar belirgin olup, $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ steranlar mevcuttur. C_{29} steranlar baskın olup, 22 numara ile gösterilen Oleanane piki C_{30} hopana göre baskın ve mevcuttur. C_{29} piki baskın olduğundan karasal ortamdan türediğini ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

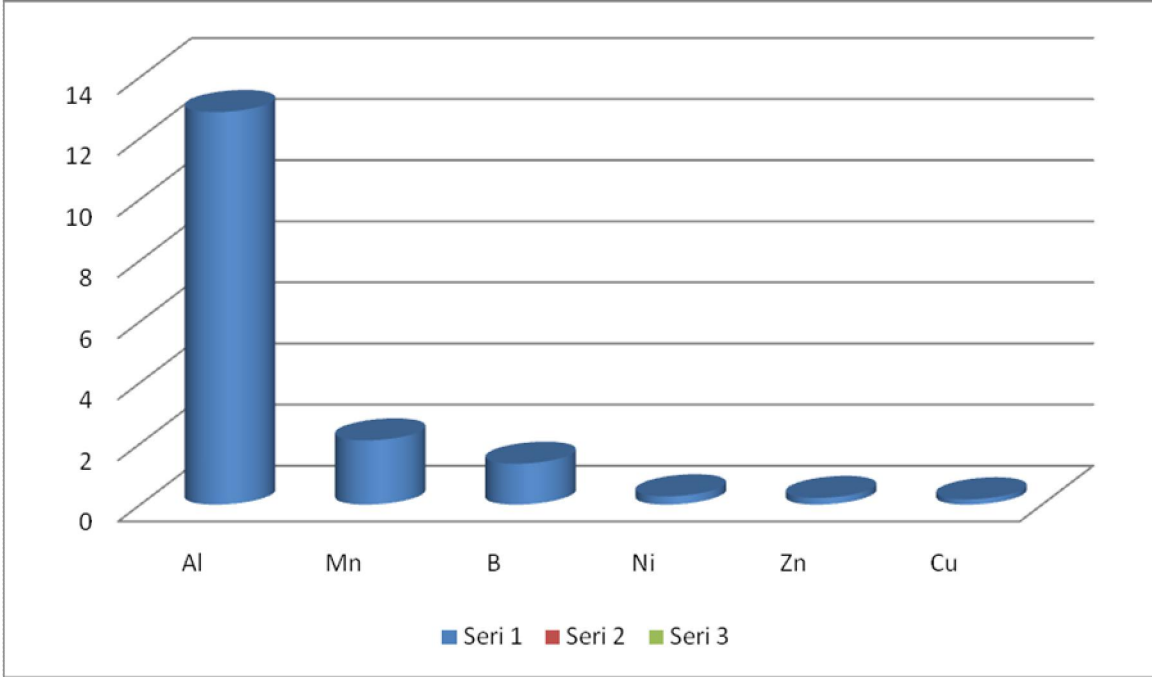
5.5.5. İnfrared Spektroskopisi



Şekil 5.25. Adıyaman – Alişar İnfrared Spektroskopisi

Adıyaman (Alişar) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirletici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 711.92 cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782 \text{ cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 982.93 cm^{-1} , 871.95 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1393.48 cm^{-1} – CH_3 metil grupları (1375 cm^{-1} etrafında $-\text{CH}_3$ metil grupları) 2163.68 cm^{-1} , 2142.23 , 1992.21 C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur ($2000-2960 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011 Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.5.6. ICP-OES Analizi

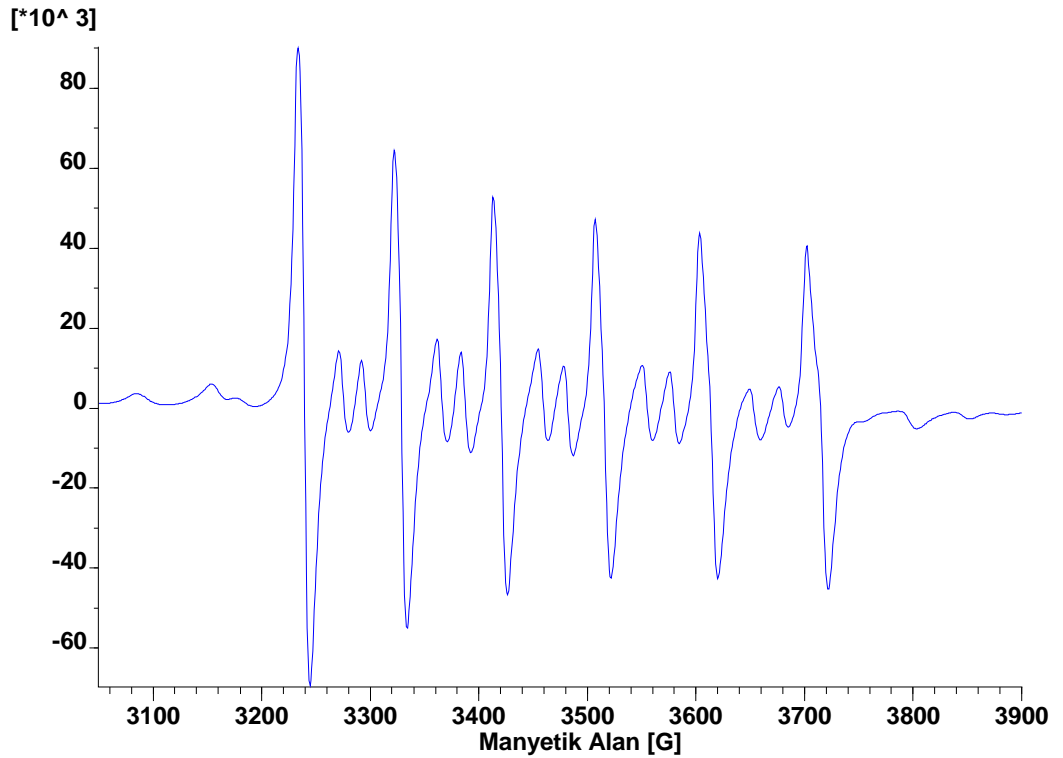


Şekil 5.26. Adıyaman Alişar iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 9015 ppm değeri bulunmuş olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.172 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0,0005 – 0,05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1,5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 12.85 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.217 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0,3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5,8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 2.101 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B

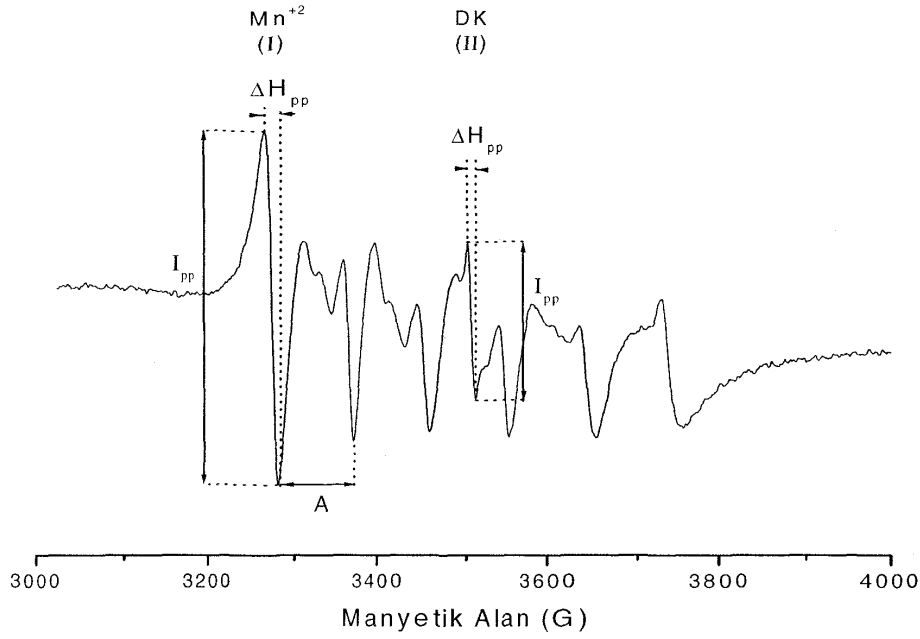
metali için 1.337 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.271 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.5.7. ESR Analizi



Şekil 5.27. Adıyaman ili Alişar sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu

Adıyaman – Alişar iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Mn metalinin 1.337 ppm olduğu bulunmuştur. (Çizelge 4.12.).



Şekil 5.28. Örnek ESR Spektroskopisi

Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil 5.23. 'deki ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn²⁺ altılı rezonans geçişleri ile ortası $g = 2,0020$ olup $g = 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.6. Adıyaman – İçmeler Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.6.1. TOC Analizi

Adıyaman – İçmeler iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 1,5 olup çizelge 4.3'de 1-2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.6.2. ROCK-EVAL Analizi

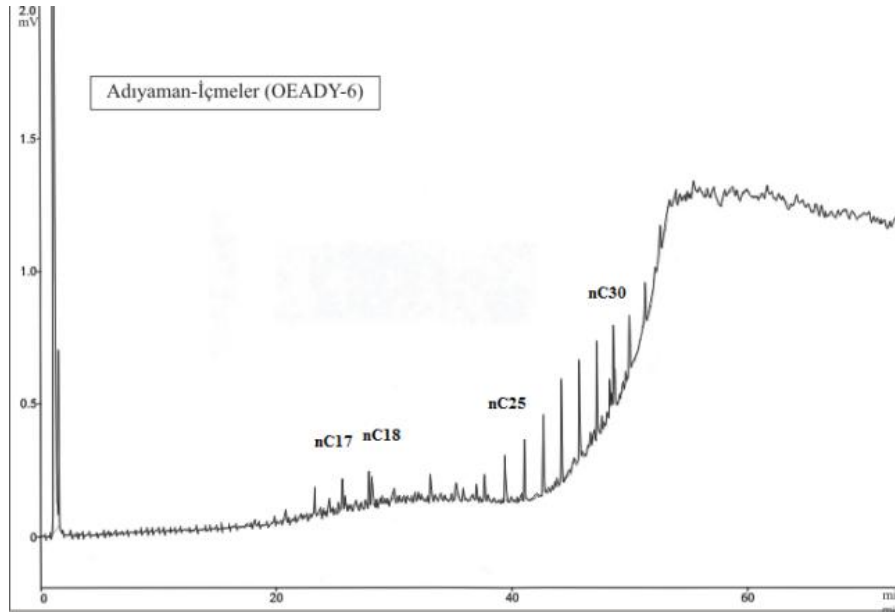
Adıyaman – İçmeler iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 0,7 olup çizelge 4.3'de 0,5-1 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı ortadır (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Adıyaman – İçmeler iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 7,6 olup çizelge 4.3’de 5-10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Adıyaman – İçmeler iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 532 olup çizelge 4.4’de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleri tanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Adıyaman – İçmeler iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 425 olup çizelge 4.2’de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.6.3. GC Analizleri

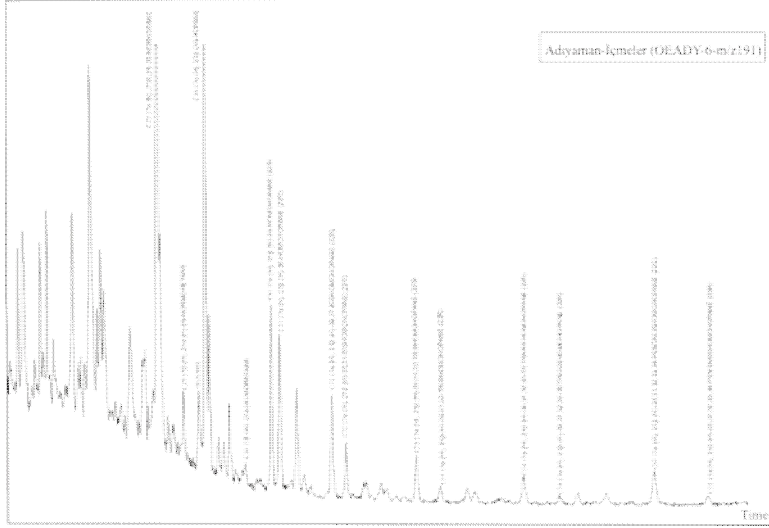


Şekil 5.29. Adıyaman – İçmeler GC kromotogramı

Adıyaman – İçmeler iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı < 1, n-alkan dağılımı n-C₂₃–

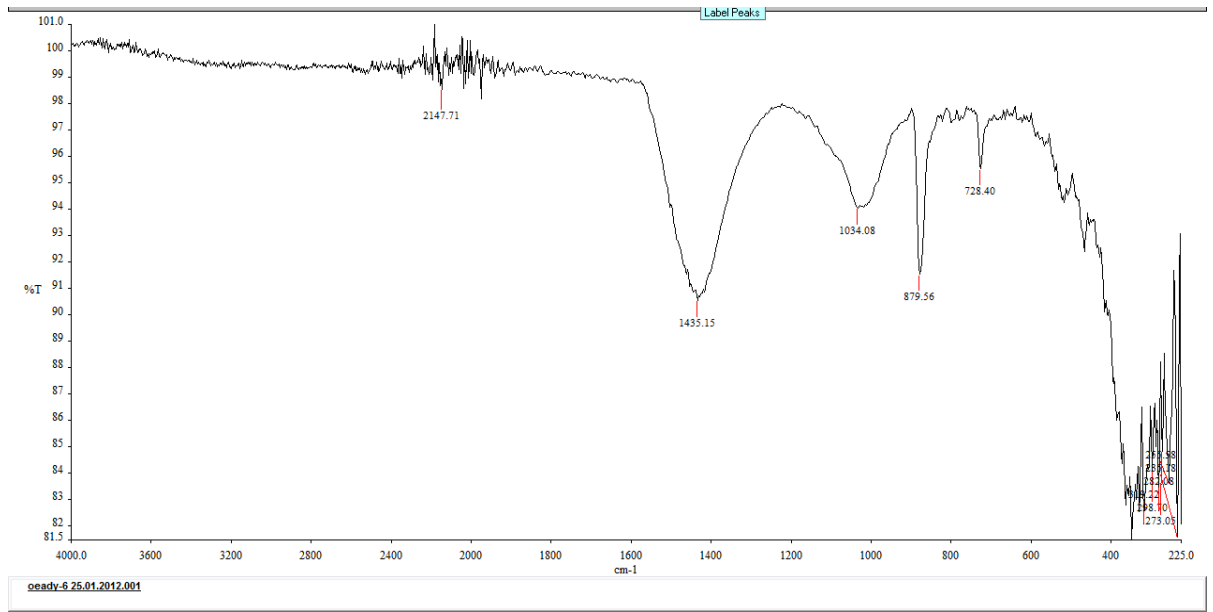
n-C₃₂ aralığında ve hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Pr / Ph < 1 ise indirgen bir ortamda bulunmaktadır. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.6.4. GC-MS Analizleri



C_{30} – C_{35} hopenlar belirgin olup, C_{27} - C_{28} - C_{29} steranlar mevcuttur. C_{27} steranlar baskın olup, 22 numara ile gösterilen Oleanane piki yoktur. C_{27} piki baskın olduğundan denizel ortamdan türediğini ifade eder. C_{30} hopenlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.6.5. İnfrared Spektroskopisi

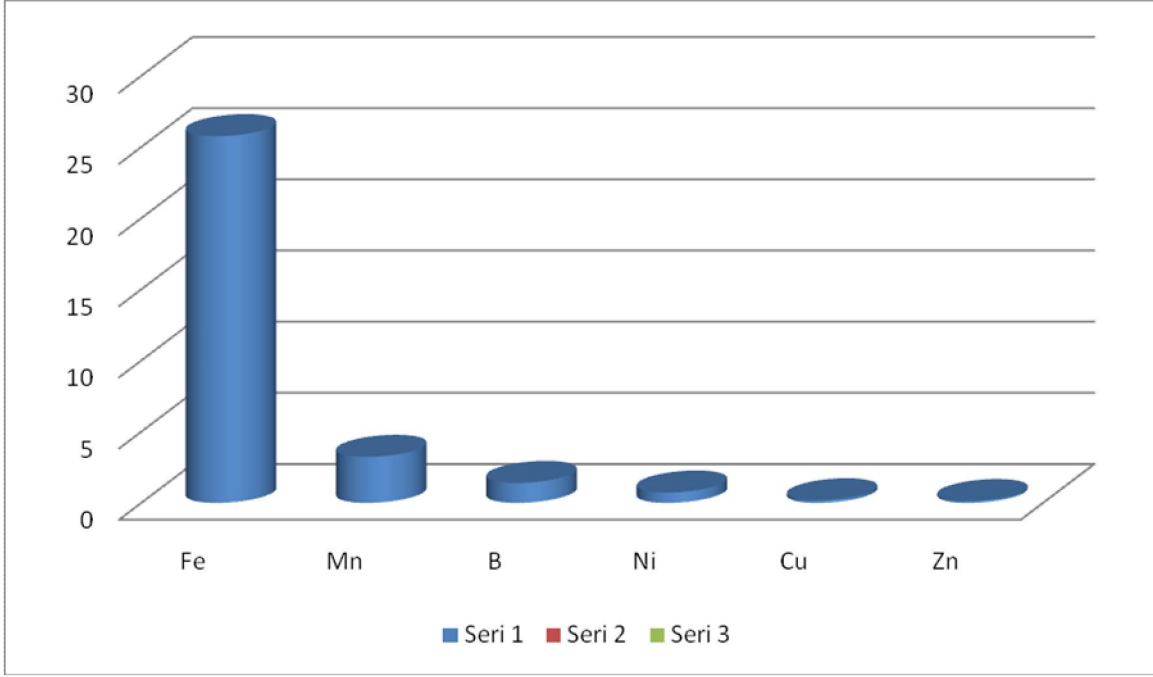


Şekil 5.32. Adıyaman – İçmeler İnfrared Spektroskopisi

Adıyaman (İçmeler) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 728.40 cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782 \text{ cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 1034.08 cm^{-1} , 879.56 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1435.15 cm^{-1} – CH_2 metilen grupları (1450 cm^{-1} etrafında – CH_2 metilen grupları) 2147.71 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur ($2000-2960 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998,

Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.6.6. ICP-OES Analizi



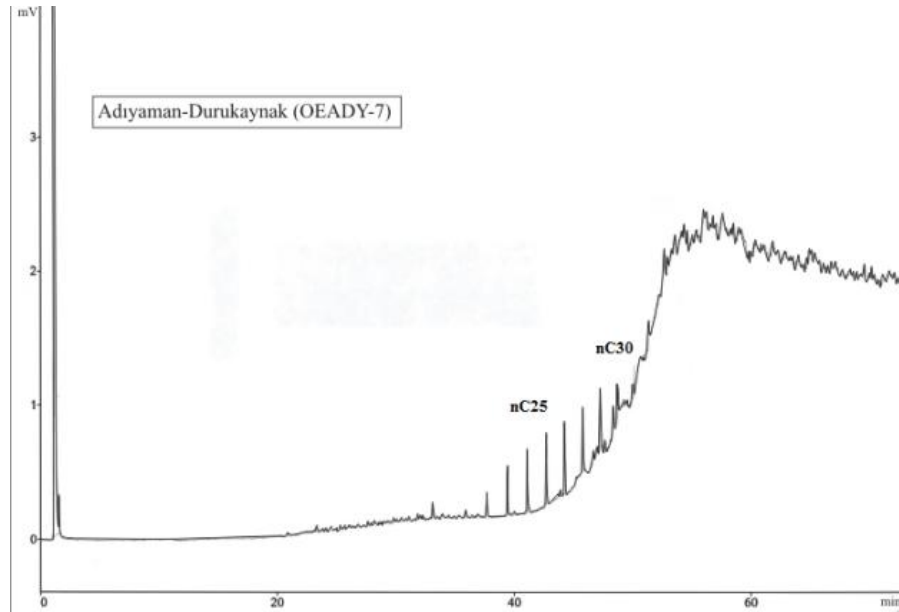
Şekil 5.33. Adıyaman İçmeler iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Adıyaman – İçmeler iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 44380 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.180 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0,0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1,5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 25.76 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.126 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0,3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5,8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 3.231

ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı $0.005 - 0,3$, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.399 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı $0.005 - 0,4$, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı $22-1200$ ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.723 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı $0,0005 - 0.05$, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı $3.1-1600$ ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.7. Adıyaman – Durukaynak Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.7.1. GC Analizleri

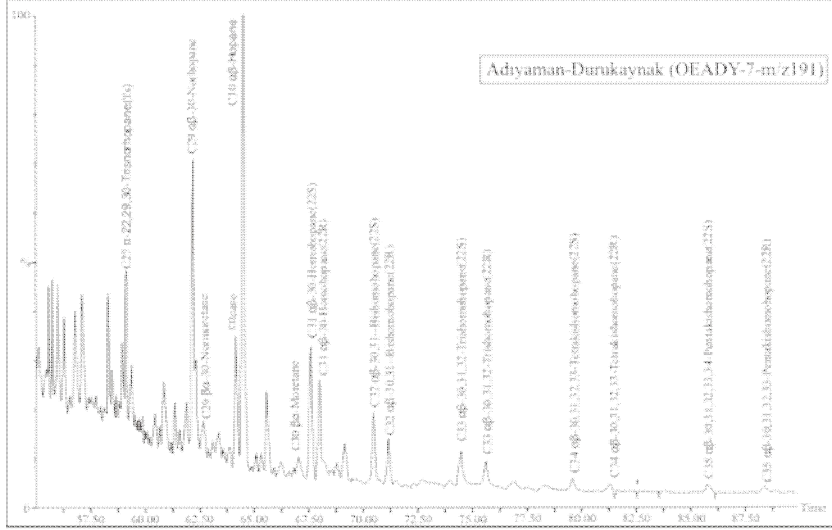


Şekil 5.34. Adıyaman – Durukaynak GC kromotogramı

Adıyaman – Durukaynak iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan

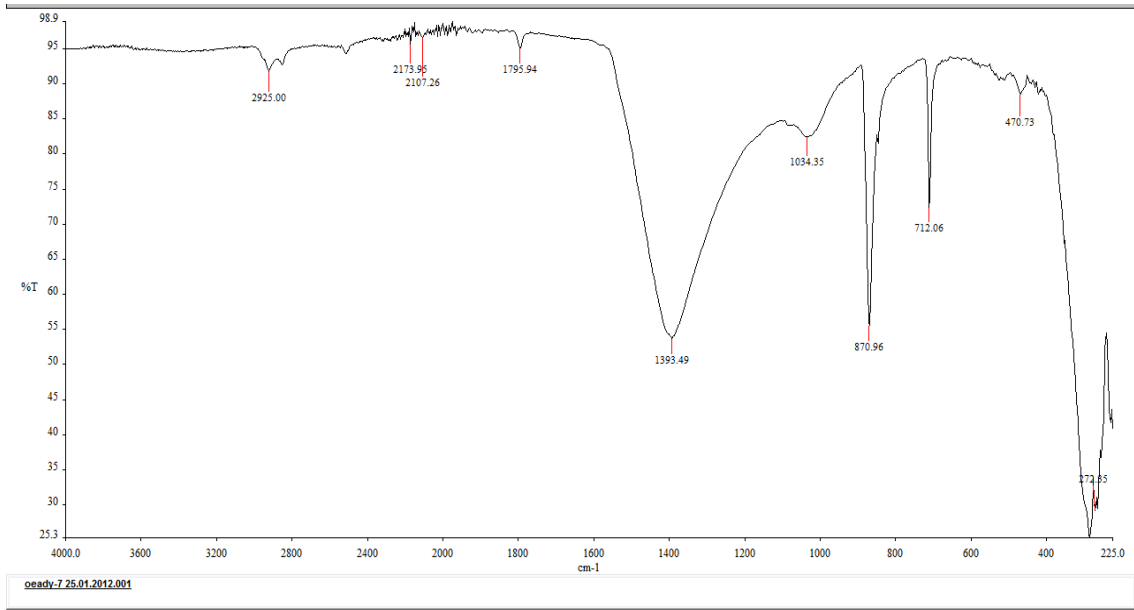
dağılımı n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığında ve hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.7.2. GC-MS Analizleri



C_{30} – C_{35} hopanlar belirgin olup, C_{27} - C_{28} - C_{29} steranlar mevcuttur. C_{27} steranlar baskın olup, 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcuttur. C_{27} piki baskın olduğundan denizel ortamdan türediğini ifade eder. C_{30} hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.7.3. İnfrared Spektroskopisi

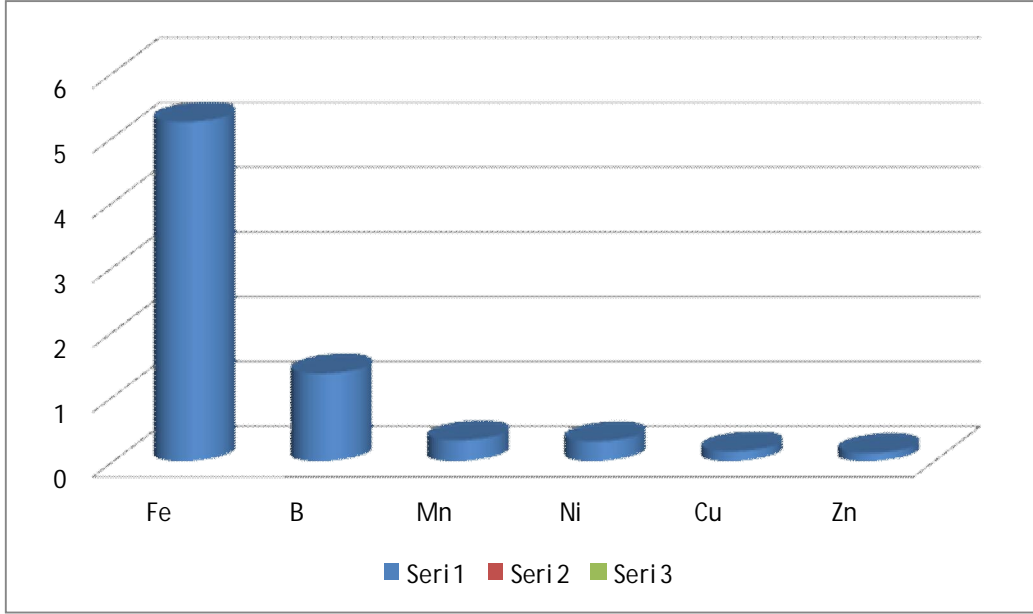


Şekil 5.37. Adıyaman – Durukaynak İnfrared Spektroskopisi

Adıyaman (Durukaynak) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 712.06 cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782 \text{ cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 1034.35 cm^{-1} , 870.96 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1393.49 cm^{-1} – CH_3 metil grupları (1375 cm^{-1} etrafında – CH_3 metil grupları) 2925.00 cm^{-1} $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları ($2800- 2960 \text{ cm}^{-1}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları) 2173.95 cm^{-1} , 2107.26 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur ($2000- 2960 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde,

1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.7.4. ICP-OES Analizi

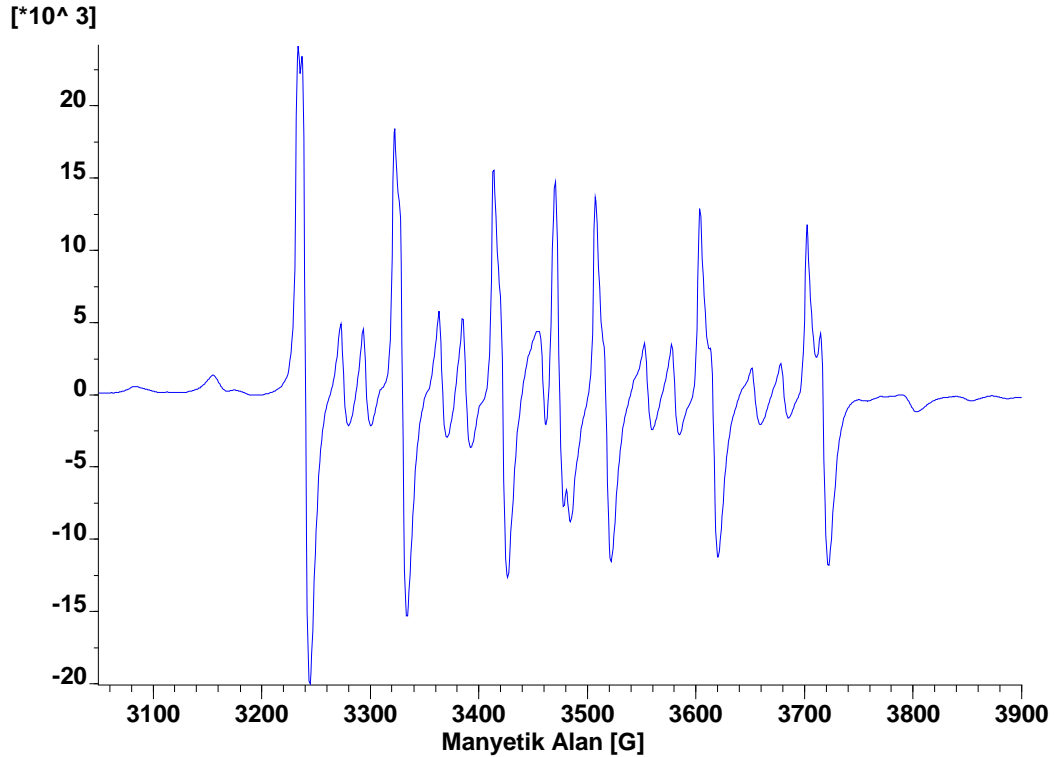


Şekil 5.38. Adıyaman Durukaynak iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Adıyaman – Durukaynak iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 1149 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.165 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0,0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1,5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 5.251 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.139 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0,3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5,8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.335 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan

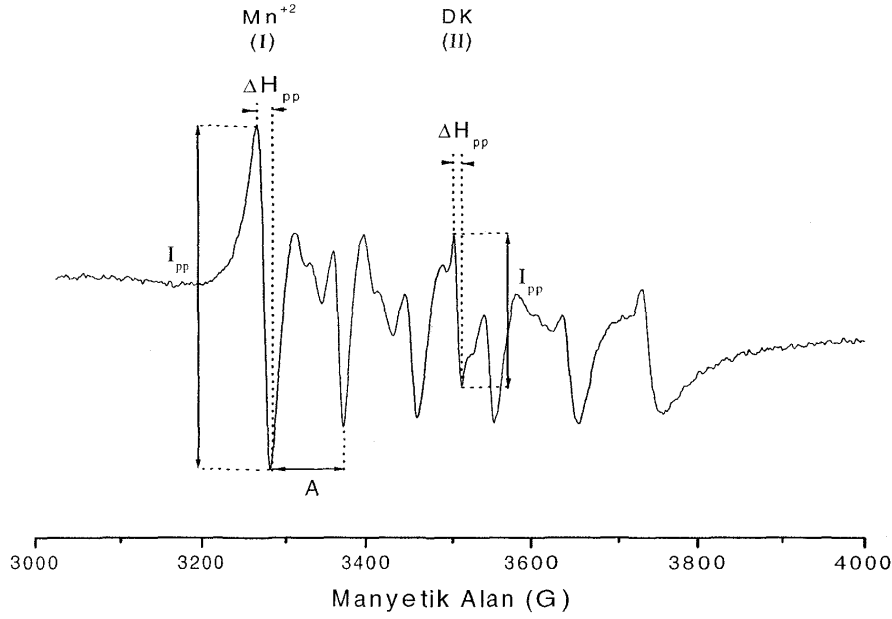
Mn değer Aralığı 0.005 – 0,3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.367 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0,4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.319 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0,0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.7.5. ESR Analizi



Şekil 5.39. Adıyaman ili Durukaynak sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu

Adıyaman – Durukaynak iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Mn metalinin 1.367 ppm olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.12.).



Şekil 5.40. Örnek ESR Spektrumu

Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g = 2,0024$ olup $g = 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.8. Batman – Boğazköy Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.8.1. TOC Analizi

Batman - Boğazköy iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 3.12 olup çizelge 4.3'de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.8.2. ROCK-EVAL Analizi

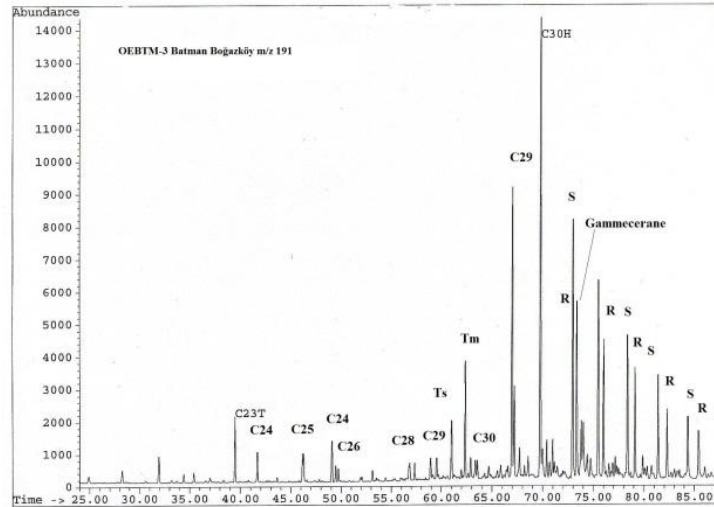
Batman - Boğazköy iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 4.79 olup çizelge 4.3'de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Batman - Boğazköy iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 15.13 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3.,Peters ve Cassa, 1994).

Batman - Boğazköy iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 484 olup çizelge 4.4.'de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleri tanımlar.) (Çizelge 4.4, Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

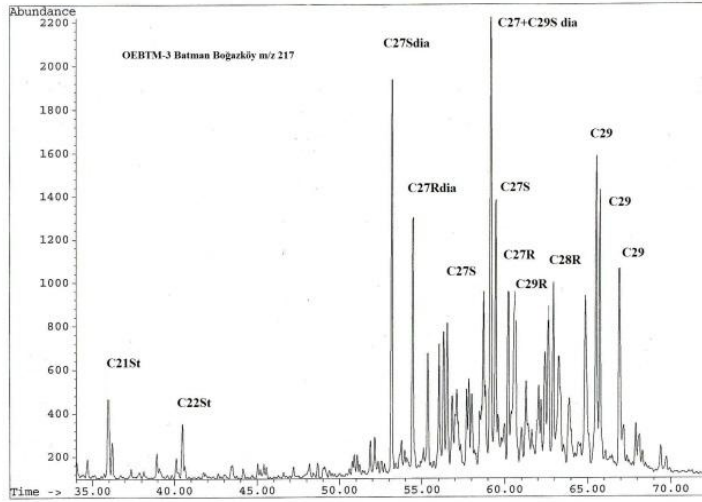
Batman - Boğazköy iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 427 olup çizelge 4.2'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.8.3. GC-MS Analizleri



Şekil 5.41. Batman - Boğazköy m/z 191 GC-MS kromotogramı

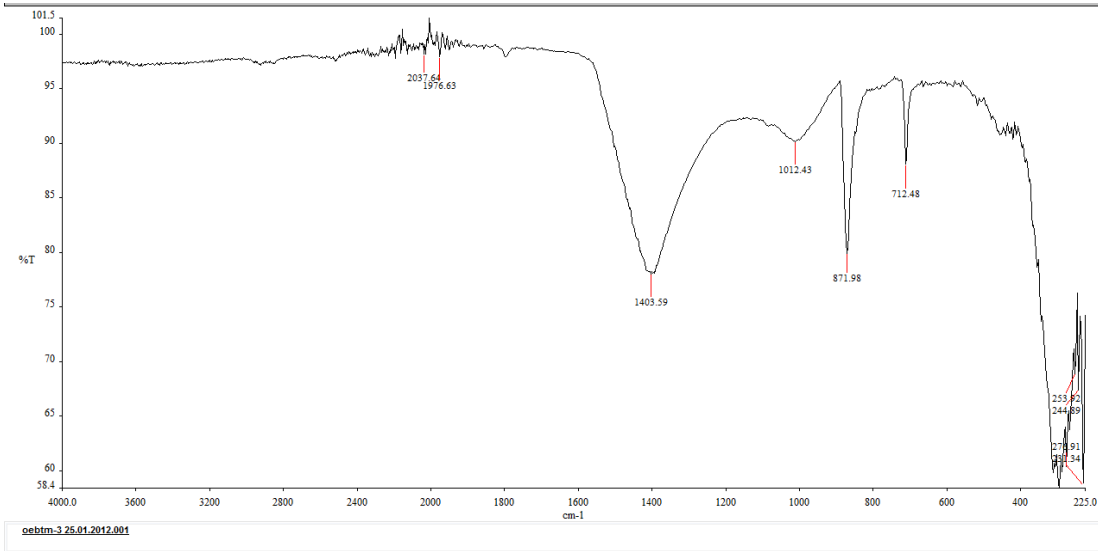
Batman - Boğazköy iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).



Şekil 5.42. Batman – Boğazköy m/z 217 GC-MS kromotogramı

C_{30} – C_{35} hopanlar belirgin olup, C_{27} - C_{28} - C_{29} steranlar mevcuttur. C_{29} steranlar baskın olup, 22 numara ile gösterilen Oleanane piki C_{30} hopana göre baskın ve mevcuttur. C_{29} piki baskın olduğundan karasal ortamdan türediğini ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.8.4. İnfrared spektroskopisi

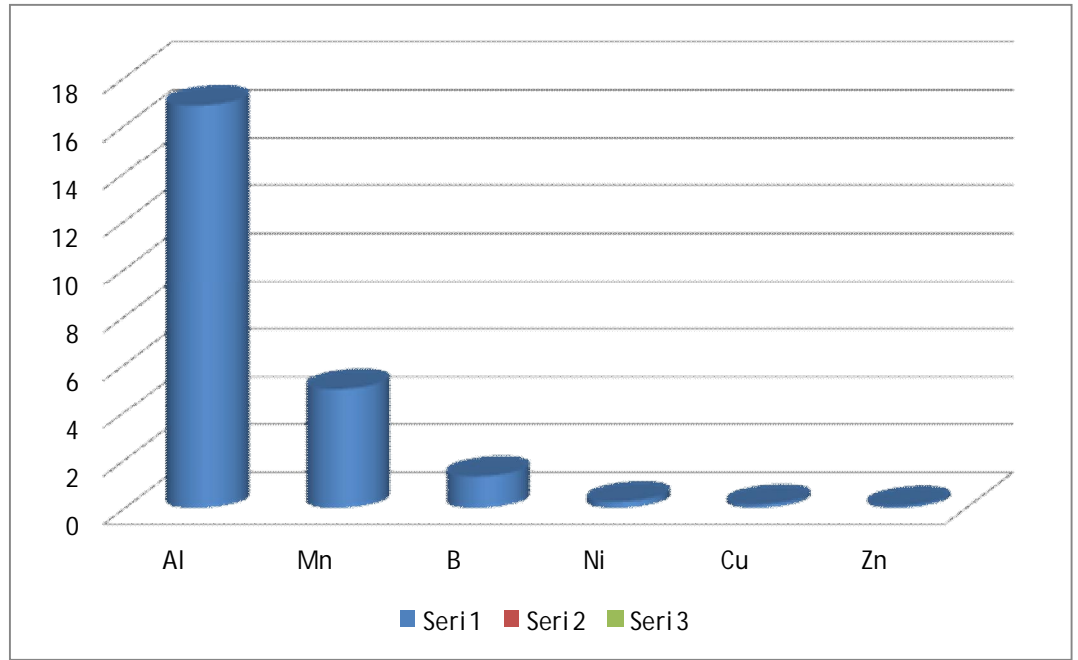


Şekil 5.43. Batman - Boğazköy İnfrared Spektroskopisi

Batman (Boğazköy) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek

İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 712.48 cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782 \text{ cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 1012.43 cm^{-1} , 871.98 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1403.59 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ metilen grupları (1450 cm^{-1} etrafında $-\text{CH}_2$ metilen grupları) 2037.64 cm^{-1} , 1976.63 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur ($2000-2960 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011 Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.8.5. ICP-OES Analizi

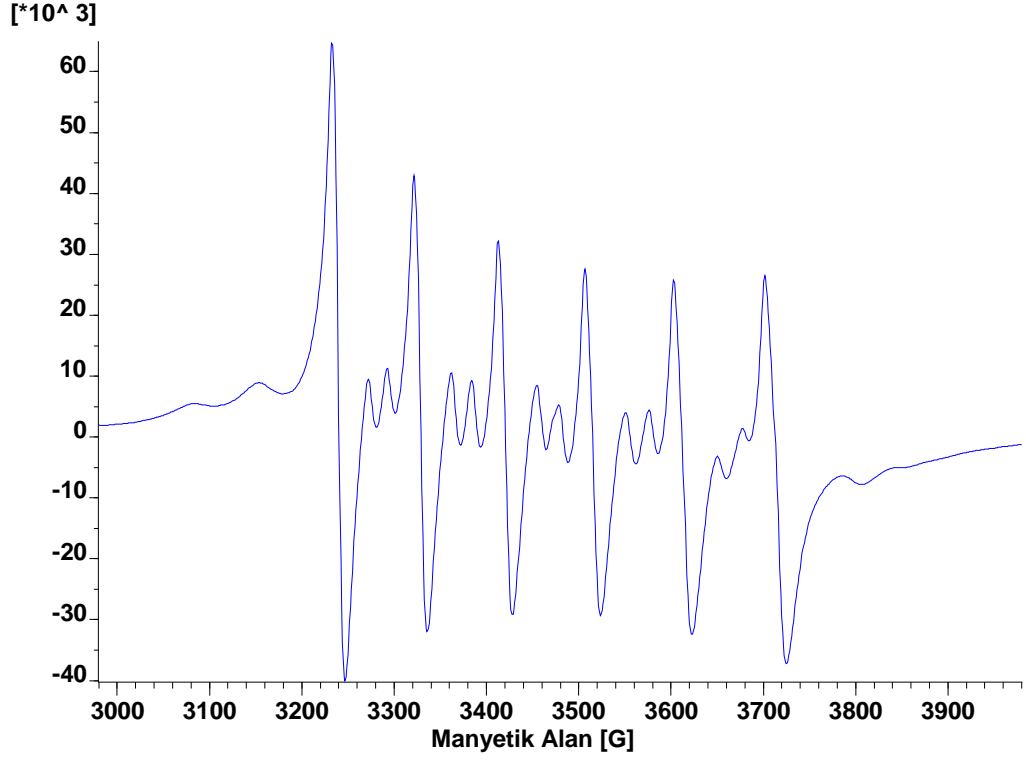


Şekil 5.44. Batman Boğazköy iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Batman – Boğazköy iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 12950 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer $> 103 \text{ ppm}$, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 23800 \text{ ppm}$ bulunmuştur.

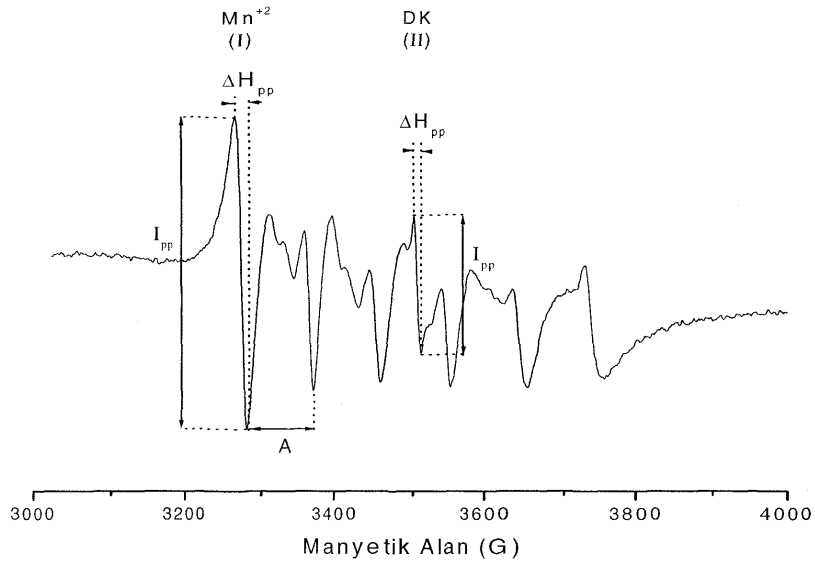
Cu metali için 0.178 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 16.87 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.109 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.513 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.351 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.302 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.8.6.ESR Analizi



Şekil 5.45. Batman ili Boğazköy sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu

Batman – Boğazköy iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Mn metalinin 5.013 ppm olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.12).



Şekil 5.46. Örnek ESR Spektrumu

Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g = 2,0024$ olup $g = 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.9. Batman – Gercüş Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.9.1. TOC Analizi

Batman - Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 9.02 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.9.2. ROCK-EVAL Analizi

Batman - Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 14.01 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir. (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3.,Tissot ve Welte1978).

Batman - Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 83,9 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge Peters ve Cassa, 1994).

Batman - Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 930 olup çizelge 4.4.'de > 300 Aralığında yer alıp Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar). (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994,Peters, 1986).

Batman - Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 429 olup çizelge 4.2.'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.9.3. İnce Tabaka Kromatografi Analiz

Petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak elde etmemizi sağlayan bir analiz tekniğidir. Asfalttan arındırılmış olan Batman – Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğinde sızıntının üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin'ler yüzde olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen değerler Asfaltın % 45.6, doymuş hidrokarbon %1.11, aromatik hidrokarbon %43.24, polar %10.0'dır. Sızıntı örneği büyük oranda asfaltından oluşmuştur. (Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

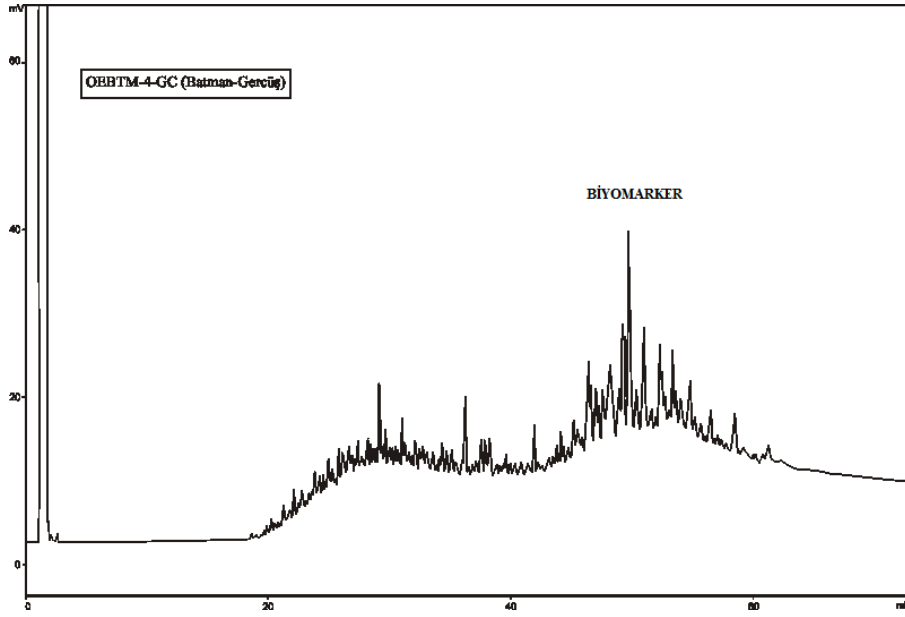
5.9.4. Özütleme Analizi

Özütleme analizini TOC değeri %1-2'den büyük çıkan örnekler üzerinde uygulayarak toplam özüt miktarı gram ve ppm olarak elde edilmiştir. Çünkü bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir. Batman – Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için bulunan değerler toplam özüt miktarı 157006 ppm, toplam özüt miktarı 0.837 g'dır. Böylece doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobilenen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmıştır.(Tissot ve Welte 1978).

5.9.5. Kolon Kromatografi Analizi

Batman – Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktarları tayin edilmiştir. Doymuş hidrokarbon miktarı 0.005 g, aromatik hidrokarbon miktarı 0.063 g bulunmuştur. Aromatik hidrokarbon grupları baskındır. Örnek GC-MS'e hazırlanmıştır. (Gülbay, 2004).

5.9.6. GC Analizleri



Şekil 5.47. Batman – Gercüş GC kromotogramı

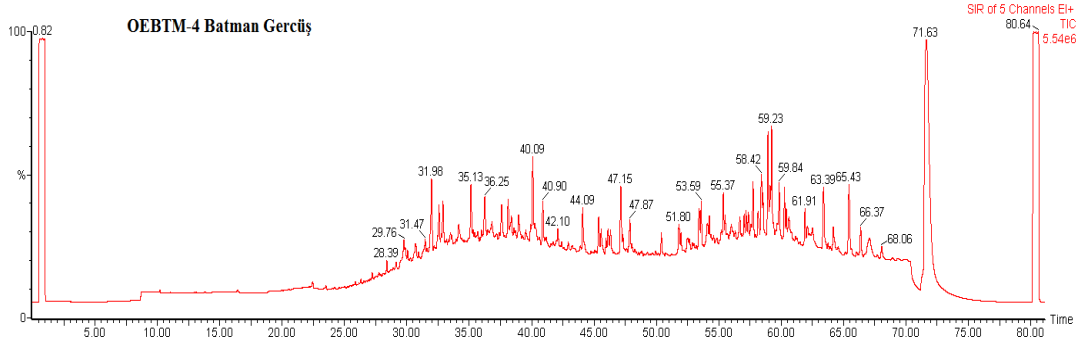
Batman - Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C15 – n-C32 aralığında biyo-bozunmuştur. Biyomarkerlar belirgindir. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır (Hunt, 1979).

5.9.7. GC-MS Analizleri

Batman - Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).

C₃₀ – C₃₅ hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut. Diasteranlar normal steranlara göre daha baskın. C₂₇-C₂₈-C₂₉ normal steranlarda C₂₈ steranlar baskın. C₂₈ piki baskın olduğundan görsel ortamdan türediğini ifade eder. C₃₀ hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

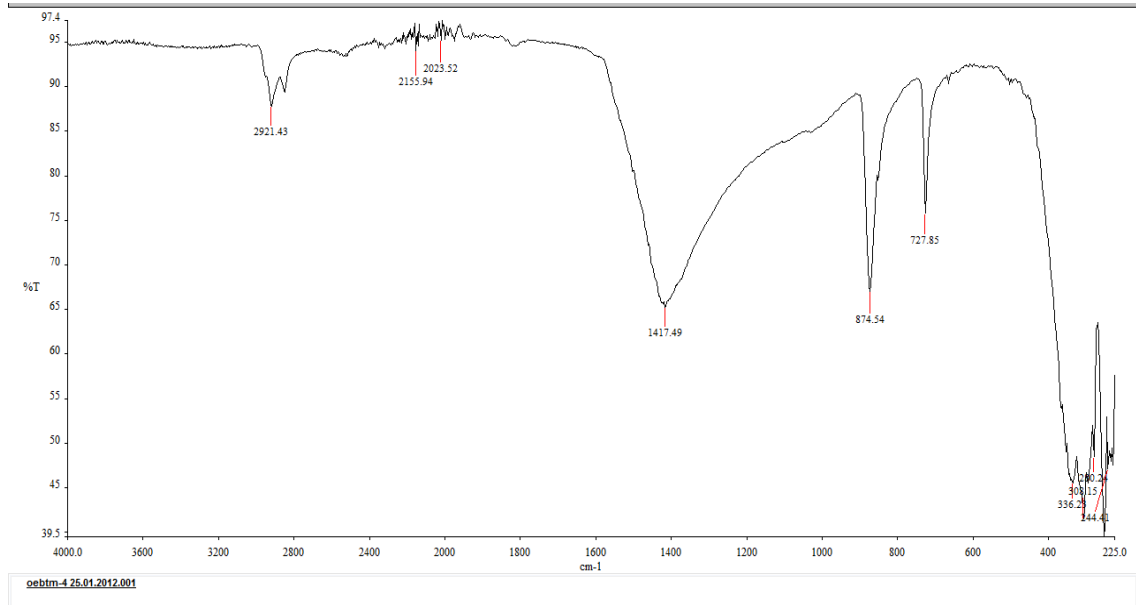
5.9.8. Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Analizi



Şekil 5.48. Batman - Gercüş Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Kromatogramı

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Batman Gercüşörneğine ait GC-IRMS kromatogramı C^{13} değer Aralığı (-) 31.97 - (-) 24.31 olup ortalama -28.90'dır. 18O değer Aralığı (-) 30.94 - (-) 18.96 olup ortalama -15.00'dır. (Kalcon ve Sachsenhofer, 1999, Gruber ve Sachsenhofer, 1991, Bechtel ve diğ., 2002, 2003, 2004, 2008).

5.9.9. İnfrared spektroskopisi

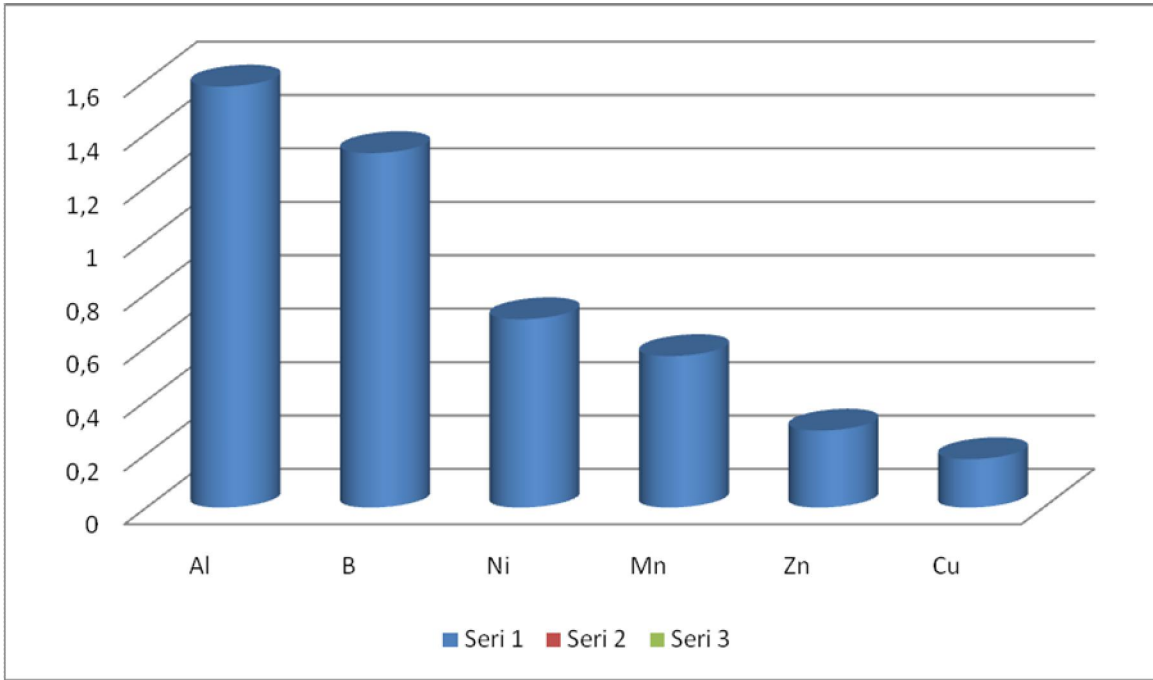


Şekil 5.49. Batman - Gercüş İnfrared Spektroskopisi

Batman (Gercüş) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared

spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 727.85 cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782 \text{ cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 874.54 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1417.49 cm^{-1} – CH_2 metilen grupları (1450 cm^{-1} etrafında $-\text{CH}_2$ metilen grupları) 2921.43 cm^{-1} $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları ($2800- 2960 \text{ cm}^{-1}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları) 2155.94 cm^{-1} , 2023.52 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları (buunmuştur ($2000-2960 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.9.10. ICP-OES Analizi



Şekil 5.50. Batman Gercüş iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Batman – Gercüş iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 1420 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer $> 103 \text{ ppm}$, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 23800 \text{ ppm}$, Cu metali için 0.181 ppm olup, doğada su için kirliliğine

neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 1.576 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.288 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.567 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.327 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.705 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.10. Batman – Tala Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.10.1. İnce Tabaka Kromatografi Analiz

Petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak elde etmemizi sağlayan bir analiz tekniğidir. Asfalttan arındırılmış olan Batman – Tala iline ait hidrokarbon sızıntı örneğinde sızıntının üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin’ler yüzde olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen değerler Asfalt % 87.5, doymuş hidrokarbon %2.15, aromatik hidrokarbon %0.72, polar %9.62’dir. Sızıntı örneği büyük oranda asfaltenden oluşmuştur. (Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

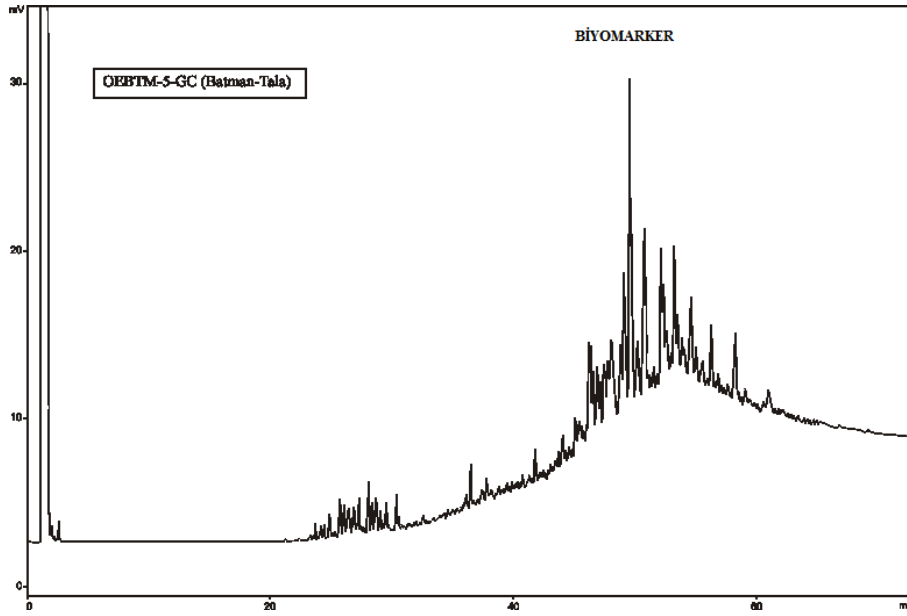
5.10.2. Özütleme Analizi

Özütleme analizini TOC değeri %1-2'den büyük çıkan örnekler üzerinde uygulayarak toplam özüt miktarı gram ve ppm olarak elde edilmiştir. Çünkü bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir. Batman – Tala iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için bulunan değerler toplam özüt miktarı 43742 ppm, toplam özüt miktarı 0.324 g'dır. Böylece doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobleşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmıştır (Tissot ve Welte 1978).

5.10.3. Kolon Kromatografi Analizi

Batman – Tala iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktarları tayin edilmiştir. Doymuş hidrokarbon miktarı 0.002 g, aromatik hidrokarbon miktarı 0.005 g bulunmuştur. Aromatik hidrokarbon grupları baskındır. Örnek GC-MS'e hazırlanmıştır (Gülbay, 2004).

5.10.4. GC Analizleri



Şekil 5.51. Batman – Tala GC kromotogramı

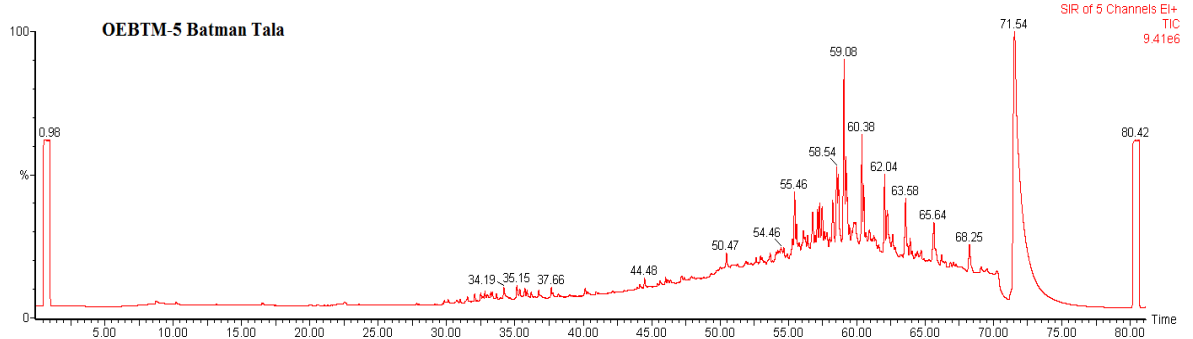
Batman - Tala iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirletici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi

yapılmıştır. İncelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C₁₅ – n-C₃₂ aralığında biyo-bozunmuştur. Biyomarkerlar belirgindir. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır (Hunt, 1979).

5.10.5. GC-MS Analizleri

Batman - Tala iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981). C₃₀ – C₃₅ hopanlar belirgin. C₂₇-C₂₈-C₂₉ normal steranlarda C₂₇ steranlar baskın. C₂₇ piki baskın olduğundan denizel ortamdan türediğini ifade eder. C₃₀ hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

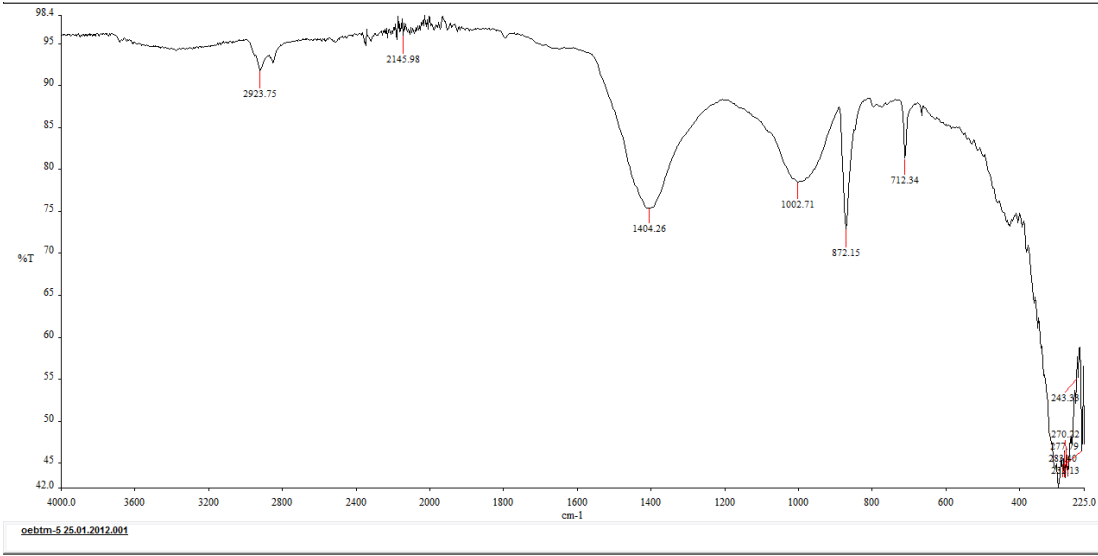
5.10.6. Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Analizi



Şekil 5.52. Batman – Tala Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Kromatogramı

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Batman Tala örneğine ait GC-IRMS kromatogramı C¹³ değer Aralığı (-) 31.97 - (-) 24.31 olup ortalama -28.90'dır. 18O değer Aralığı (-) 30.94 - (-) 18.96 olup ortalama -15.00'dır (Kalcon ve Sachsenhofer, 1999, Gruber ve Sachsenhofer, 1991, Bechtel ve diğ., 2002, 2003, 2004, 2008).

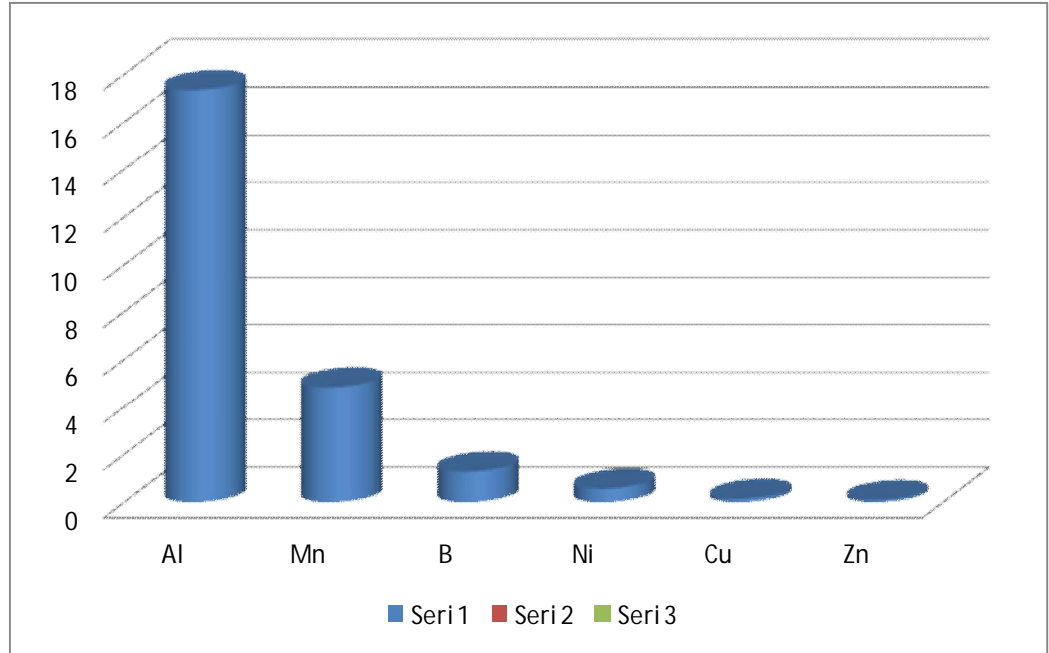
5.10.7. İnfrared Spektroskopisi



Şekil 5.53. Batman - Tala İnfrared Spektroskopisi

Batman (Tala) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 712.34 cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782 \text{ cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 1002.71 cm^{-1} , 872.15 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1404.26 cm^{-1} – CH_2 metilen grupları (1450 cm^{-1} etrafında $-\text{CH}_2$ metilen grupları) 2923.75 cm^{-1} $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları ($2800- 2960 \text{ cm}^{-1}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları) 2145.98 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur ($2000-2960 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları)(Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006,Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.10.8. ICP-OES Analizi

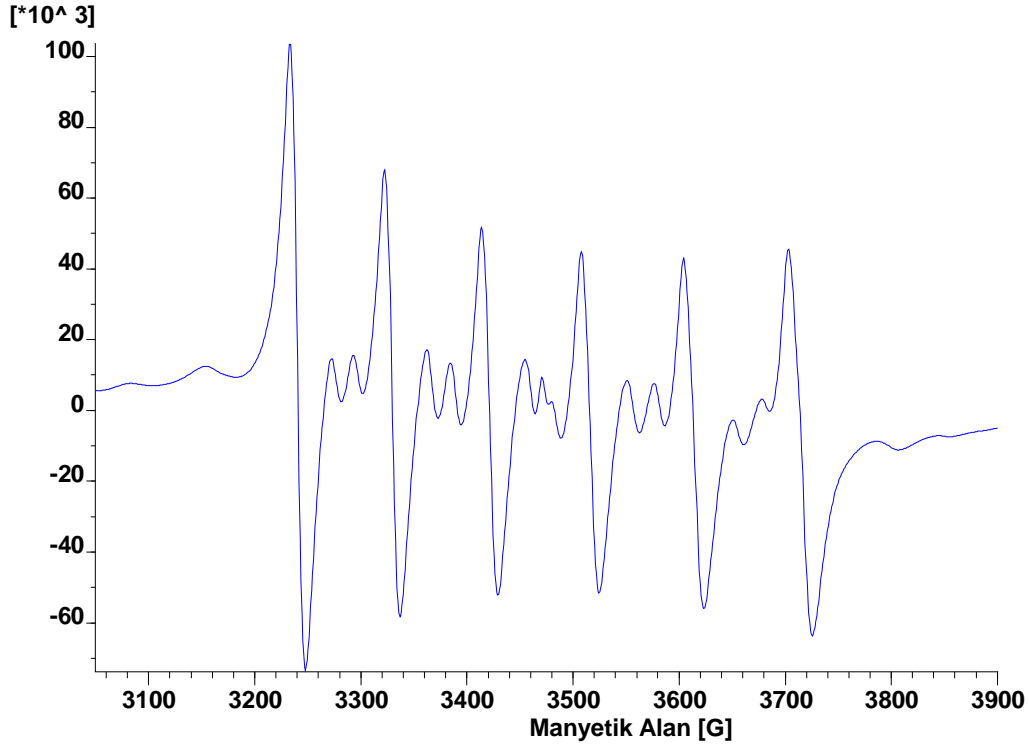


Şekil 5.54. Batman Tala iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Batman – Tala iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 18215 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.177 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 17.38 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.121 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 4.873 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B

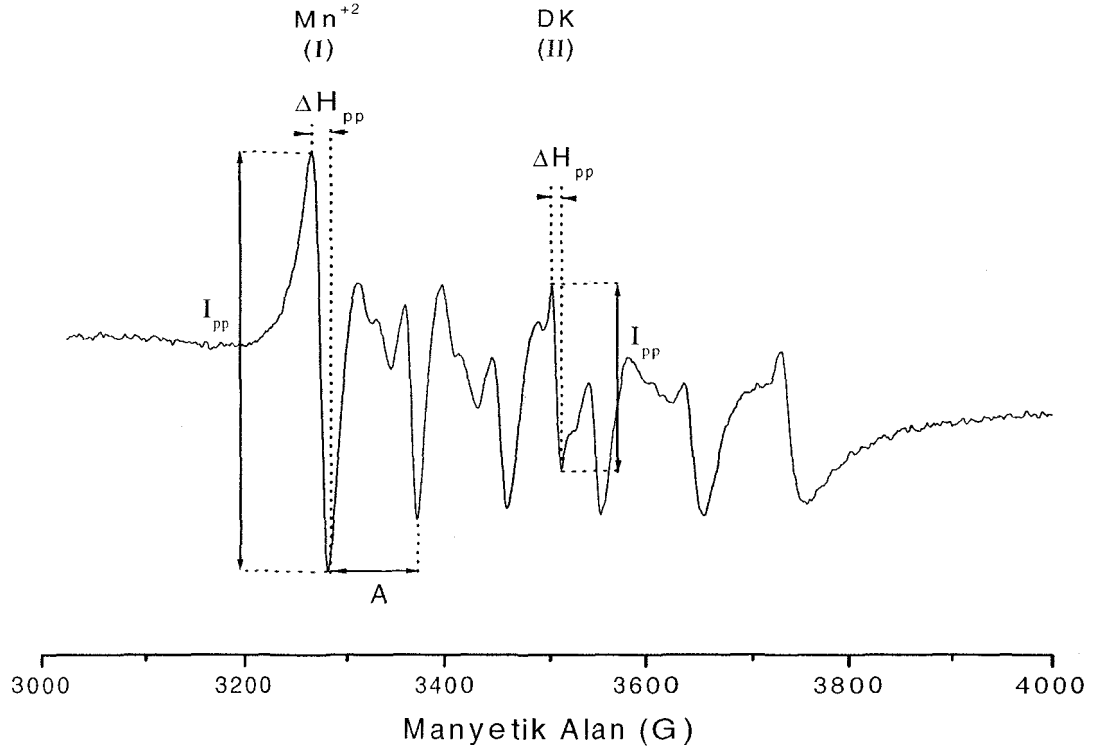
metali için 1.316 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değeri Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değeri Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.601 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değeri Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değeri Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.10.9. ESR Analizi



Şekil 5.55. Batman ili Tala sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu

Adıyaman – Narlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Mn metalinin 1.249 ppm olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.12.).



Şekil 5.56. Örnek ESR Spektrumu

Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g= 2,0020$ olup $g= 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.11. Diyarbakır – Dicle Ün. Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.11.1. İnce Tabaka Kromatografi Analiz

Petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak elde etmemizi sağlayan bir analiz tekniğidir. Asfalttan arındırılmış olan Diyarbakır – Dicle Ün. iline ait hidrokarbon sızıntı örneğinde sızıntının üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin'ler yüzde olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen değerler Asfalt % 0, doymuş hidrokarbon %3.36, aromatik hidrokarbon %22.88, polar %73.75'dir. Sızıntı örneği büyük oranda polar maddelerden oluşmuştur. (Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

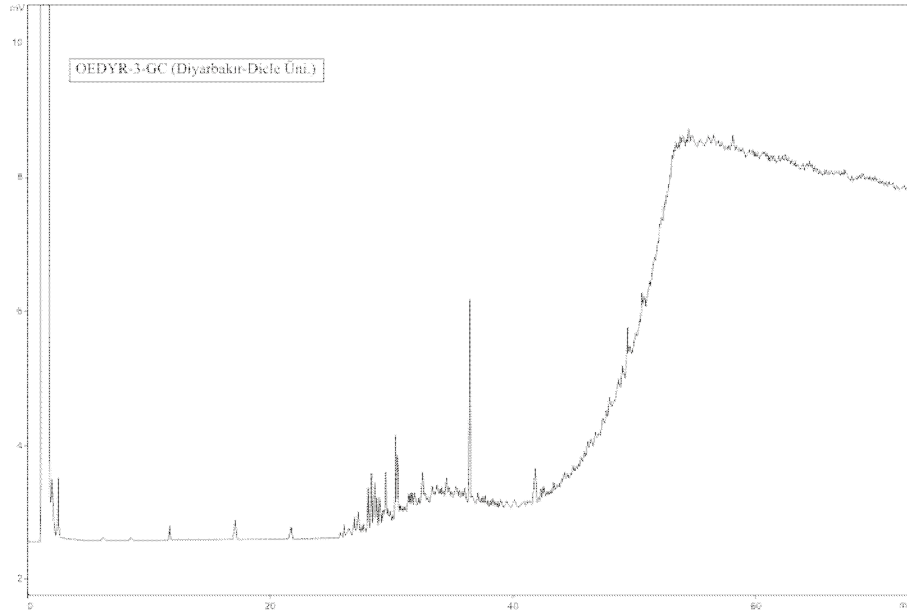
5.11.2. Özütleme Analizi

Özütleme analizini TOC değeri %1-2'den büyük çıkan örnekler üzerinde uygulayarak toplam özüt miktarı gram ve ppm olarak elde edilmiştir. Çünkü bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir. Diyarbakır – Dicle Üniv. İline ait hidrokarbon sızıntı örneği için bulunan değerler toplam özüt miktarı 60 ppm, toplam özüt miktarı 0.008 g'dır. Böylece doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobleşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmıştır (Tissot ve Welte 1978).

5.11.3. Kolon Kromatografi Analizi

Diyarbakır – Dicle Üniv. iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktarları tayin edilmiştir. Doymuş hidrokarbon miktarı 0.001 g, aromatik hidrokarbon miktarı 0.002 g bulunmuştur. Aromatik hidrokarbon grupları baskındır. Örnek GC-MS'e hazırlanmıştır (Gülbay, 2004).

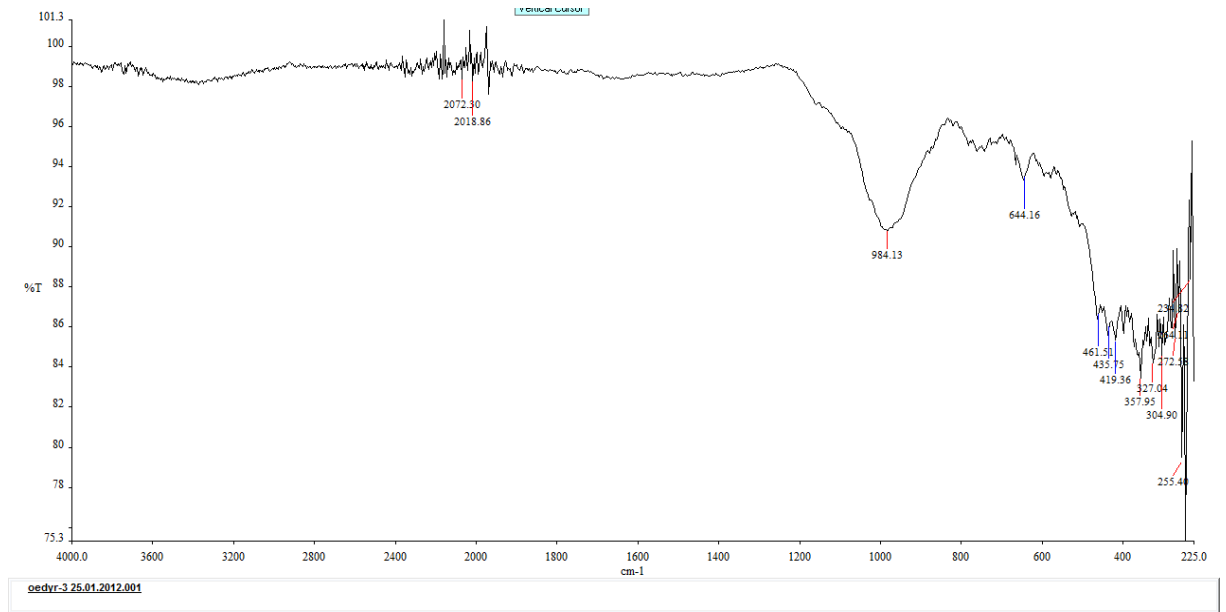
5.11.4. GC Analizleri



Şekil 5.57. Diyarbakır – Sadi GC kromatogramı

Diyarbakır – Sadi iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır. Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C₁₅ – n-C₃₂ aralığında biyo-bozunmuştur. İleri biyo bozunma vardır. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır.

5.11.5. İnfrared spektroskopisi

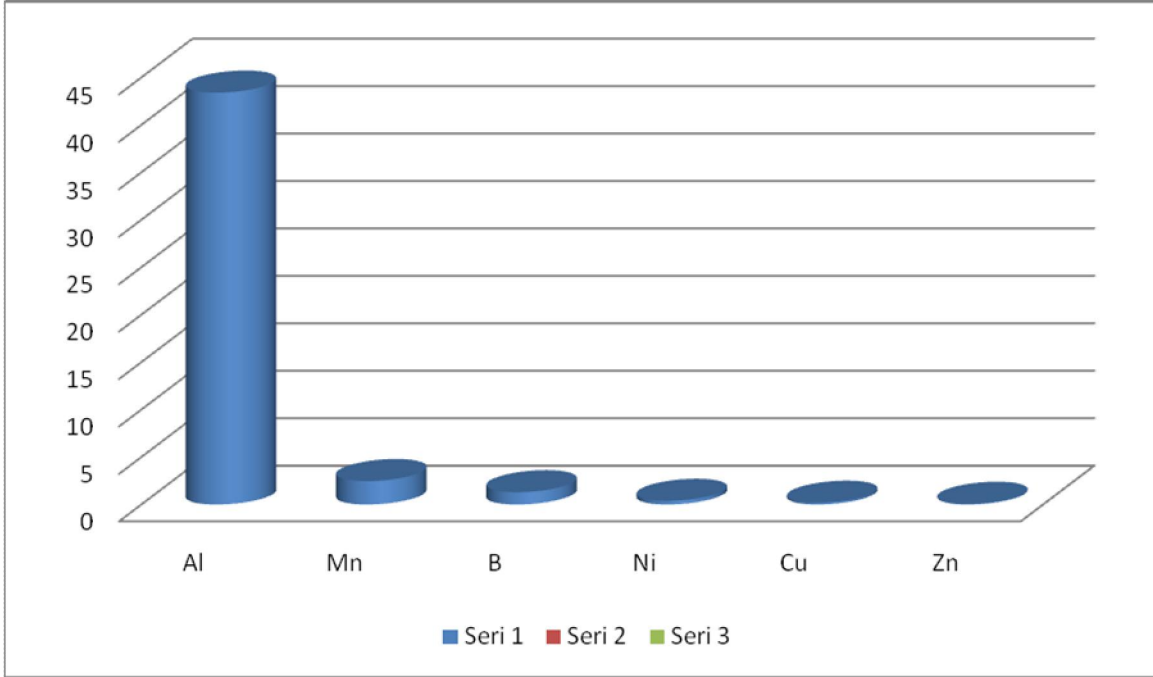


Şekil 5.58. Diyarbakır – Dicle Ün. İnfrared Spektroskopisi

Diyarbakır (Dicle Ün.) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 644,16 cm⁻¹ piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm⁻¹ C-H bükme dışı düzlem) 984,13 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası) 2072,30 cm⁻¹, 2018.86 C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur (2000-2960 cm⁻¹ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998,

Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.11.6. ICP-OES Analizi



Şekil 5.59. Diyarbakır Dicle Üniv. İline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Diyarbakır (Dicle Üniv.) iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 12950 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.178 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 16.87 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.109 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı

5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.513 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.351 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.302 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.12. Hatay – Çengen Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.12.1. TOC Analizi

Hatay - Çengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 6,5 olup çizelge - > 2 Aralığında olup kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.12.2. ROCK-EVAL Analizi

Hatay - Çengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 35,4 olup çizelge 4.3.’de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

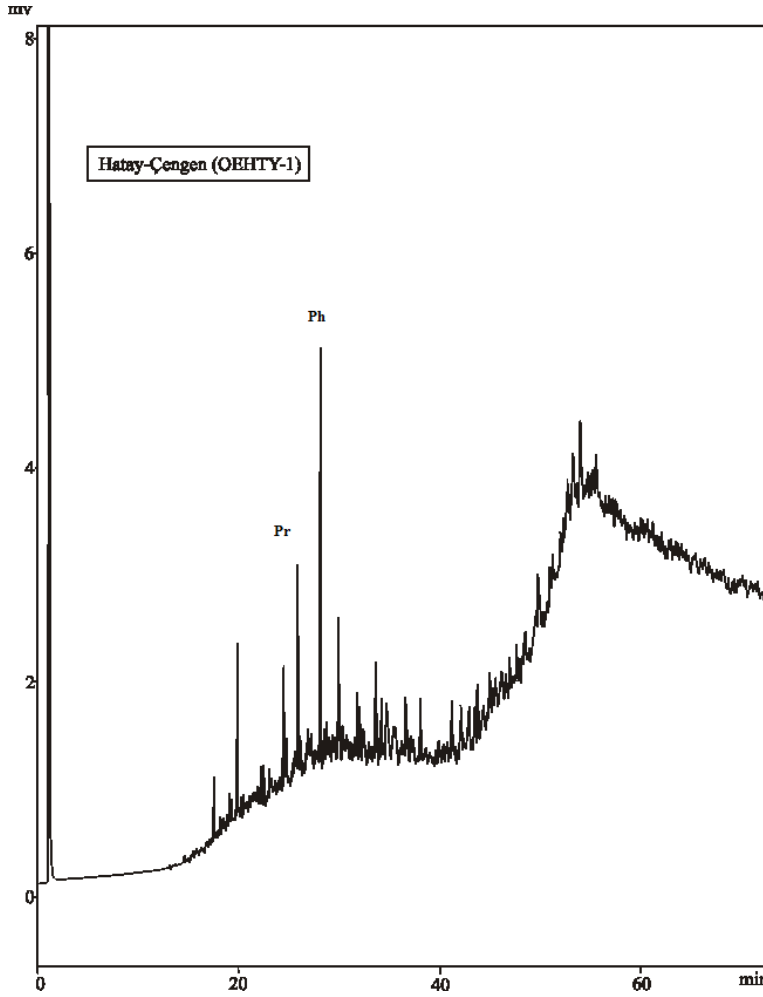
Hatay - Çengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 30,6 olup çizelge 4.3.’de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir(S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Hatay - Çengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 469 olup çizelge 4.4.’de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini

tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Hatay - Çengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 298 olup çizelge 4.2.'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.12.3. GC Analizleri

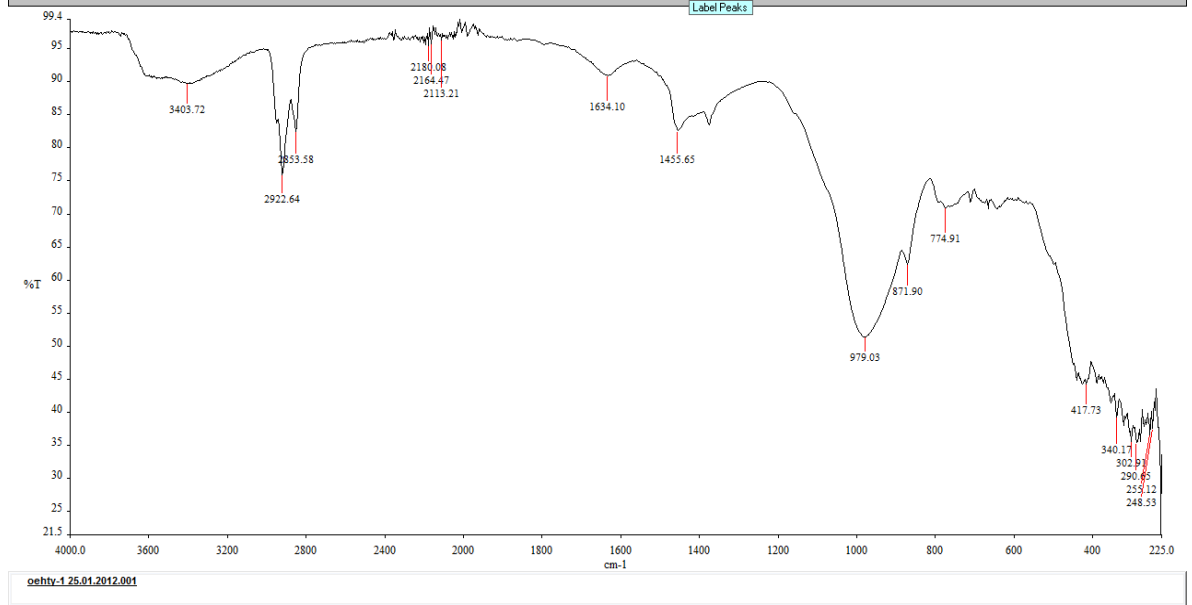


Şekil 5.60. Hatay – Çengen GC kromotogramı

Hatay - Çengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı < 1, n-alkan dağılımı mevcut

değil, n-alkanlar bio-bozunmuş pikler isoprenoidleri göstermektedir. Pr / Ph < 1 ise indirgen bir ortamda bulunmaktadır. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır (Hunt, 1979).

5.12.4. İnfrared spektroskopisi

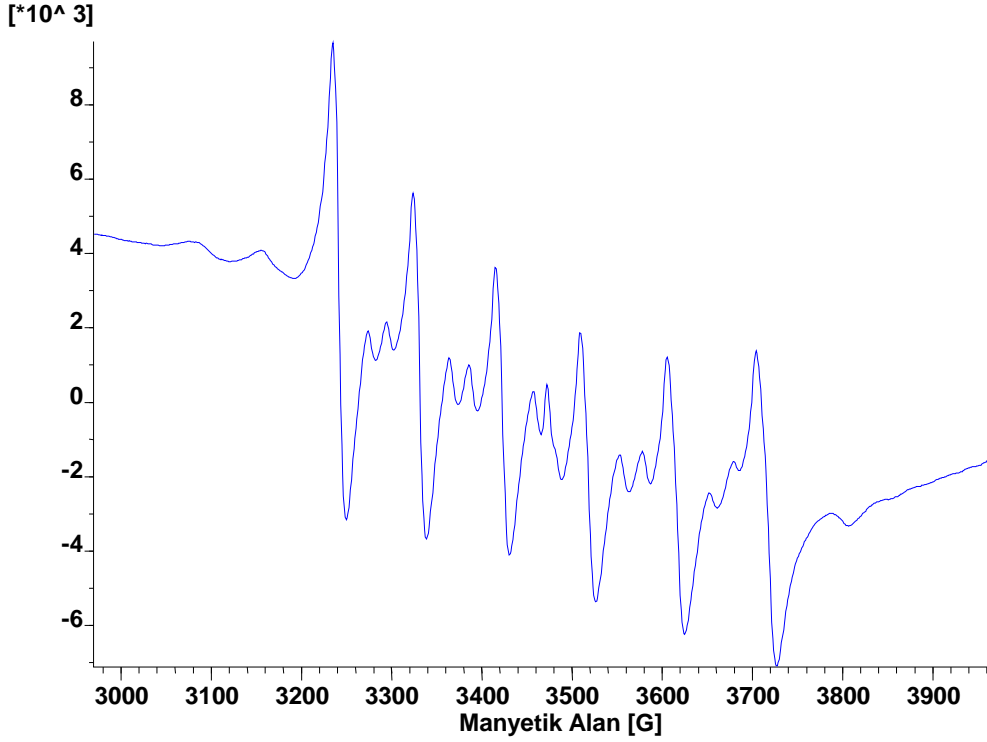


Şekil 5.61. Hatay - Çengen İnfrared Spektroskopisi

Hatay (Çengen) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirletici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 774.91 cm⁻¹ piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm⁻¹ C-H bükme dışı düzlem) 979.03 cm⁻¹, 871.90 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası) 1455.65 cm⁻¹ – CH₂ metilen grupları (1450 cm⁻¹ etrafında –CH₂ metilen grupları) 1634.10 aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C (1600-1800 cm⁻¹ aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C) 2853.58 cm⁻¹, 2922.64 cm⁻¹ CH₂ - CH₃ germe bantları (2800- 2960 cm⁻¹ CH₂ - CH₃ germe bantları) 3403.72 cm⁻¹ – OH grubu (3350-3400 cm⁻¹ –OH grubu) 2180.08 cm⁻¹, 2164.47, 2113.21 C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur (2000-2960 cm⁻¹ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniye,

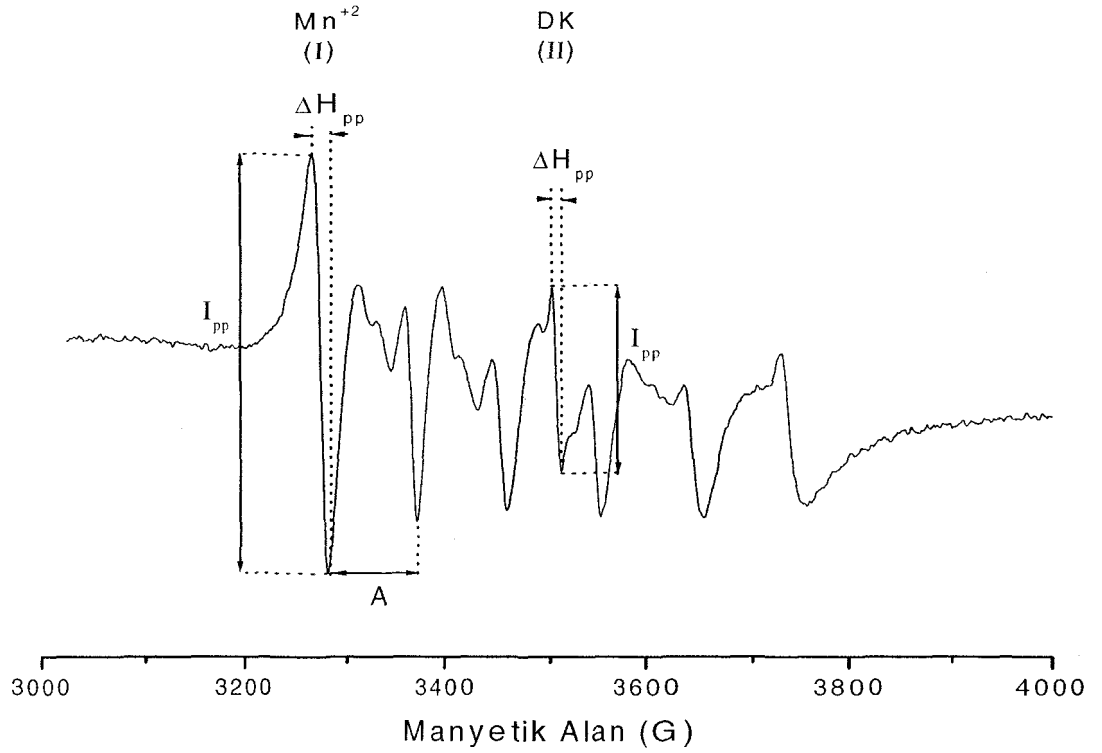
2006,Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.12.5. ESR Analizi



Şekil 5.62. Hatay ili Çengen sızıntı örneğine ait ESR Spektrumu

Hatay – Çengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil 5.55. ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g= 2,0020$ olup $g= 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).



Şekil 5.63. Örnek ESR Spektrumu

5.13. Hatay – Taşocağı Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.13.1. TOC Analizi

Hatay - Taşocağı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 13,0 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında olup kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.)(Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.13.2. ROCK-EVAL Analizi

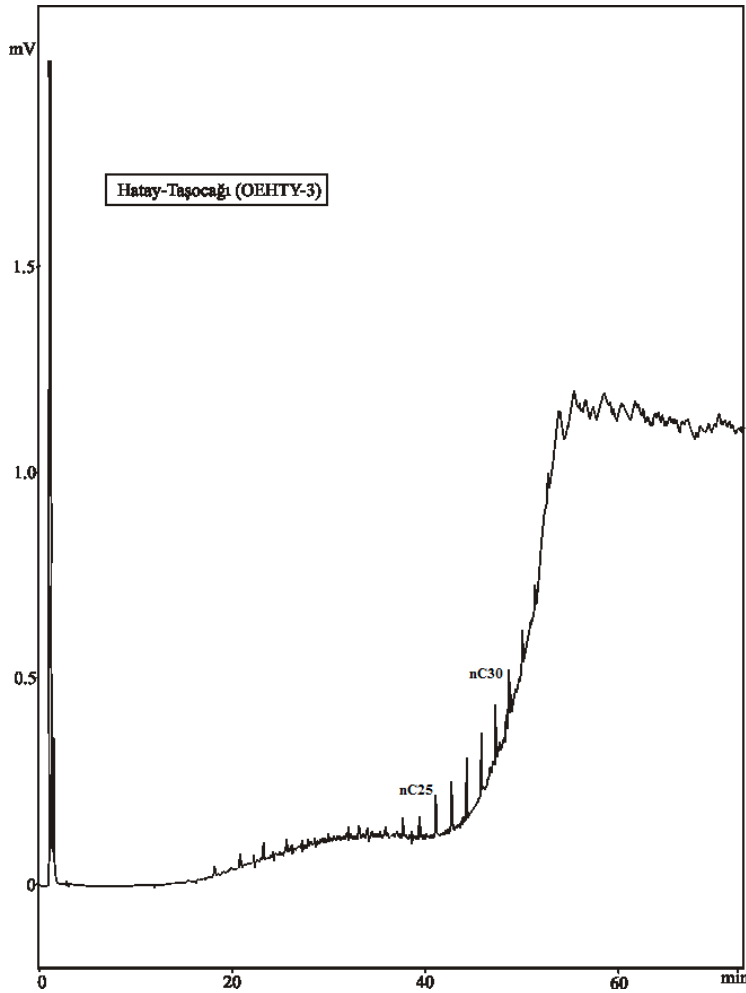
Hatay - Taşocağı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 20,4 olup çizelge 4.3.' de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Hatay - Taşocağı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 88,7 olup çizelge 4.3.' de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.)(Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Hatay - Taşocağı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 469 olup çizelge 4.4.'de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Hatay - Taşocağı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 431 olup çizelge 4.2.'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

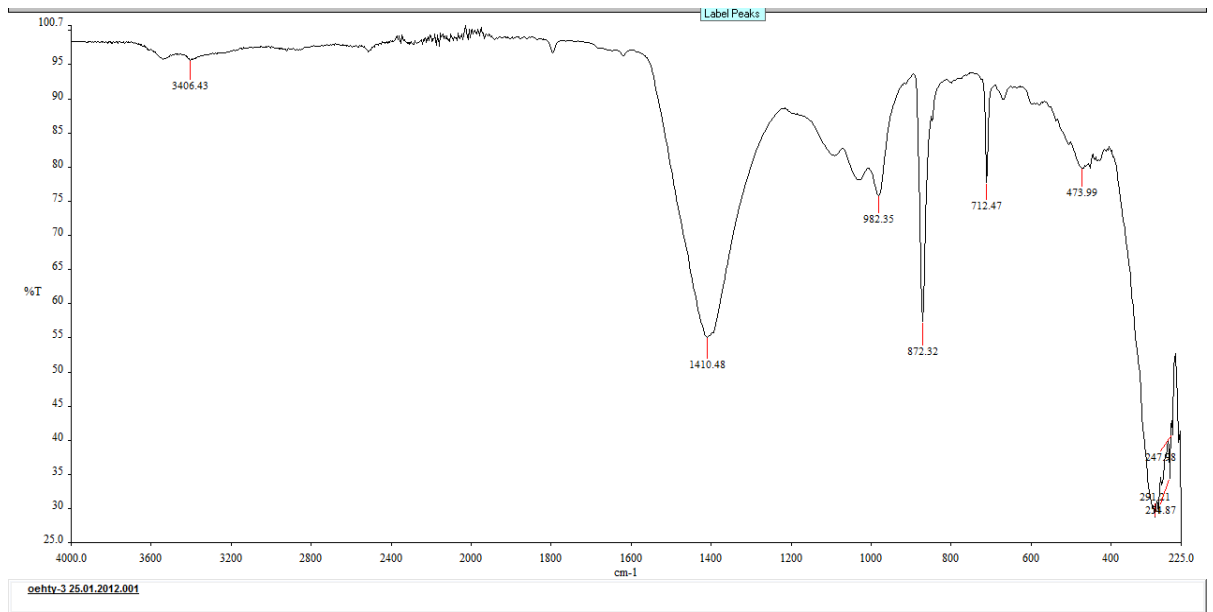
5.13.3. GC Analizleri



Şekil 5.64. Hatay – Taşocağı GC kromotogramı

Hatay - Taşocağı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığında hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Tek pikler hakim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.13.4. İnfrared Spektroskopisi



Şekil 5.65. Hatay - Taşocağı İnfrared Spektroskopisi

Hatay (Taşocağı) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 712,47 cm⁻¹ piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm⁻¹ C-H bükme dışı düzlem) 982,35 cm⁻¹, 872,30 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası) 1410,48 cm⁻¹ – CH₂ metilen grupları (1450 cm⁻¹ etrafında –CH₂ metilen grupları) 3406.43 cm⁻¹ –OH grubu bulunmuştur (3350-3400 cm⁻¹ –OH grubu) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire,

Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.14. Hatay – St. Pierre Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.14.1. TOC Analizi

Hatay – St. Pierre iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 1,2 olup çizelge 4.3.'de 1-2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.14.2. ROCK-EVAL Analizi

Hatay - St. Pierre iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 0,6 olup çizelge 4.3.'de 0,5-1 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı ortadır (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Hatay – St. Pierre iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 2,9 olup çizelge 4.3.'de 2,5-5 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı ortadır (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Hatay - St. Pierre iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 253 olup çizelge 4.4.'de 150- 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler gaz ve petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Hatay – St. Pierre iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 428 olup çizelge 4.2.'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.15. Hatay – Çandır Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.15.1. TOC Analizi

Hatay - Çandır iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 20,4 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.15.2. ROCK-EVAL Analizi

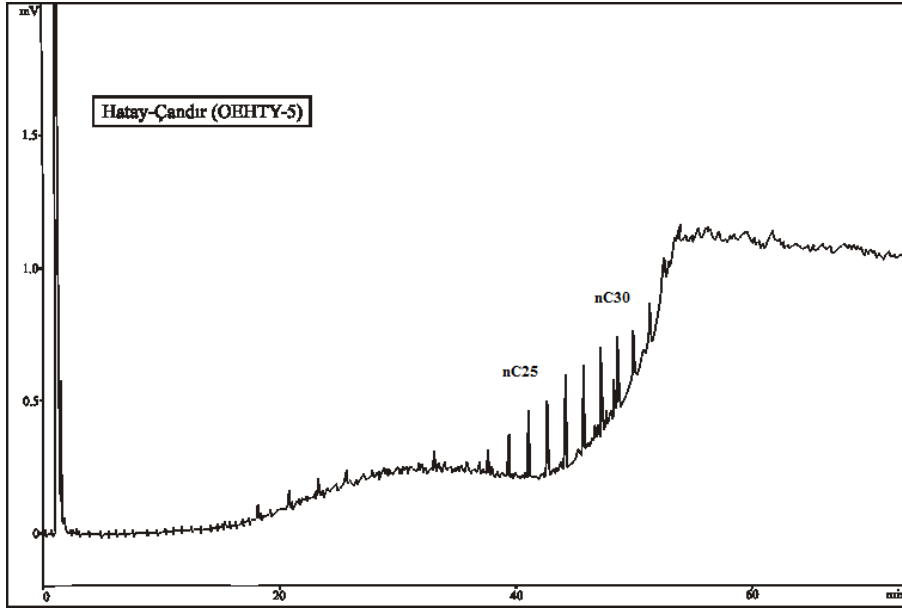
Hatay - Çandır iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 44,3 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Hatay - Çandır iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 129 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Hatay - Çandır iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 610 olup çizelge 4.4.'de > 300 Aralığında yer alıp Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1996).

Hatay - Çandır iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 421 olup çizelge 4.2.'de < 435 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.15.3. GC Analizleri

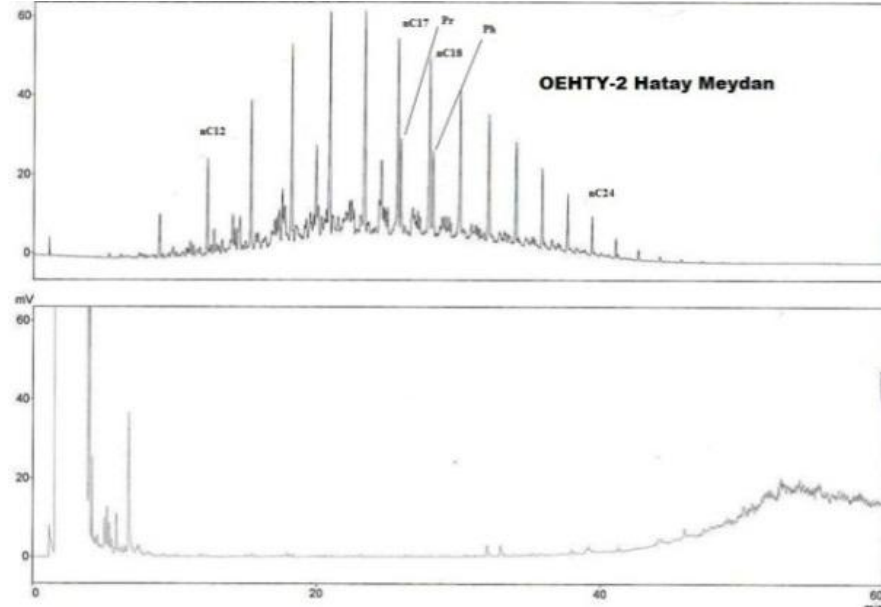


Şekil 5.66. Hatay – Çandır GC kromotogramı

Hatay - Çandır iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı mevcut değil örnek biyo bozunmaya maruz kalmıştır. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır (Hunt, 1979).

5.16. Hatay – Meydan Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.16.1. GC Analizleri



Şekil 5.67. Hatay – Meydan GC kromotogramı

Hatay - Meydan iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C₁₅ – n-C₃₂ aralığında örnek biyo bozunmaya maruz kalmıştır. Biyomarkerlar belirgindir. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır (Hunt, 1979).

5.17. Kilis – Sakızlık Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.17.1. TOC Analizi

Kilis – Sakızlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 73 olup çizelge 4.3’de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.17.2. ROCK-EVAL Analizi

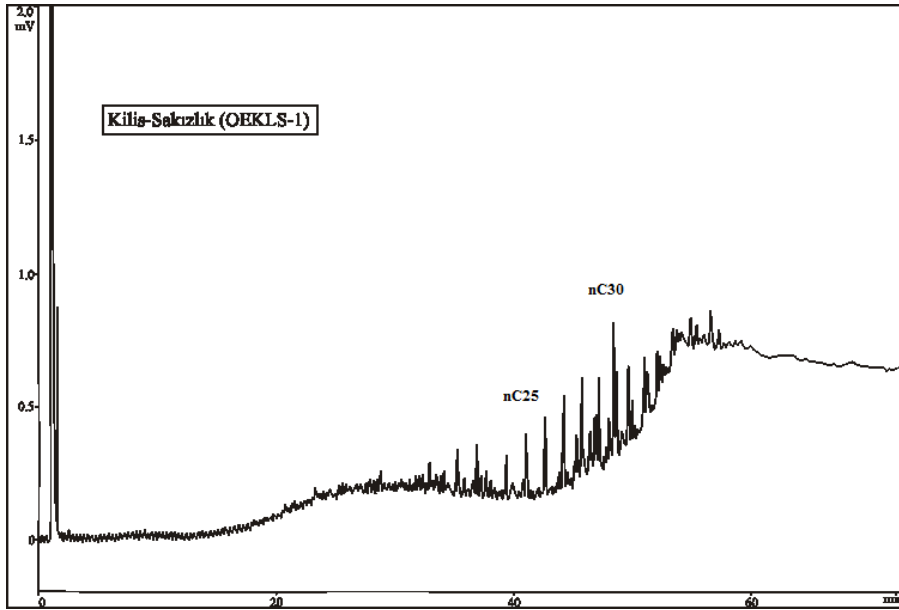
Kilis - Sakızlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 86,3 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte1978).

Kilis - Sakızlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 576 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Kilis - Sakızlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 788 olup çizelge 4.4.'de > 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametrelerintanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Kilis - Sakızlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 434 olup çizelge 4.2.' de < 435 Aralığında olup olgunlaşma derecesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

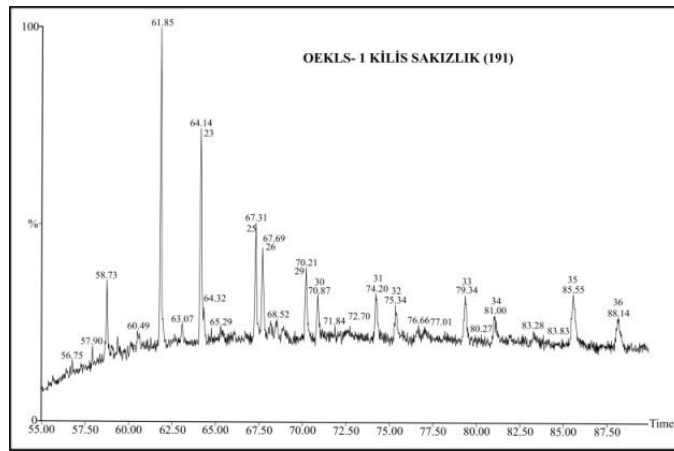
5.17.3. GC Analizleri



Şekil 5.68. Kilis – Sakızlık GC kromotogramı

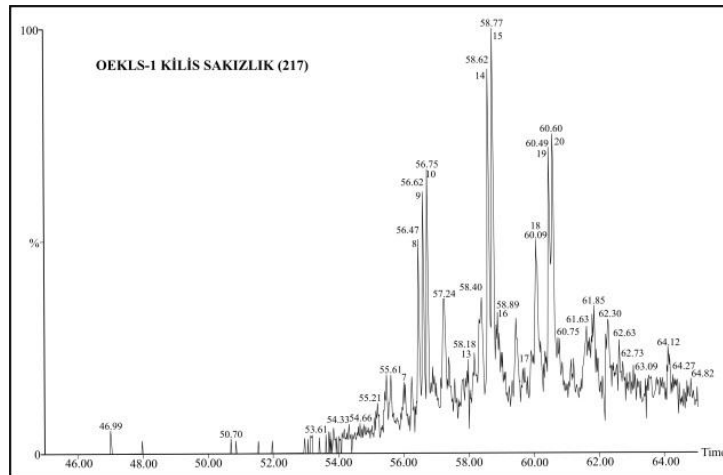
Kilis - Sakızlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C₂₃ – n-C₂₈ aralığında hafif uçlar biyo-bozunmuştur. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır. n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.17.4. GC-MS Analizleri



Şekil 5.69. Kilis - Sakızlık m/z 191 GC-MS kromotogramı

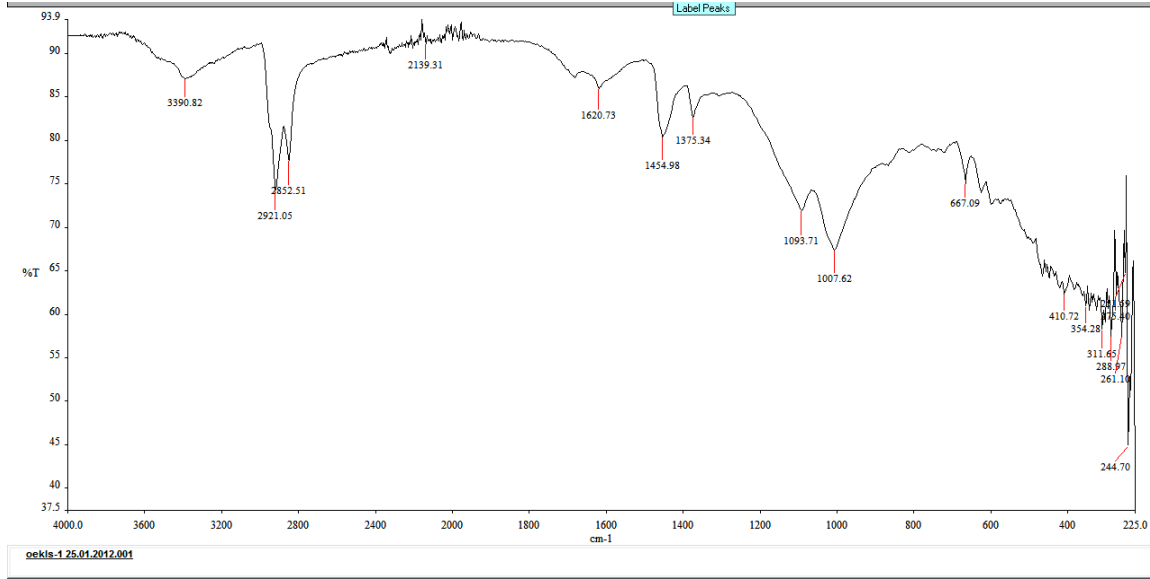
Kilis - Sakızlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).



Şekil 5.70. Kilis - Sakızlık m/z 217 GC-MS kromotogramı

$C_{30} - C_{35}$ hopanlar belirgin. $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ normal steranlarda C_{27} steranlar baskın. C_{27} piki baskın olduğundan denizel ortamdan türediğini ifade eder. C_{30} hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.17.5. İnfrared spektroskopisi

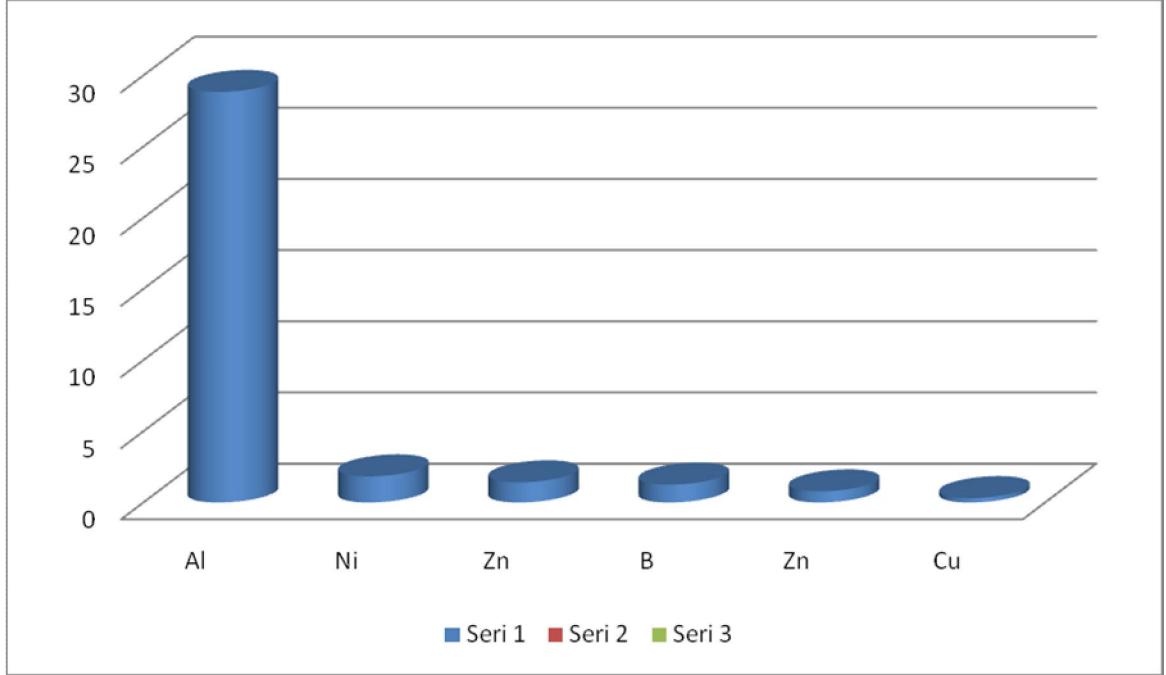


Şekil 5.71. Kilis – Sakızlık İnfrared Spektroskopisi

Kilis (Sakızlık) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 667.09 cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782 \text{ cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 1093.71 cm^{-1} , 1007.62 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1454.98 cm^{-1} – CH_2 metilen grupları (1450 cm^{-1} etrafında – CH_2 metilen grupları) 1620.73 aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C ($1600-1800 \text{ cm}^{-1}$ aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C) 1375.34 cm^{-1} – CH_3 metil grupları (1375 cm^{-1} etrafında – CH_3 metil grupları) 2921.05 cm^{-1} , 2852.51 cm^{-1} $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları ($2800- 2960 \text{ cm}^{-1}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları) 3390.82 cm^{-1} –OH grubu ($3350-3400 \text{ cm}^{-1}$ –OH grubu) 2139.00 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur ($2000-2960 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov,

Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.17.6. ICP-OES Analizi



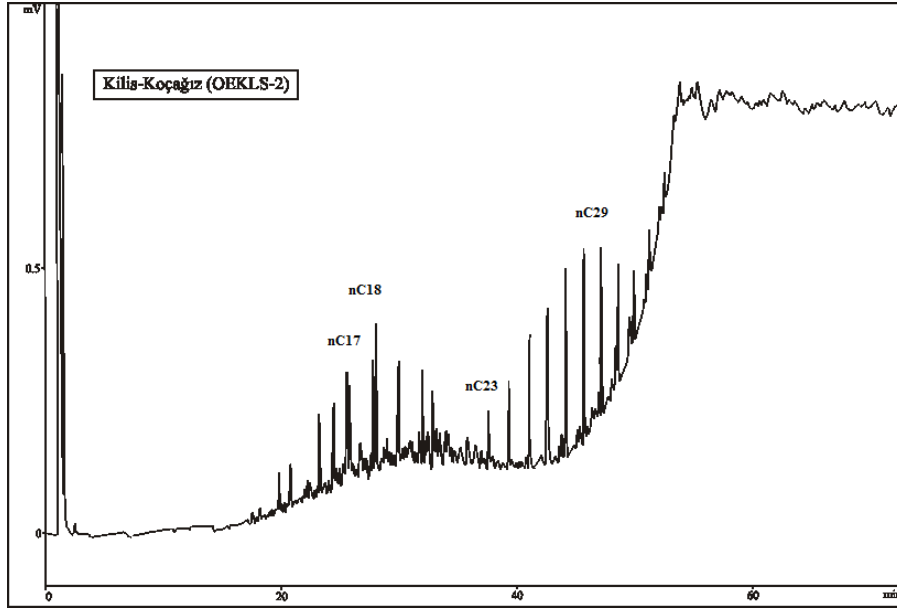
Şekil 5.72. Kilis – Sakızlık iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Kilis – Sakızlık iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 23270 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.302 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 28.84 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 1.414 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260

ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.779 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.255 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 1.832 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.)

5.18. Kilis - Koçağız Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.18.1. GC Analizleri

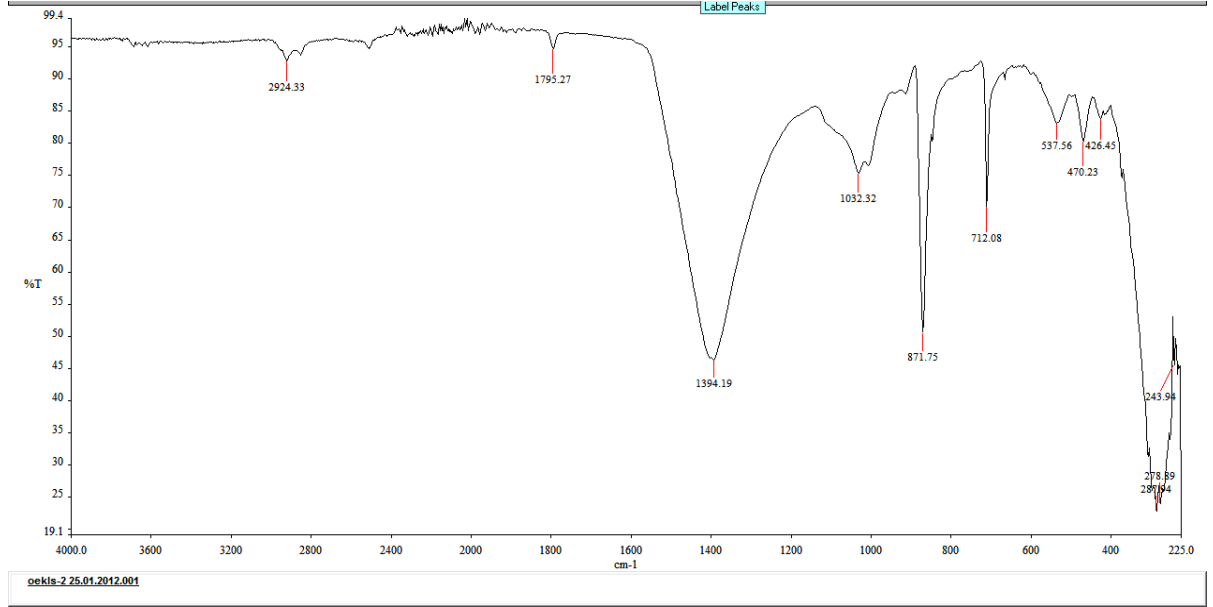


Şekil 5.73. Kilis – Koçağız GC kromotogramı

Kilis - Koçağız iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan

dağılımı n-C₁₆ – n-C₂₃ ve n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığında karışım ürünüdür. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır (Hunt, 1979).

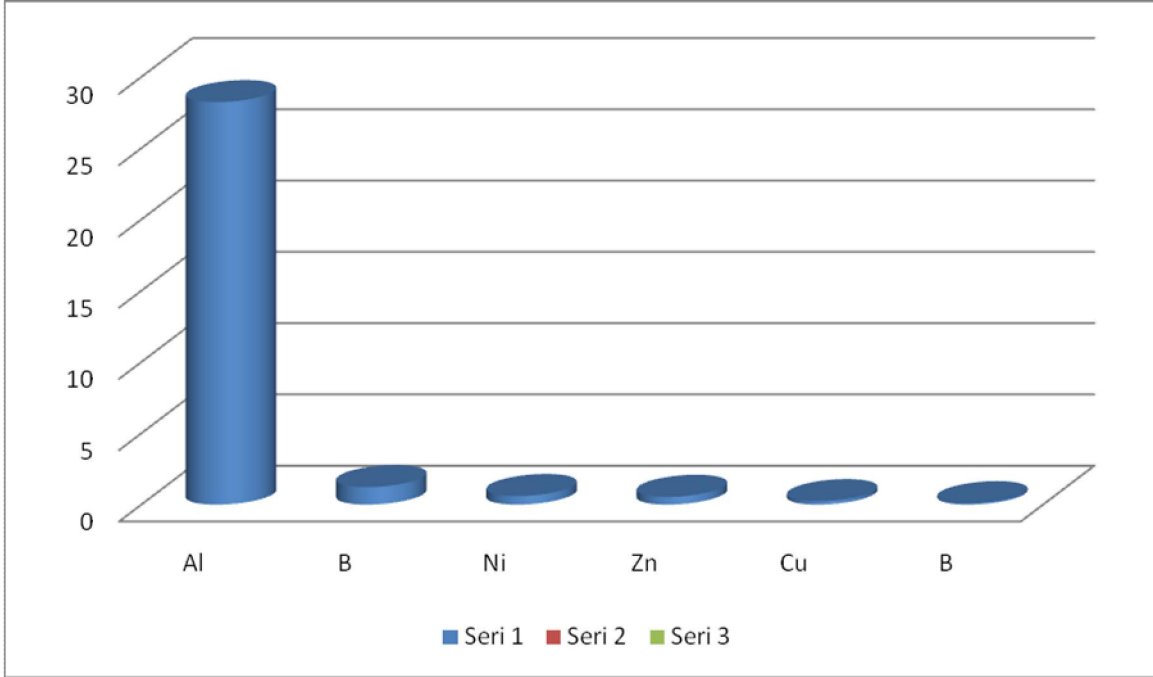
5.18.2. İnfrared spektroskopisi



Şekil 5.74. Kilis – Koçağız İnfrared Spektroskopisi

Kilis (Koçağız) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 557.56 cm⁻¹, 712 cm⁻¹ piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm⁻¹ C-H bükme dışı düzlem) 1032.32 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası) 1795.27 aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C (1609-1800 cm⁻¹ aromatik hidrokarbonlarda halka germe C=C) 1394.00 cm⁻¹ –CH₃ metil grupları (1375 cm⁻¹ etrafında –CH₃ metil grupları) 2924.33 cm⁻¹ CH₂ - CH₃ germe bantları bulunmuştur (2800- 2960 cm⁻¹ CH₂ - CH₃ germe bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.)

5.18.3. ICP-OES Analizi



Şekil 5.75. Kilis – Koçağız iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Kilis – Koçağız iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 2780 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.238 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 28.23 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.543 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.096 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B

metali için 1.227 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.599 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.19. Mardin - Yeşilli Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.19.1. TOC Analizi

Mardin - Yeşilli iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 1.01 olup çizelge 4.3.’de 1-2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.19.2. ROCK-EVAL Analizi

Mardin - Yeşilli iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 1.90 olup çizelge 4.3.’de 1- 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte, 1978).

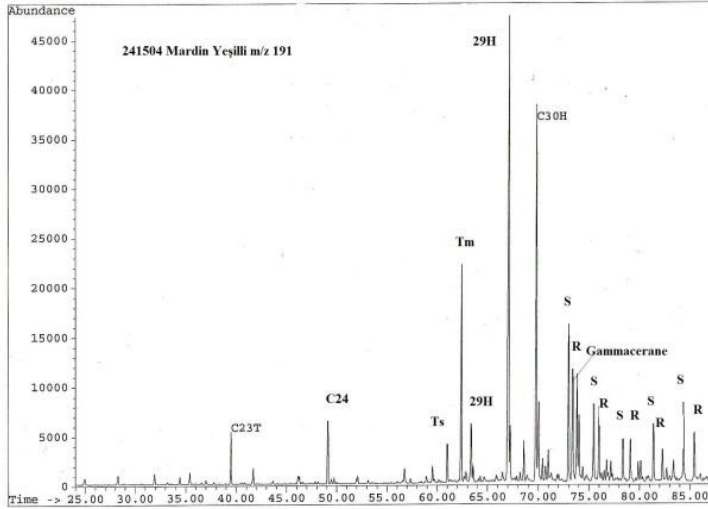
Mardin - Yeşilli iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 1.96 olup çizelge 4.3.’de 0-2,5 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı zayıftır (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Mardin - Yeşilli iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 194 olup çizelge 4.4.’de 150-300 Aralığında olup hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler gaz ve petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleri tanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Mardin - Yeşilli iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 436 olup çizelge 4.2.’de 435-445 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin

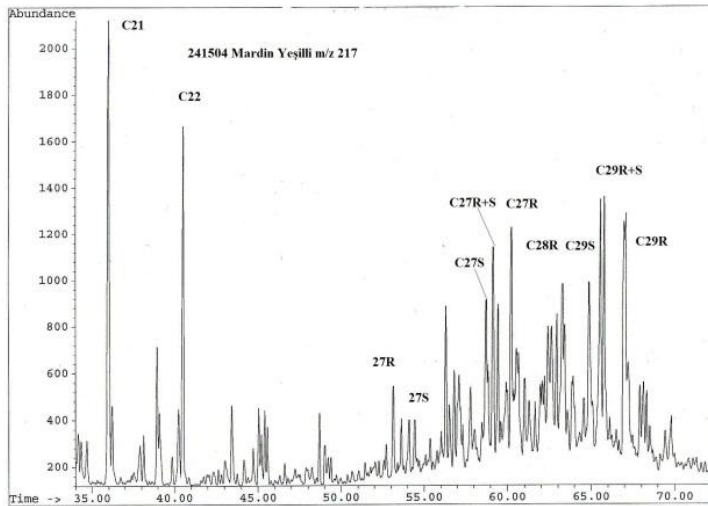
erken orta olgun olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.19.3. GC-MS Analizleri



Şekil 5.76. Mardin - Yeşilli m/z 191 GC-MS kromotogramı

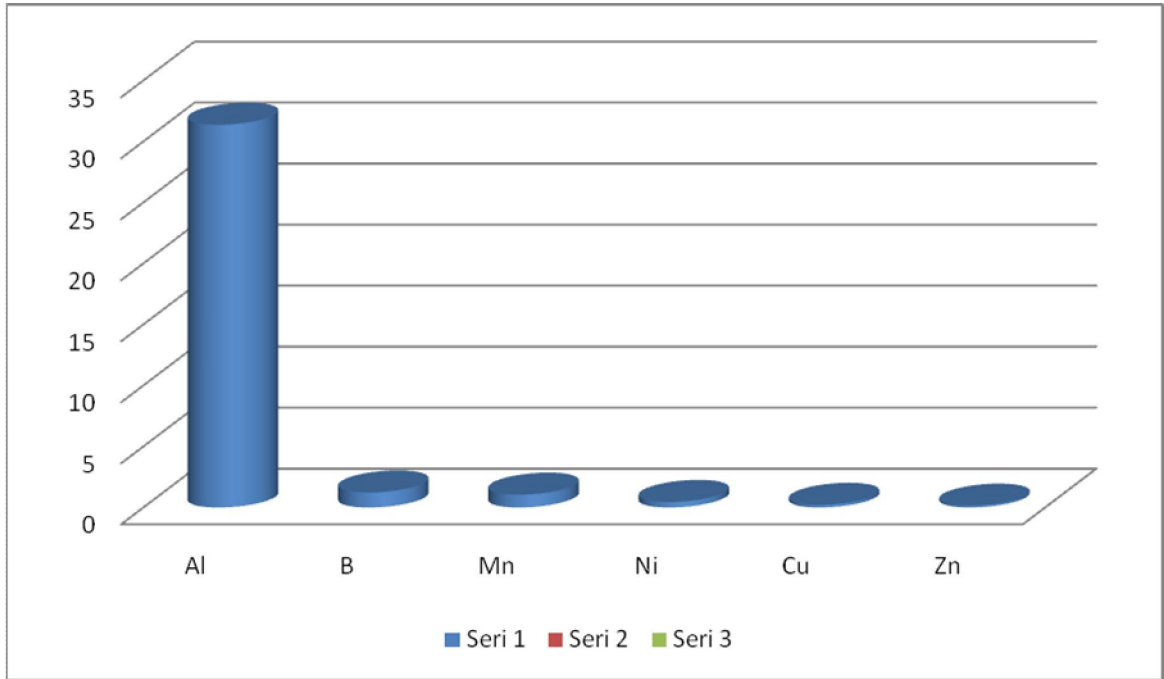
Mardin - Yeşilli iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).



Şekil 5.77. Mardin - Yeşilli m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromotogramı

C₃₀ – C₃₂ hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcuttur. C₂₇-C₂₈-C₂₉ normal steranlarda C₂₇ steranlar baskın. C₂₇ piki baskın olduğundan denizel ortamdan türediğini ifade eder. C₃₀ hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.19.4. ICP-OES Analizi

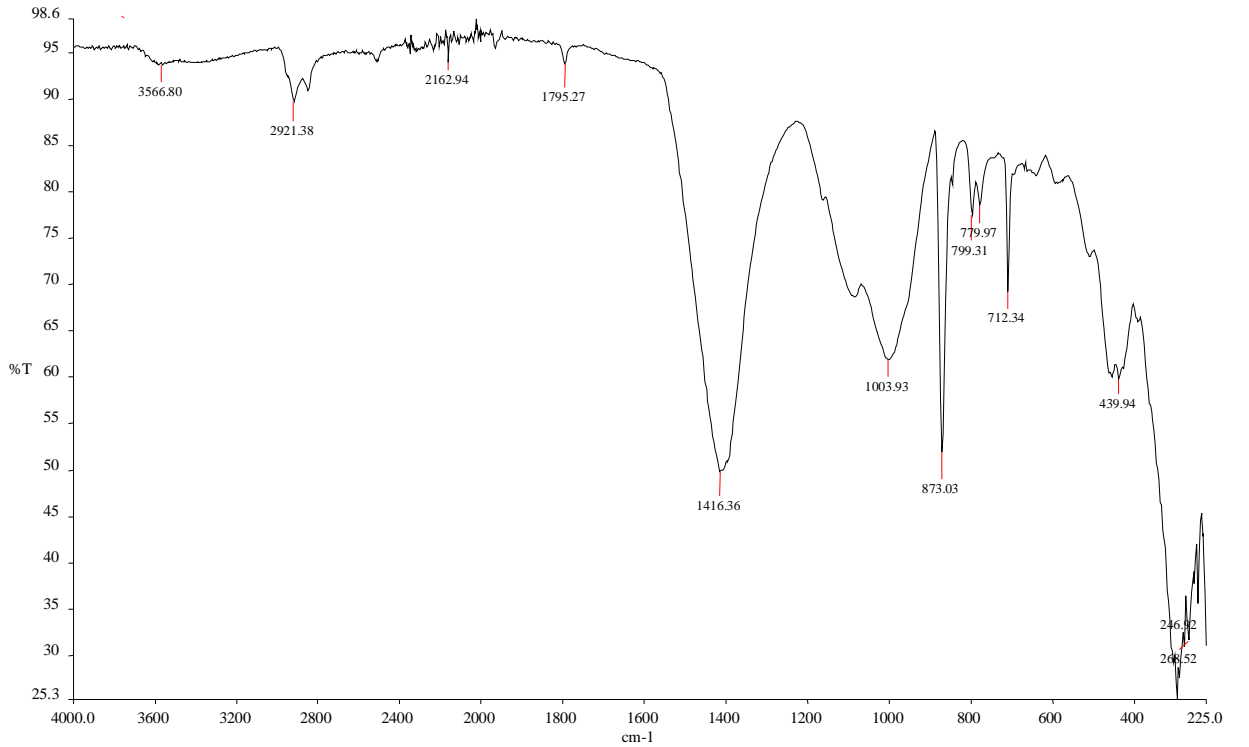


Şekil 5.78. Mardin – Yeşilli iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Mardin – Yeşilli iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 15300 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.216 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 31.37 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.146 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden

olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 1.049 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.231 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.450 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.19.5. İnfrared Spektroskopisi Analizi



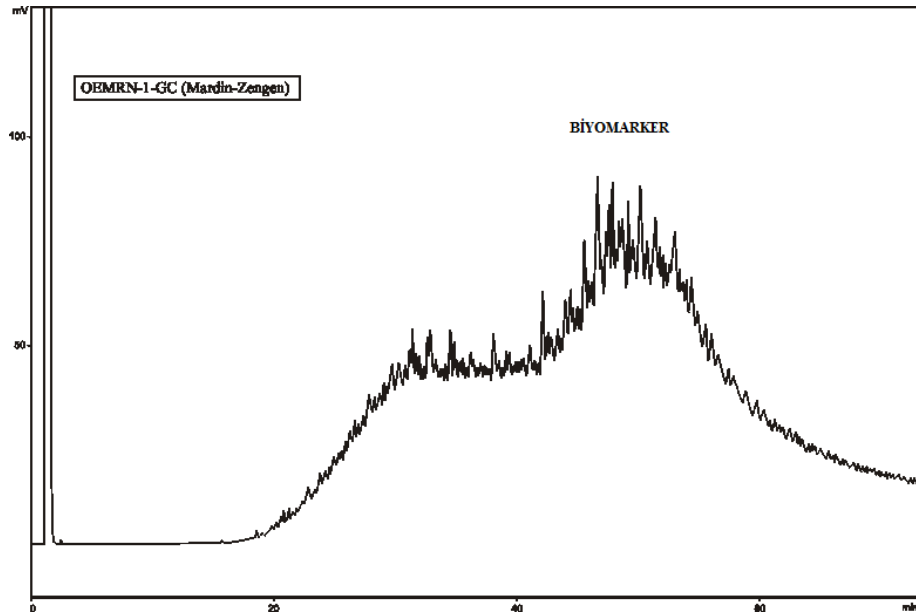
Şekil 5.79. Mardin – Yeşilli İnfrared Spektroskopisi

Mardin (Yeşilli) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 712.34, 779.97, 799.31 piki

C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm^{-1} C-H bükme dışı düzlem) 1003.93 cm^{-1} , 873.03 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası) 1416.36 cm^{-1} –CH₃ metil grupları (1375 cm^{-1} etrafında –CH₃ metil grupları) 2921.38 cm^{-1} CH₂ - CH₃ germe bantları (2800- 2960 cm^{-1} CH₂ - CH₃ germe bantları) 3566.80 cm^{-1} –OH grubu (3350-3400 cm^{-1} –OH grubu) 2162.94, 1795.27 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur (2000-2960 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.)

5.20. Mardin - Zengen Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

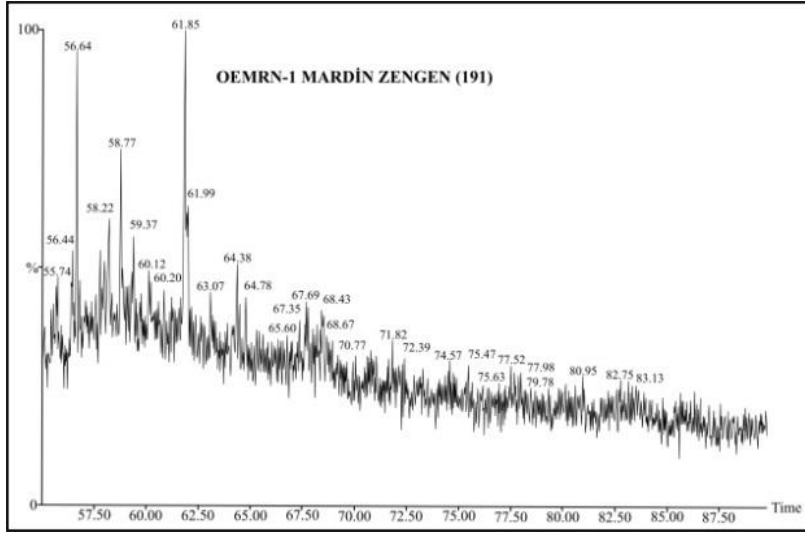
5.20.1. GC Analizleri



Şekil 5.80. Mardin - Zengen GC kromotogramı

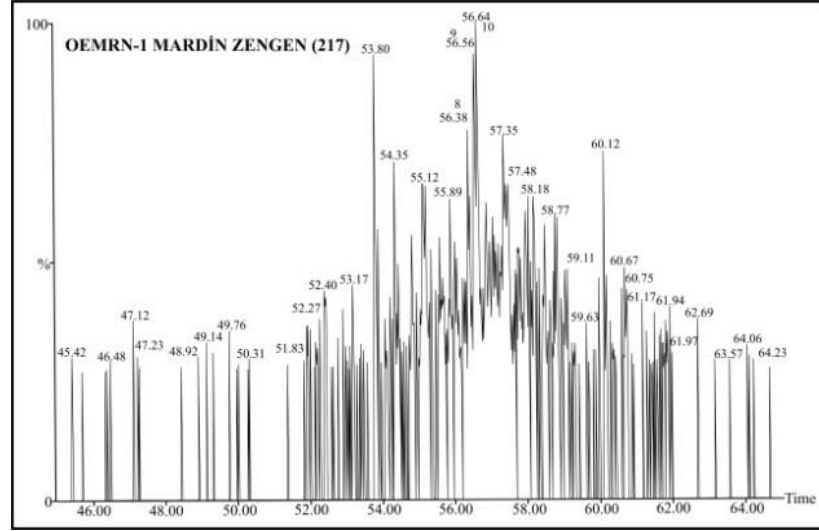
Mardin - Zengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığında biyo-bozunmuştur. Biyomarkerlar belirgindir. n-C₂₃ – n-C₃₂ aralığı değerlendirildiğinden ağır bir petrol örneğidir (Hunt, 1979).

5.20.2. GC-MS Analizleri



Şekil 5.81. Mardin - Zengen m/z 191 GC-MS kromotogramı

Mardin - Zengen iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).

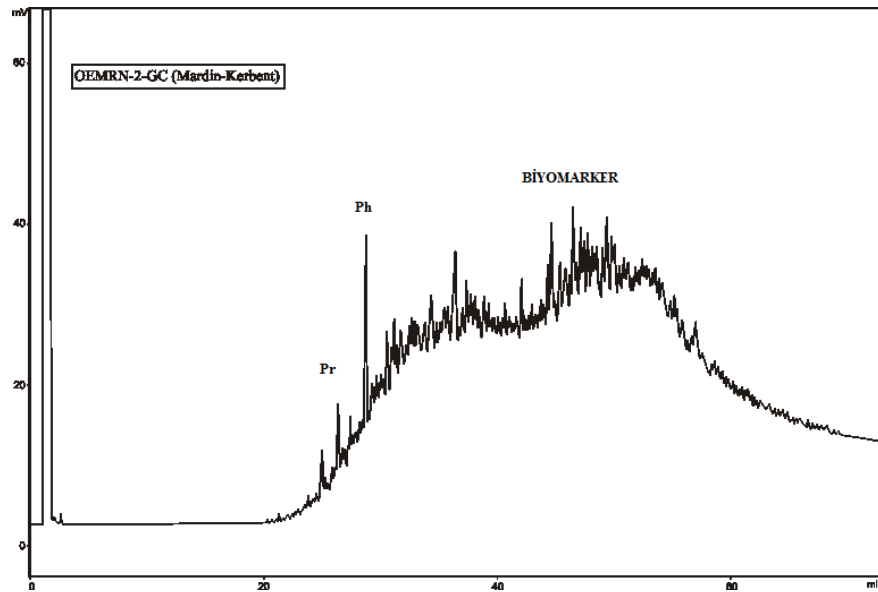


Şekil 5.82. Mardin - Zengen m/z 217 GC-MS kromotogramı

C_{30} – C_{32} hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut. C_{27} - C_{28} - C_{29} normal steranlarda C_{27} steranlar baskın. C_{27} piki baskın olduğundan denizel ortamdan türediğini ifade eder. C_{30} hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldovan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.21. Mardin - Kerbent Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.21.1. GC Analizleri



Şekil 5.83. Mardin - Kerbent GC kromotogramı

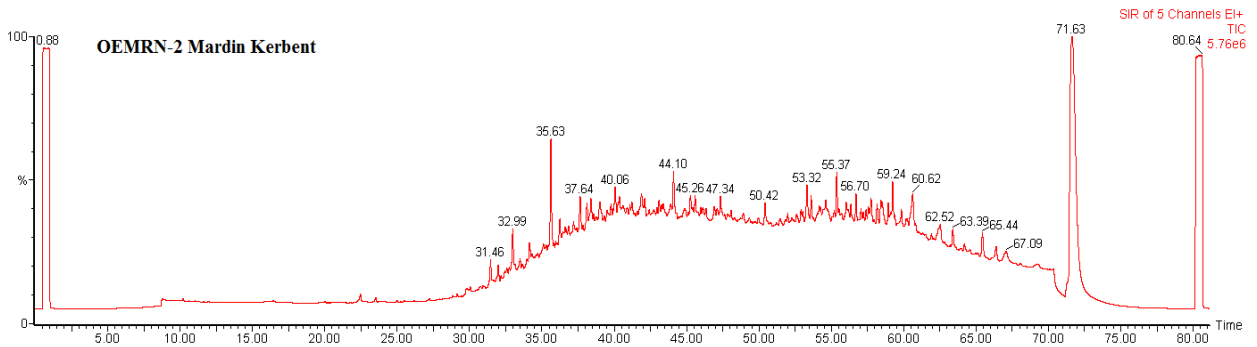
Mardin - Kerbent iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı < 1 , n-alkan dağılımı n-C₁₅ – n-C₃₂ aralığında kısmen bozunmuştur. Biyomarkerlar belirgindir. Pr / Ph < 1 ise indirgen bir ortamda bulunmaktadır. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır (Hunt, 1979).

5.21.2. GC-MS Analizleri

Mardin - Kerbent iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).

C₃₀ – C₃₂ hopanlar belirgin. 22 numara ile gösterilen Oleanane piki mevcut. C₂₇-C₂₈-C₂₉ normal steranlarda C₂₇ steranlar baskın. C₂₇ piki baskın olduğundan denizel ortamdan türediğini ifade eder. C₃₀ hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

5.21.3. Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop Analizi



Şekil 5.84. Mardin - Kerbent Duraylı Karbon ($\delta^{13}C$) İzotop kromatogramı

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Mardin Kerbent örneğine ait GC-IRMS kromatogramı C¹³ değer Aralığı (-) 31.97 - (-) 24.31 olup ortalama -28.90'dır. 180

değer Aralığı (-) 30.94 - (-) 18.96 olup ortalama -15.00'dır. (Kalcon ve Sachsenhofer, 1999, Gruber ve Sachsenhofer, 1991, Bechtel ve diğ., 2002, 2003, 2004, 2008).

5.22. Siirt - Eruh Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.22.1. İnce Tabaka Kromatografi Analiz

Petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak elde etmemizi sağlayan bir analiz tekniğidir. Asfalttan arındırılmış olan Siirt – Eruh iline ait hidrokarbon sızıntı örneğinde sızıntının üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin'ler yüzde olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen değerler Asfaltten % 36, doymuş hidrokarbon %4.26, aromatik hidrokarbon %39.15, polar %29.56'dır. Sızıntı örneği büyük oranda aromatik hidrokarbonlardan oluşmuştur.(Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

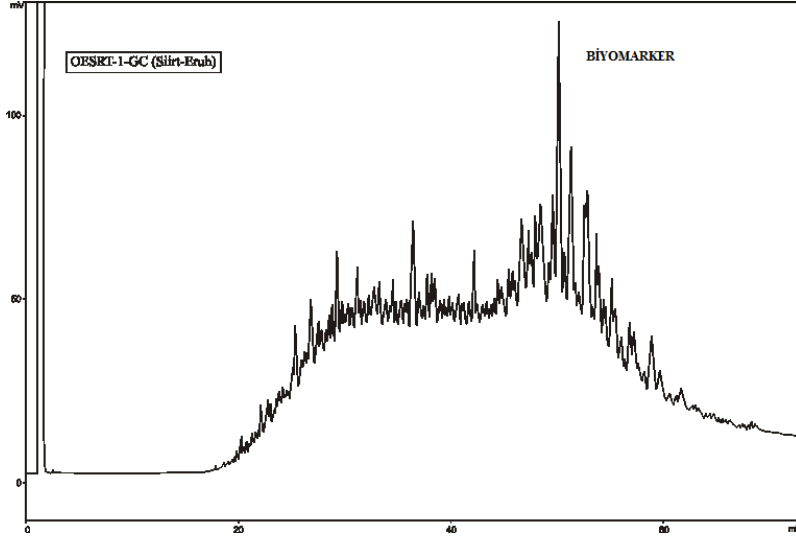
5.22.2. Özütleme Analizi

Özütleme analizini TOC değeri %1-2'den büyük çıkan örnekler üzerinde uygulayarak toplam özüt miktarı gram ve ppm olarak elde edilmiştir. Çünkü bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir. Siirt – Eruh iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için bulunan değerler toplam özüt miktarı 48330 ppm, toplam özüt miktarı 1.245 g'dır. Böylece doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobileşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmıştır (Tissot ve Welte 1978).

5.22.3. Kolon Kromatografi Analizi

Siirt - Eruh iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktarları tayin edilmiştir. Doymuş hidrokarbon miktarı 0.027 g, aromatik hidrokarbon miktarı 0.127 g bulunmuştur. Aromatik hidrokarbon grupları baskındır. Örnek GC-MS'e hazırlanmıştır (Gülbay 2004).

5.22.4. GC Analizleri



Şekil 5.85. Siirt - Eruh GC kromotogramı

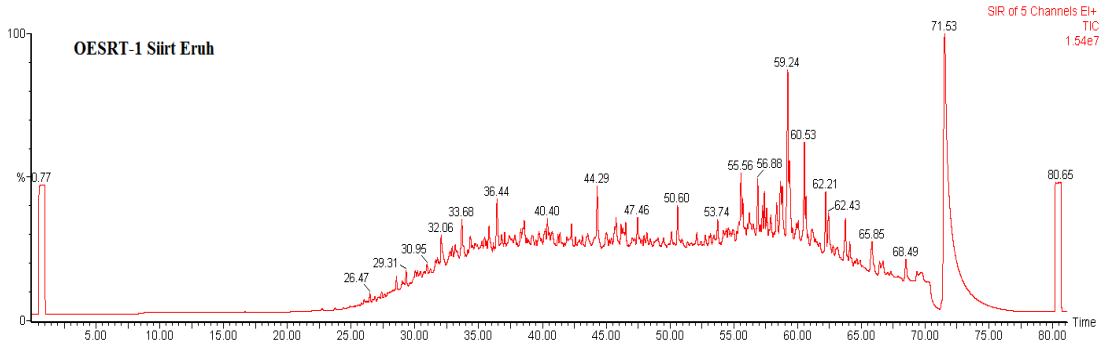
Siirt - Eruh iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin olmayıp, n-alkan dağılımı n-C15 – n-C32 aralığında biyo-bozunmuştur. Biyomarkerlar belirgindir. Tek pikler hâkim olduğundan olgunlaşmamıştır (Hunt, 1979).

5.22.5. GC-MS Analizleri

Siirt - Eruh iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde dağılımlarını karakterizi, sızıntının tipi ve olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi sağlanmıştır (Seifert ve Moldowan, 1981).

C₃₀ – C₃₂ hopanlar belirgin. C₂₇-C₂₈-C₂₉ normal steranlarda C₂₇ steranlar baskın. C₂₇ piki baskın olduğundan denizel ortamdan türediğini ifade eder. C₃₀ hopanlar yüksek bakteriyel bileşimi ifade eder (Seifert ve Moldowan, 1978, Hunt, 1995, Waples ve Machihara, 1991, Mackenzie, 1984).

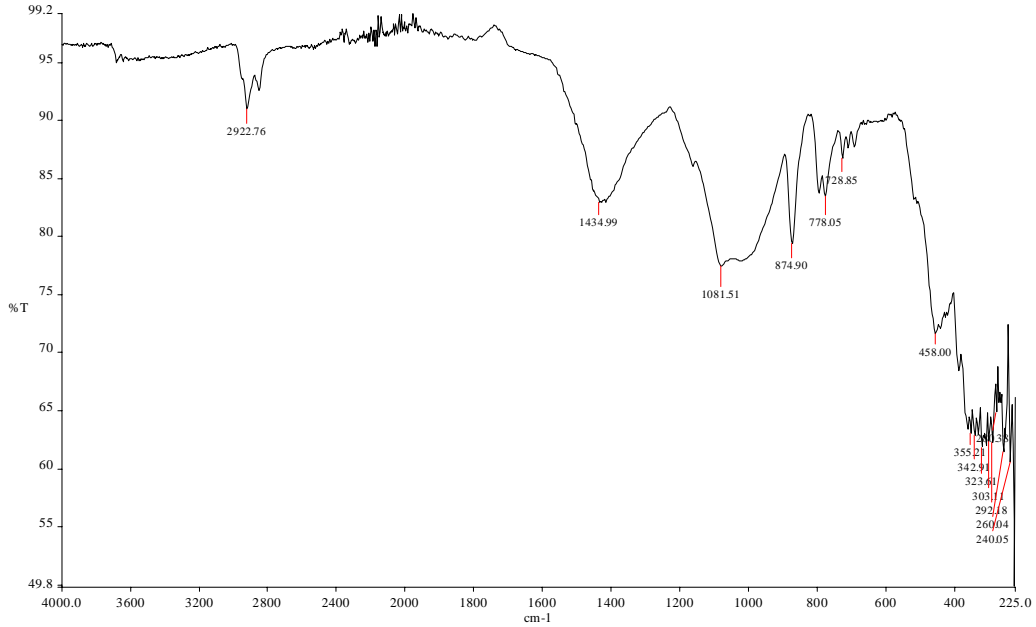
5.22.6. Duraylı Karbon ($\delta^{13}\text{C}$) İzotop Analizi



Şekil 5.86. Siirt – Eruh Duraylı Karbon ($\delta^{13}\text{C}$) İzotop kromatogramı

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Siirt Eruh örneğine ait GC-IRMS kromatogramı C^{13} değer Aralığı (-) 31.97 - (-) 24.31 olup ortalama -28.90'dır. 180 değer Aralığı (-) 30.94 - (-) 18.96 olup ortalama -15.00'dır (Kalcon ve Sachsenhofer, 1999, Gruber ve Sachsenhofer, 1991, Bechtel ve diğ., 2002, 2003, 2004, 2008).

5.22.7. İnfrared Spektroskopisi Analizi

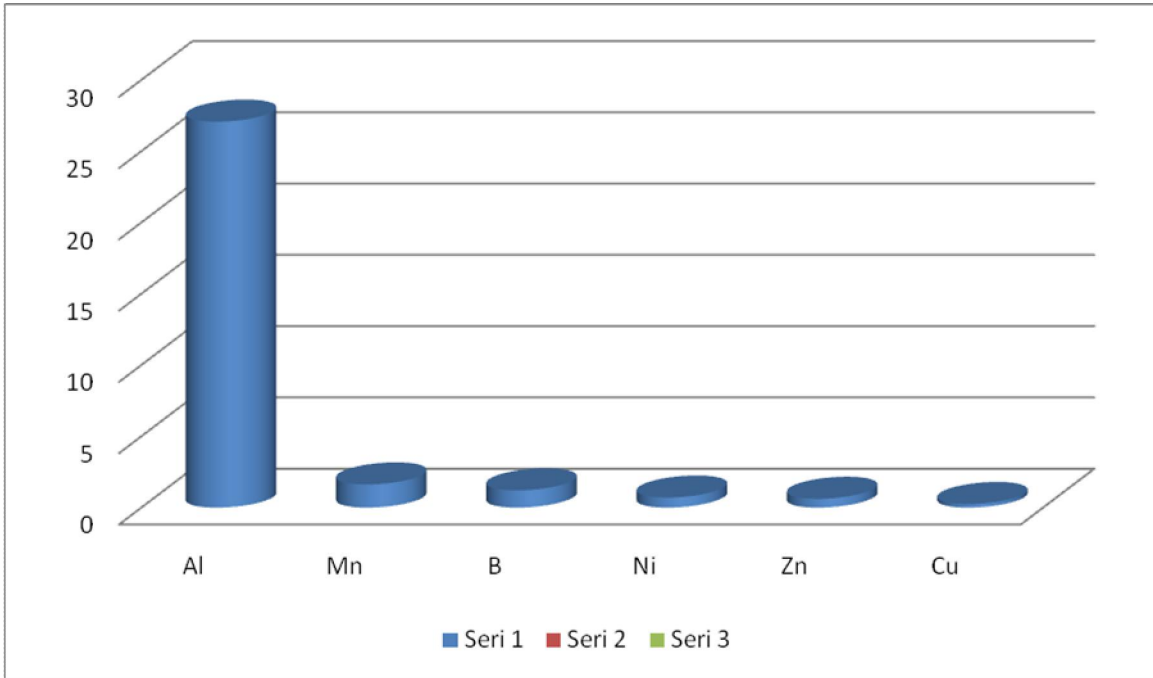


Şekil 5.87. Siirt – Eruh İnfrared Spektroskopisi

Siirt (Eruh) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirletici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik,

diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 728.85, 778.05 piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm^{-1} C-H bükme dışı düzlem) 1081.51 cm^{-1} , 874.90 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası) 1434.99 cm^{-1} – CH₃ metil grupları (1375 cm^{-1} etrafında –CH₃ metil grupları) 2922.76 cm^{-1} CH₂ - CH₃ germe bantları bulunmuştur (2800- 2960 cm^{-1} CH₂ - CH₃ germe bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.)

5.22.8. ICP-OES Analizi



Şekil 5.88. Siirt – Eruh iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Siirt – Eruh iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 8270 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.248 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4

ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 27.07 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.618 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 1.623 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.209 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.702 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.23. Şırnak - Kumçatı Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.23.1. TOC Analizi

Şırnak - Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 67.26 olup çizelge 4.3.’de > 2 Aralığında olup kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.23.2. ROCK-EVAL Analizi

Şırnak - Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 27.8 olup çizelge 4.3.’de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Şırnak - Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 459.16 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Şırnak - Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 683 olup çizelge 4.4.'de > 300 Aralığında olup Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleri tanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Şırnak - Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 449 olup çizelge 4.2.'de 445-460 Aralığında olup olgunlaşma derecesinin orta ileri olgun olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.23.3. İnce Tabaka Kromatografi Analiz

Petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak elde etmemizi sağlayan bir analiz tekniğidir. Asfalttan arındırılmış olan Şırnak - Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğinde sızıntının üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin'ler yüzde olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen değerler Asfalten % 0, doymuş hidrokarbon %3.2, aromatik hidrokarbon %75.13, polar %21.57'dir. Sızıntı örneği büyük oranda aromatik hidrokarbonlardan oluşmuştur (Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

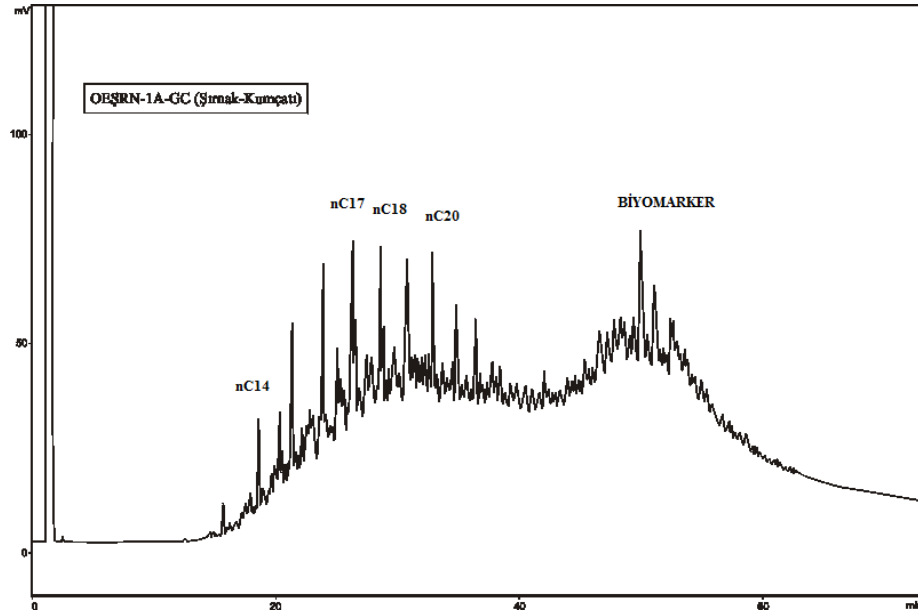
5.23.4. Özütleme Analizi

Özütleme analizini TOC değeri %1-2'den büyük çıkan örnekler üzerinde uygulayarak toplam özüt miktarı gram ve ppm olarak elde edilmiştir. Çünkü bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerinde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir. Şırnak – Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için bulunan değerler toplam özüt miktarı 8178 ppm, toplam özüt miktarı 0.262 g'dır. Böylece doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobileşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmıştır (Tissot ve Welte 1978).

5.23.5. Kolon Kromatografi Analizi

Şırnak - Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktarları tayin edilmiştir. Doymuş hidrokarbon miktarı 0.023 g, aromatik hidrokarbon miktarı 0.068 g bulunmuştur. Aromatik hidrokarbon grupları baskındır. Örnek GC-MS'e hazırlanmıştır (Gülbay, 2004).

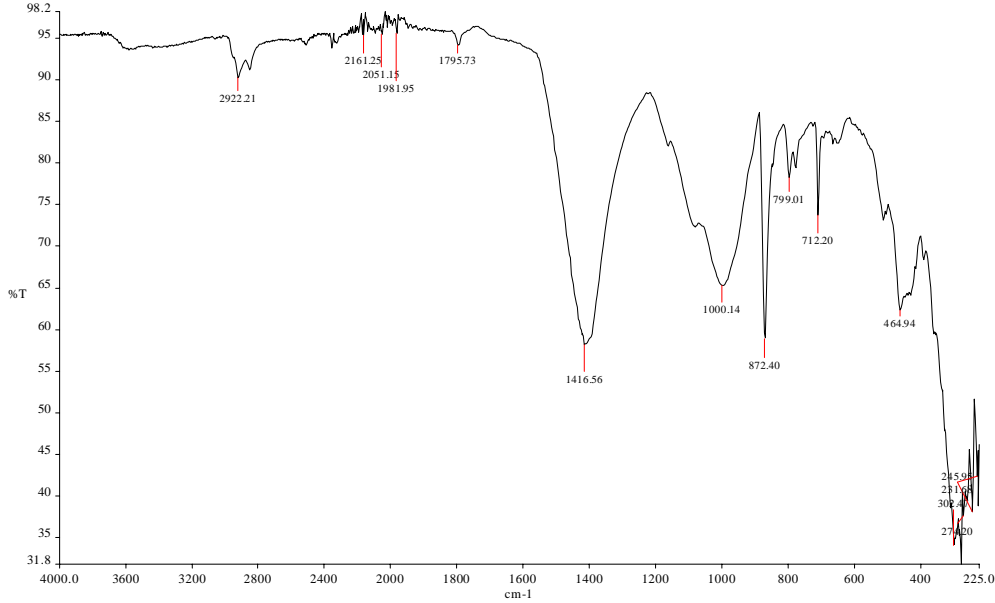
5.23.6. GC Analizleri



Şekil 5.89. Şırnak - Kumçatı GC kromatogramı

Şırnak - Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı > 1 , n-alkan dağılımı n-C₁₅ – n-C₂₂ aralığı; belirgindir. Pr / Ph > 1 ise daha az indirgen bir ortamda bulunmaktadır. Biyomarkerlar belirgindir (Hunt, 1979).

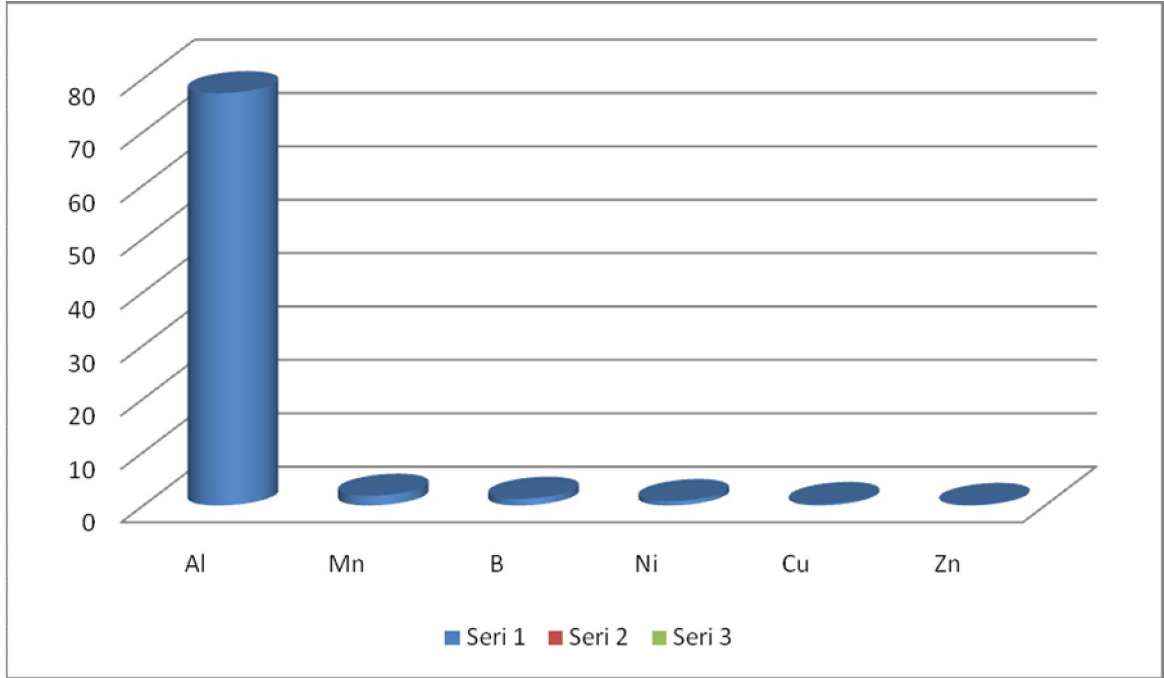
5.23.7. İnfrared spektroskopisi Analizi



Şekil 5.90. Şırnak – Kumçatı İnfrared Spektroskopisi

Şırnak (Kumçatı) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 712.20, 779.01 piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm^{-1} C-H bükme dışı düzlem) 1000.14 cm^{-1} , 872.40 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası) 1416.56 cm^{-1} – CH_3 metil grupları (1375 cm^{-1} etrafında – CH_3 metil grupları) 2922.21 cm^{-1} CH_2 - CH_3 germe bantları (2800- 2960 cm^{-1} CH_2 - CH_3 germe bantları) 2161.25, 2051.15, 1981.85, 1795.93 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur (2000-2960 cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011 Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.23.8. ICP-OES Analizi

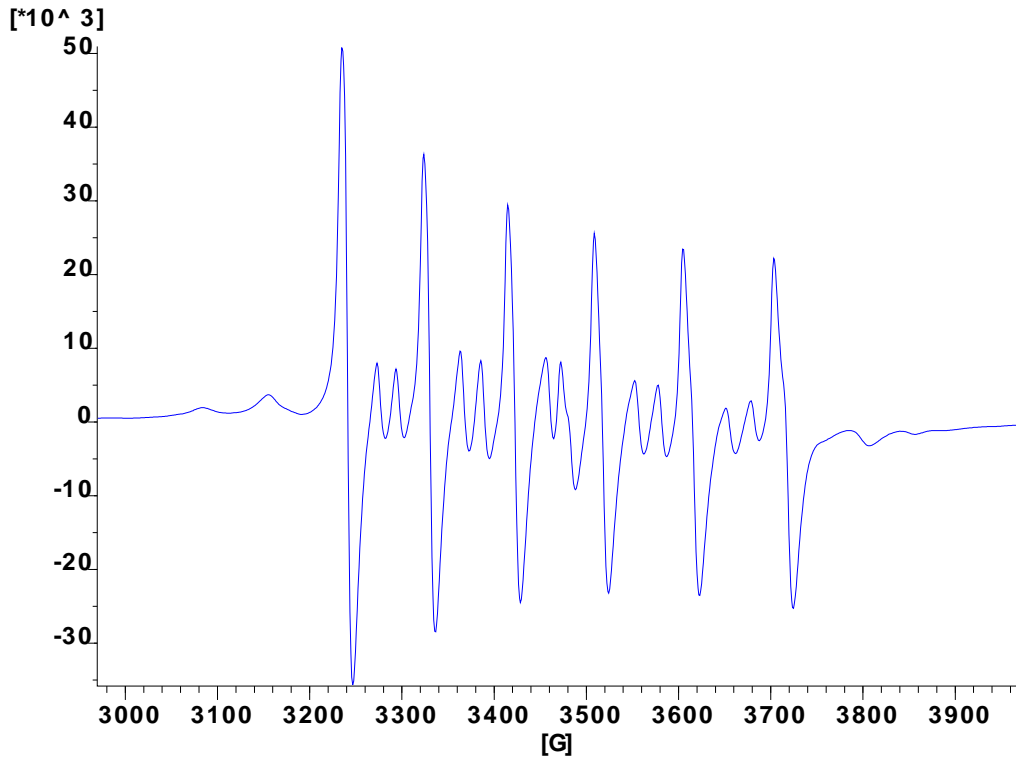


Şekil 5.91. Şırnak – Kumçatı iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Şırnak – Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 15765 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer >103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.281 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 77.24 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.094 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 1.826 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan

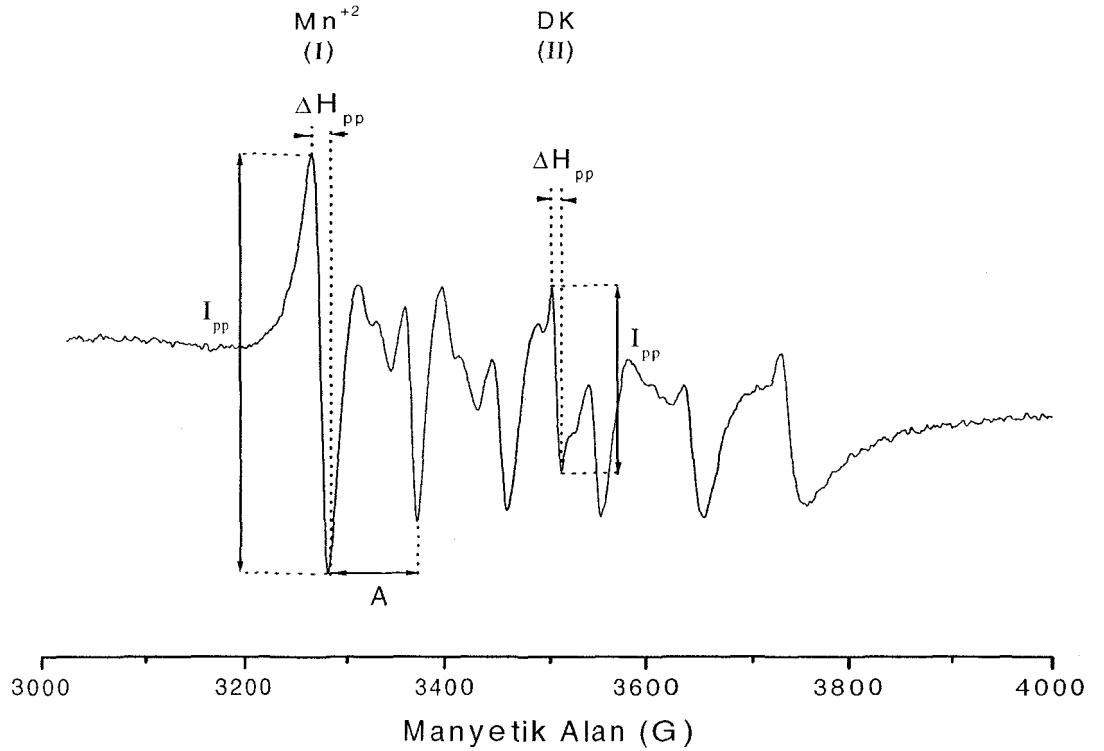
Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.264 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.817 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.23.9. ESR Analizi



Şekil 5.92. Şırnak Kumçatı iline ait ESR Spektroskopisi

Şırnak – Kumçatı iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Mn metalinin 1.826 ppm olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.12.).



Şekil 5.93. Örnek ESR Spektroskopisi

Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g= 2,0028$ olup $g= 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.24. Şırnak - Anıttepe Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.24.1. TOC Analizi

Şırnak – Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 36.31 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.24.2. ROCK-EVAL Analizi

Şırnak - Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 0.08 olup çizelge 4.3.'de 0,5 - 1 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen

miktarı ortadır. (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Şırnak - Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 7,6 olup çizelge 4.3.'de 5-10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Şırnak - Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 20 olup çizelge 4.4.'de 0-150 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler gaz kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Şırnak - Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 575 olup çizelge 4.2.'de > 460 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin aşırı olgun olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.24.3. İnce Tabaka Kromatografi Analiz

Petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak elde etmemizi sağlayan bir analiz tekniğidir. Asfalttan arındırılmış olan Şırnak - Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğinde sızıntının üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin'ler yüzde olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen değerler Asfalten % 0, doymuş hidrokarbon %4.6, aromatik hidrokarbon %70.95, polar %24.44'dır. Sızıntı örneği büyük oranda aromatik hidrokarbonlardan oluşmuştur (Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

5.24.4. Özütleme Analizi

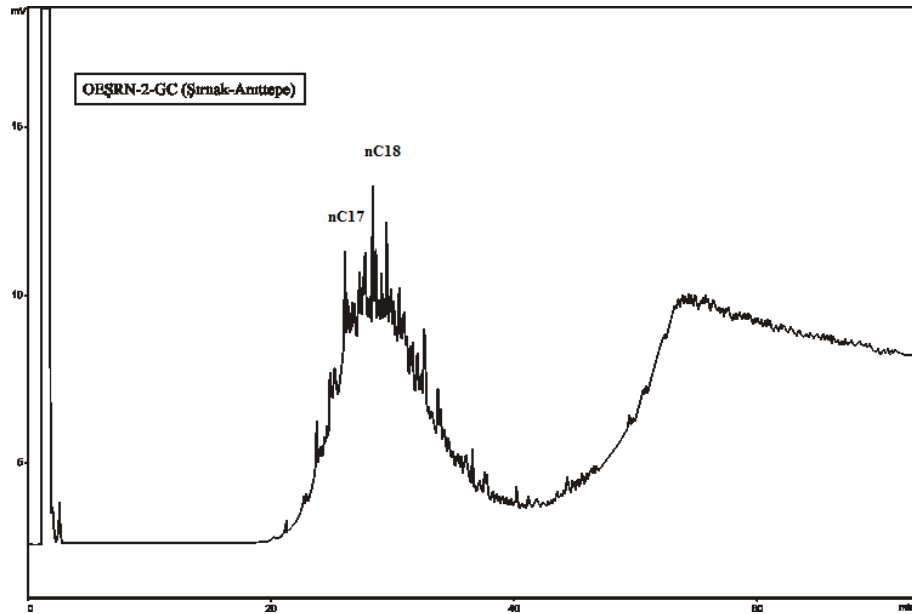
Özütleme analizini TOC değeri %1-2'den büyük çıkan örnekler üzerinde uygulayarak toplam özüt miktarı gram ve ppm olarak elde edilmiştir. Çünkü bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerinde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir. Şırnak – Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için bulunan değerler toplam özüt miktarı 815 ppm, toplam özüt miktarı 0.058 g'dır.

Böylece doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobileşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmıştır (Tissot ve Welte 1978).

5.24.5. Kolon Kromatografi Analizi

Şırnak - Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktarları tayin edilmiştir. Doymuş hidrokarbon miktarı 0.001 g, aromatik hidrokarbon miktarı 0.011 g bulunmuştur. Aromatik hidrokarbon grupları baskındır. Örnek GC-MS'e hazırlanmıştır (Gülbay, 2004).

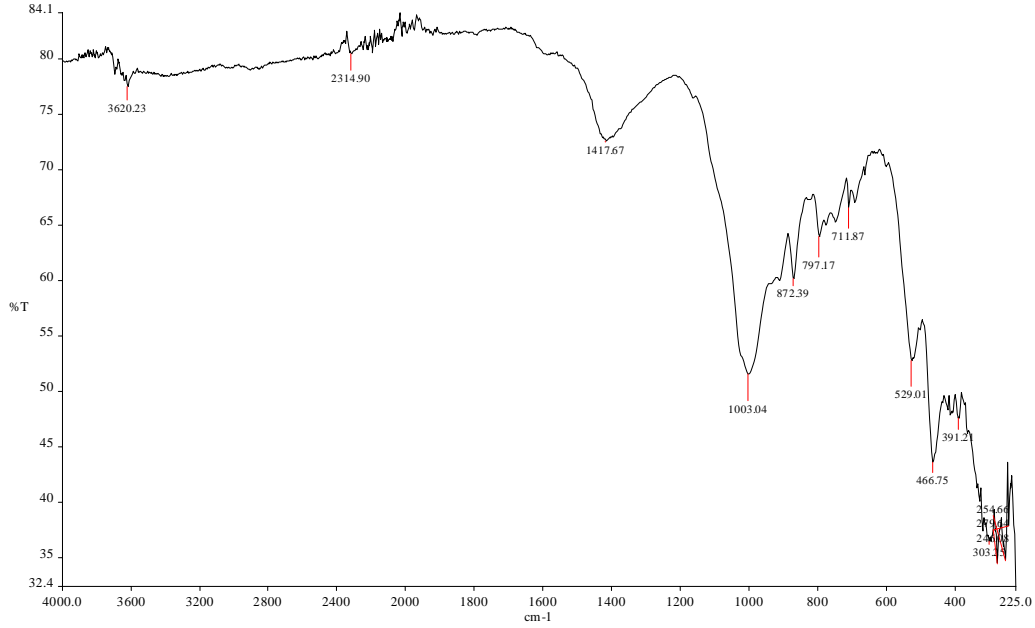
5.24.6. GC Analizleri



Şekil 5.94. Şırnak - Anıttepe GC kromatogramı

Şırnak - Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı < 1 , n-alkan dağılımı n-C₁₅ – n-C₂₀ aralığı; belirgindir. İleri biyo bozunma düzeyidir. Pr / Ph < 1 olduğundan indirgen bir ortamda bulunmaktadır (Hunt, 1979).

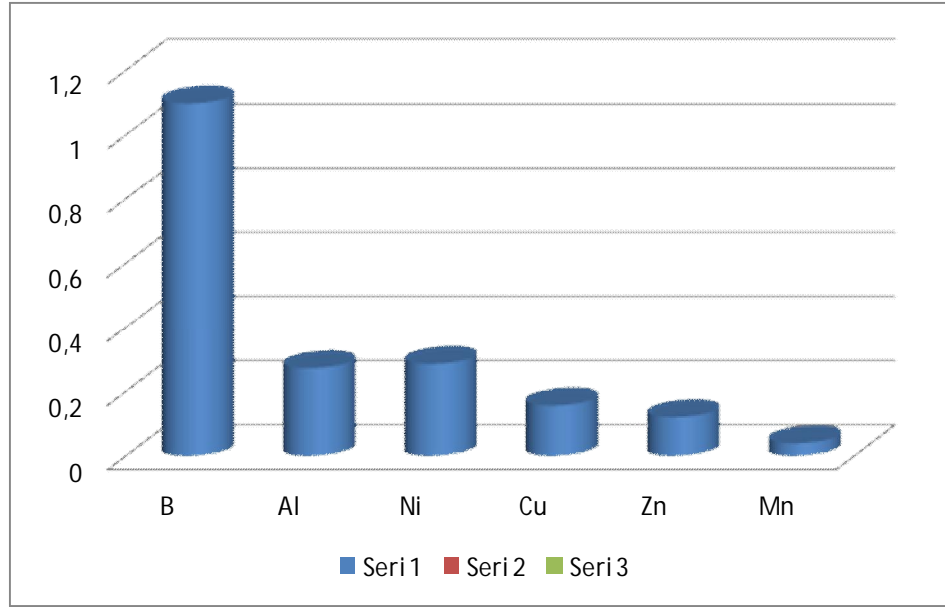
5.24.7. İnfrared spektroskopisi Analizi



Şekil 5.95. Şırnak – Anıttepe İnfrared Spektroskopisi

Şırnak (Anıttepe) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlenici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 711.87, 797.17, 529.01 cm⁻¹ piki C-H bükme dışı düzlem, (558 - 782 cm⁻¹ C-H bükme dışı düzlem) 1003.04 cm⁻¹, 872.09 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası (960 – 1170 cm⁻¹ n-alkan ve benzen halkası) 1417.67 cm⁻¹ –CH₃ metil grupları (1375 cm⁻¹ etrafında –CH₃ metil grupları) 2314.90, cm⁻¹ C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur (2000-2960 cm⁻¹ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.24.8. ICP-OES Analizi



Şekil 5.96. Şırnak – Anıttepe iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Şırnak – Anıttepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 15500 ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 103 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 23800 ppm, Cu metali için 0.159 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 0.275 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.123 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,3$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.042 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer $> 0,4$ ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B

metali için 1.100 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.288 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.25. Şırnak - Kayatepe Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.25.1. TOC Analizi

Şırnak – Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 49.37 olup çizelge 4.3’de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.25.2. ROCK-EVAL Analizi

Şırnak - Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 17.52 olup çizelge 4.3’de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Şırnak - Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 60.04 olup çizelge 4.3’de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Şırnak - Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 121 olup çizelge 4.4.’de 150- 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler gaz ve petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Şırnak - Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 465 olup çizelge 4.2.'de > 460 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin aşırı olgun olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.25.3. İnce Tabaka Kromatografi Analiz

Petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak elde etmemizi sağlayan bir analiz tekniğidir. Asfalttan arındırılmış olan Şırnak - Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğinde sızıntının üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin'ler yüzde olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen değerler Asfalten % 31.4, doymuş hidrokarbon %6.39, aromatik hidrokarbon %28.54, polar %33.67'dir. Sızıntı örneği büyük oranda polar maddelerden oluşmuştur. (Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

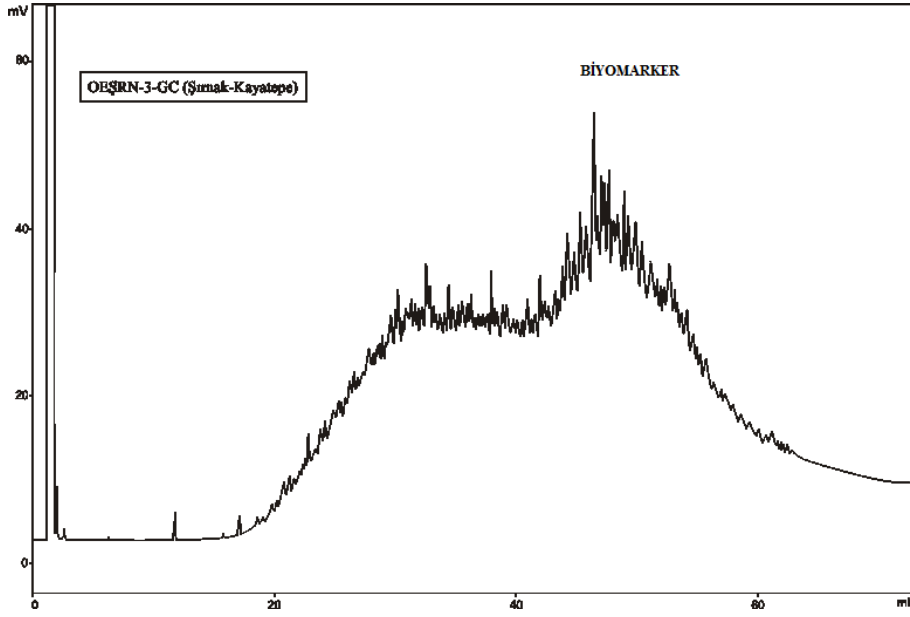
5.25.4. Özütleme Analizi

Özütleme analizini TOC değeri %1-2'den büyük çıkan örnekler üzerinde uygulayarak toplam özüt miktarı gram ve ppm olarak elde edilmiştir. Çünkü bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir. Şırnak – Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için bulunan değerler toplam özüt miktarı 212068 ppm, toplam özüt miktarı 0.123 g'dır. Böylece doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobileşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmıştır (Tissot ve Welte 1978).

5.25.5. Kolon Kromatografi Analizi

Şırnak - Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktarları tayin edilmiştir. Doymuş hidrokarbon miktarı 0.017 g, aromatik hidrokarbon miktarı 0.025 g bulunmuştur. Aromatik hidrokarbon grupları baskındır. Örnek GC-MS'e hazırlanmıştır (Gülbay, 2004).

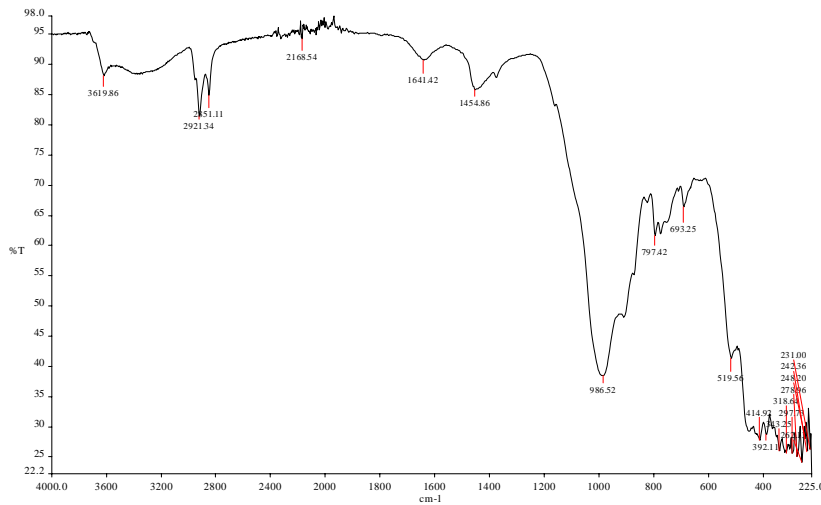
5.25.6. GC Analizleri



Şekil 5.97. Şırnak - Kayatepe GC kromotogramı

Şırnak - Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin değil, n-alkan dağılımı n-C₁₅ – n-C₃₂ aralığı; biyo bozunmuştur. Biyomarkerlar belirgindir (Hunt, 1979).

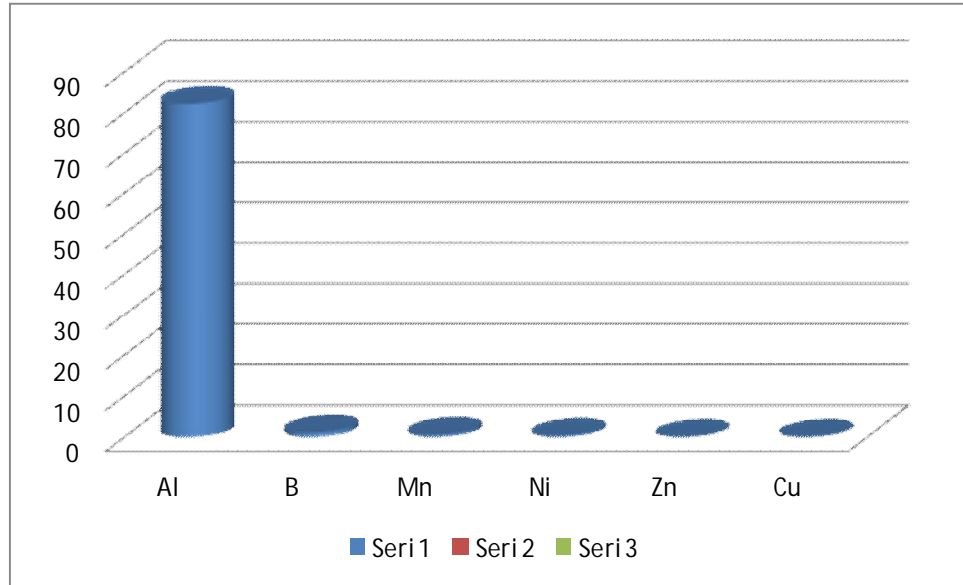
5.25.7. İnfrared spektroskopisi Analizi



Şekil 5.98. Şırnak – Kayatepe İnfrared Spektroskopisi

Şırnak (Kayatepe) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlетici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 693.25 , 519.56 , 797.42cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782\text{cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 986.52cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170\text{cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1454.86cm^{-1} – CH_3 metil grupları (1375cm^{-1} etrafında $-\text{CH}_3$ metil grupları) 2921.34 , 2851.11cm^{-1} $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları ($2800- 2960\text{cm}^{-1}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_3$ germe bantları) 3619.56cm^{-1} – OH grubu ($3350-3400\text{cm}^{-1}$ –OH grubu) 2168.54cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur ($2000-2960\text{cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.14.).

5.25.8. ICP-OES Analizi

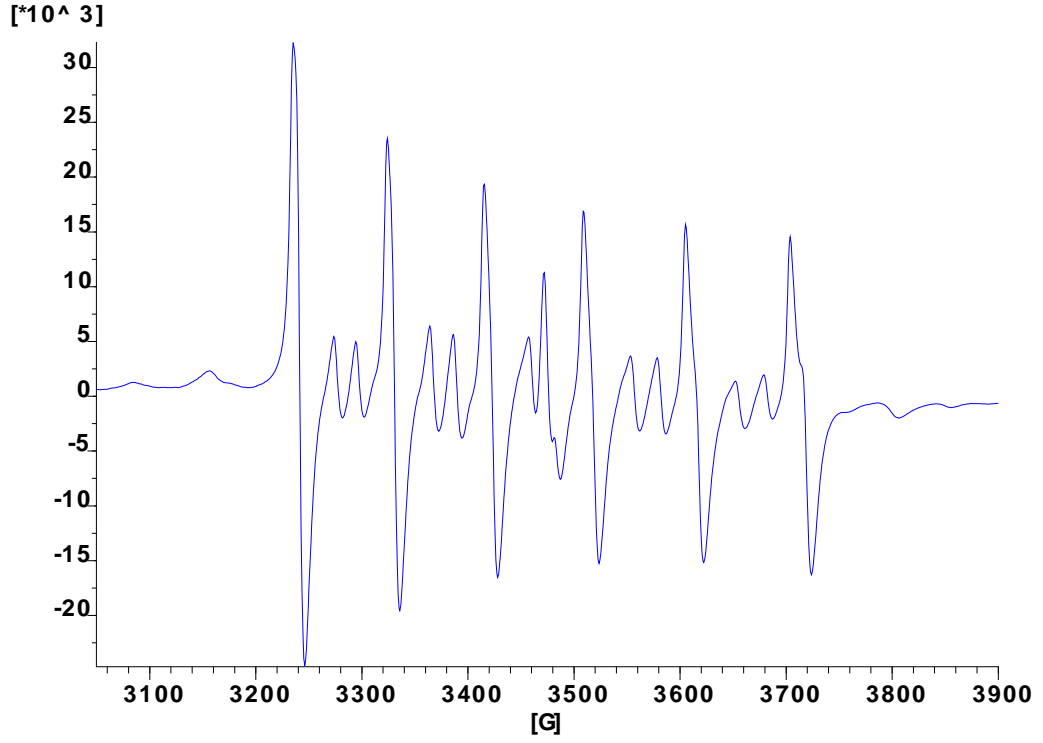


Şekil 5.99. Şırnak – Kayatepe iline ait metal değerlerinin grafiğe aktarımı

Şırnak – Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Fe, Al, Zn, Mn, B, Ni, Cu metallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Fe metali için 15795ppm değeri bulunmuş olup doğada su için kirliliğine neden olacak değer $>103\text{ppm}$, doğada toprak için kirliliğine neden

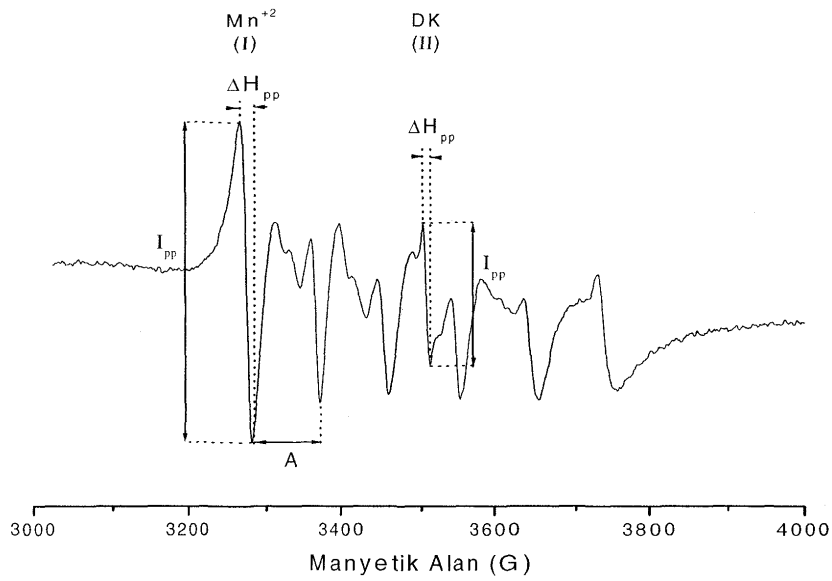
olacak değer >23800 ppm, Cu metali için 0.190 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 1.81 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Cu değer Aralığı 1.5–100 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.057 ppm, Al metali için 82.38 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 54 ppm, Zn metali için 0.192 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 0.93 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 0.005 – 0.3, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Zn değer Aralığı 5.8–260 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Mn metali için 0.710 ppm olup, doğada su için kirliliğine neden olacak değer > 3.37 ppm, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,4 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Mn değer Aralığı 0.005 – 0.3, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.670 ppm, B metali için 1.232 ppm olup, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 0.005 – 0.4, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan B değer Aralığı 22–1200 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.080 ppm, Ni metali için 0.455 ppm olup, doğada toprak için kirliliğine neden olacak değer > 0,3 ppm, dünyada hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 0.0005 – 0.05, Türkiye’de hidrokarbon sızıntılarında bulunan Ni değer Aralığı 3.1–1600 ppm, kaynak kaya içindeki metal miktarı ise 0.095 ppm’dir (Amorim 2007, Duyck, 2007, Hoşhan 2001, Swaine 2000, Gülbin 2007, Çizelge 4.12.).

5.25.9. ESR Analizi



Şekil 5.100. Şırnak Kayatepe iline ait ESR Spektroskopisi

Şırnak – Kayatepe iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan ICP-OES analizinde elde edilen bulgularda Mn metalinin 0.710 ppm olduğu bulunmuştur (Çizelge 4.12.).



Şekil 5.101. Örnek ESR Spektroskopisi

Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g= 2,0028$ olup $g= 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.26. Şırnak - Siyahkaya Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.26.1. TOC Analizi

Şırnak – Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 45.14 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında olup kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters, 1986).

5.26.2. ROCK-EVAL Analizi

Şırnak - Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 15,3 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Tissot ve Welte 1978).

Şırnak - Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 132,6 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir (S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Şırnak - Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 294 olup çizelge 4.4.'de 150- 300 Aralığında yer alıp hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler gaz ve petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986).

Şırnak - Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 445 olup çizelge 4.2.'de 445-460 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin orta ileri olgun olduğunu gösterir (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.26.3. İnce Tabaka Kromatografi Analiz

Petrol ve bitüm örnekleri içindeki hidrokarbon gruplarını yüzde olarak elde etmemizi sağlayan bir analiz tekniğidir. Asfalttan arındırılmış olan Şırnak - Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğinde sızıntının üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin'ler yüzde olarak elde edilmiştir. Bulunan değerler yüze tamamlanarak asfalt yüzdesi bulunmuştur. Elde edilen değerler Asfalten % 19.7, doymuş hidrokarbon %7.47, aromatik hidrokarbon %47.68, polar %25.15'dir. Sızıntı örneği büyük oranda aromatik hidrokarbonlardan oluşmuştur (Rogers ve diğ., 1999, Perez, 2005, Sanchez ve Permanyer, 2006).

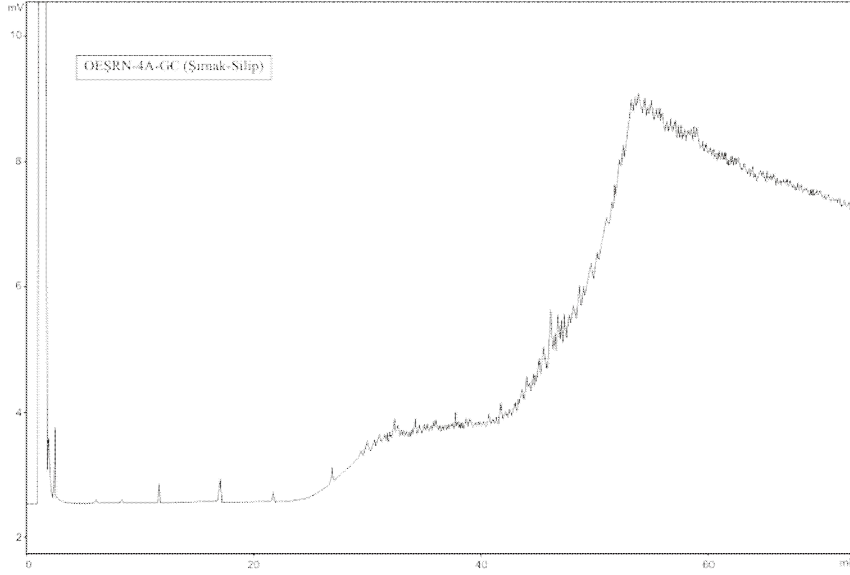
5.26.4. Özütleme Analizi

Özütleme analizini TOC değeri %1-2'den büyük çıkan örnekler üzerinde uygulayarak toplam özüt miktarı gram ve ppm olarak elde edilmiştir. Çünkü bu değerden düşük TOC değerine sahip kayaların ekonomik değerde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir. Şırnak – Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için bulunan değerler toplam özüt miktarı 97530 ppm, toplam özüt miktarı 0.312 g'dır. Böylece doymuş hidrokarbonlar, aromatikler, heterobleşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmıştır (Tissot ve Welte 1978).

5.26.5. Kolon Kromatografi Analizi

Şırnak - Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneği için doymuş, aromatik ve polar hidrokarbon grupları ayrılarak miktarları tayin edilmiştir. Doymuş hidrokarbon miktarı 0.003 g, aromatik hidrokarbon miktarı 0.075 g bulunmuştur. Aromatik hidrokarbon grupları baskındır. Örnek GC-MS'e hazırlanmıştır (Gülbay, 2004).

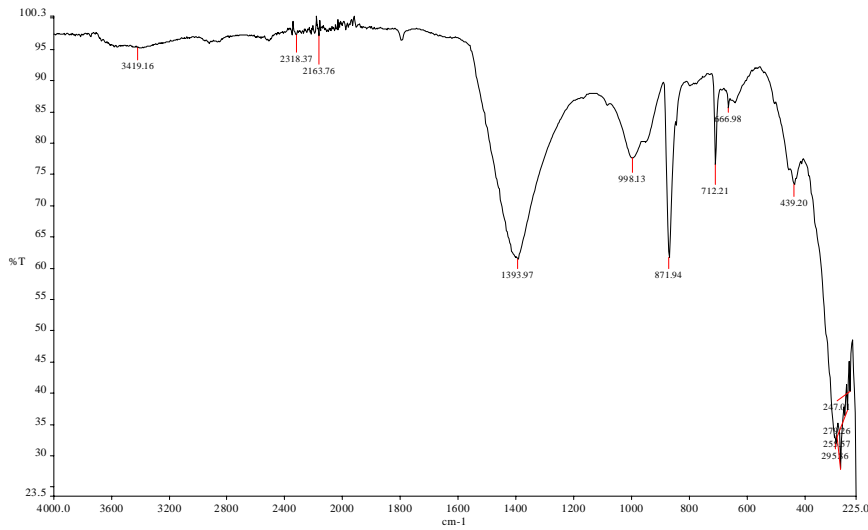
5.26.6. GC Analizleri



Şekil 5.102. Şırnak - Siyahkaya GC kromatogramı

Şırnak - Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımları elde edilmiş kromatogramlarda pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanmıştır (Peters ve Moldawan, 1993). Pr/Ph oranı belirgin değil, n-alkan dağılımı n-C₁₅ – n-C₃₂ aralığı; biyo bozunmuştur. İleri biyo bozunma düzeyindedir (Hunt, 1979).

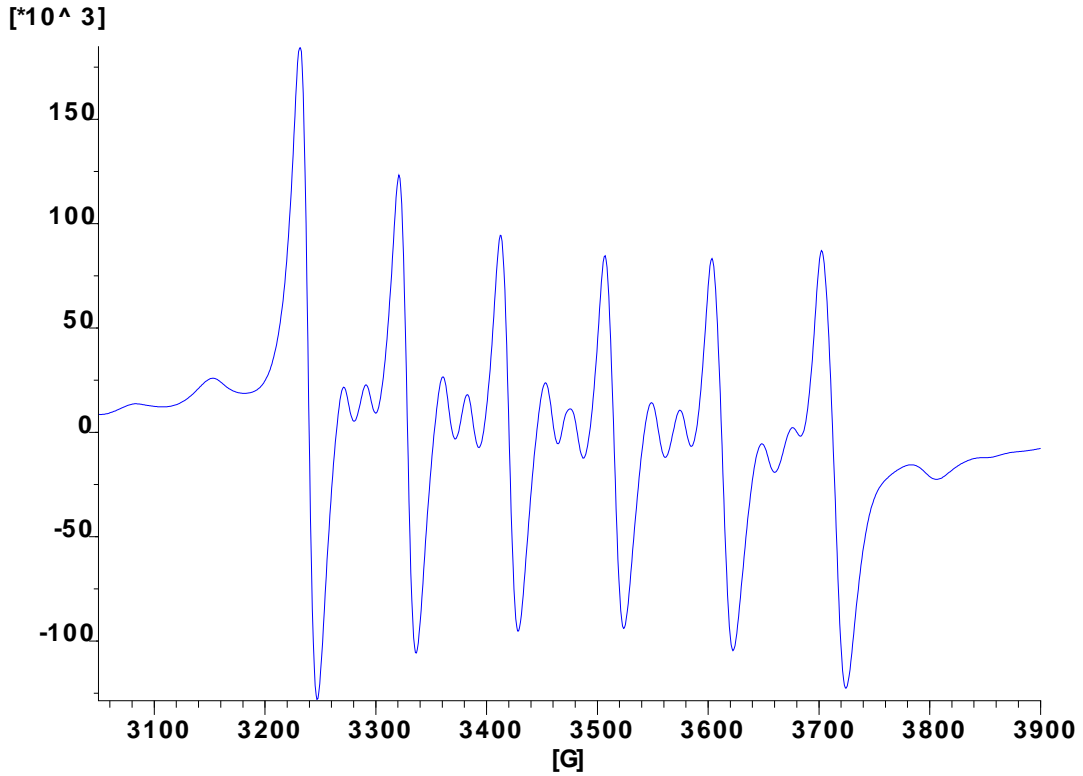
5.26.7. İnfrared Spektroskopisi Analizi



Şekil 5.103. Şırnak - Siyahkaya İnfrared Spektroskopisi

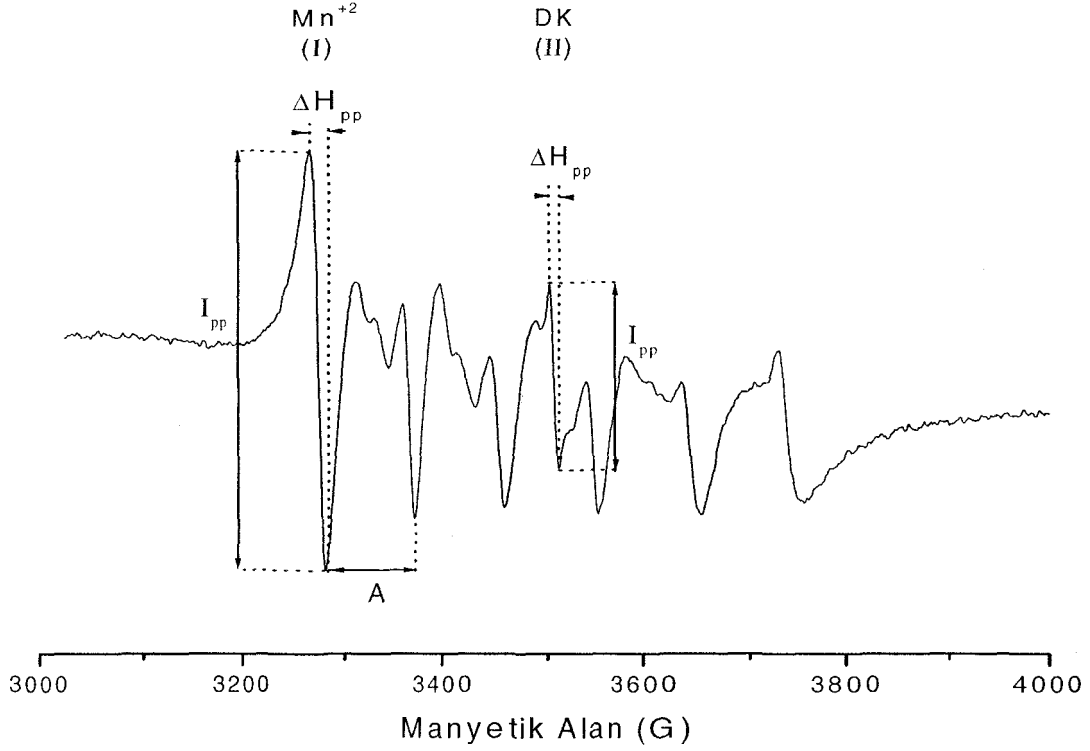
Şırnak (Siyahkaya) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirlетici kaynakların etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen $666,98, 712,21 \text{ cm}^{-1}$ piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782 \text{ cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) $998,13, 871,94 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) $1393,97 \text{ cm}^{-1}$ – CH_3 metil grupları (1375 cm^{-1} etrafında – CH_3 metil grupları) $2163,66, 2318,37 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları ($2000-2960 \text{ cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) $3419,16 \text{ cm}^{-1}$ –OH grubu bulunmuştur ($3350-3400 \text{ cm}^{-1}$ –OH grubu) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack).

5.26.8. ESR Analizi



Şekil 5.104. Şırnak Siyahkaya iline ait ESR Spektroskopisi

Şırnak – Siyahkaya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde yapılan Yapılan ESR analizinde de bu örnekte şekil ESR Spektroskopisi göz önünde bulundurularak;



Şekil 5.105. Örnek ESR Spektroskopisi

Oda sıcaklığında kaydedilen ESR spektrumlarında Mn^{+2} altılı rezonans geçişleri ile ortası $g = 2,0020$ olup $g = 2.0050$ değerine yakın, kökçe kaynaklı tek rezonans geçişini birlikte oluşturduğu söylenebilir (Coşkun, 2004, Köseoğlu, Köksal 2003, Engin, Güven, Köksal, 1999).

5.27. Şırnak - Avgamasya Örneğine Ait Sonuç Ve Öneriler

5.27.1. TOC Analizi

Şırnak – Avgamasya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; TOC % değeri 40.98 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp kaynak kaya oluşum potansiyeli çok iyidir (TOC % değeri kaynak kaya oluşum potansiyelini tanımlar.) (Çizelge 4.3, Peters, 1986).

5.27.2. ROCK-EVAL Analizi

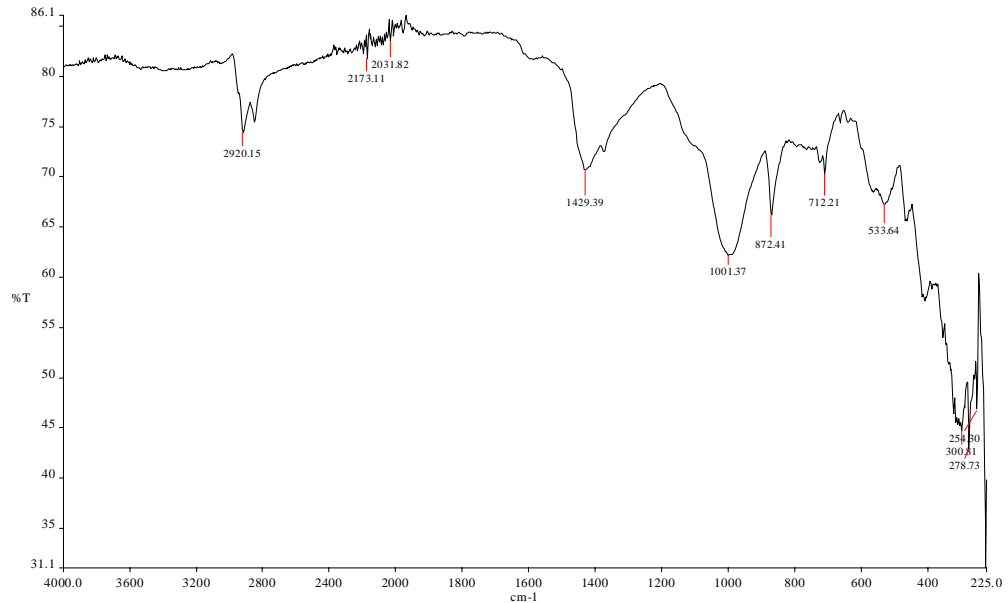
Şırnak - Avgamasya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S1 değeri 18,6 olup çizelge 4.3.'de > 2 Aralığında yer alıp hidrokarbonlara dönüşebilen miktarı çok iyidir (S1 değerleri Jenetik potansiyelin hemen hidrokarbonlara dönüşebilen miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3.,Tissot ve Welte 1978).

Şırnak - Avgamasya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; S2 değeri 118,5 olup çizelge 4.3.'de > 10 Aralığında yer alıp Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarı çok iyidir(S2 Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonların miktarını tanımlar.) (Çizelge 4.3., Peters ve Cassa, 1994).

Şırnak - Avgamasya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; HI değeri 289 olup çizelge 4.4.'de 150- 300 Aralığında yer alıp Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler gaz ve petrol kökenli olduğunu gösterir (HI Hidrokarbon tipini tanımlayan jeokimyasal parametreleritanımlar.) (Çizelge 4.4., Peters ve Cassa, 1994, Peters, 1986)

Şırnak - Avgamasya iline ait hidrokarbon sızıntı örneğini incelediğimizde; T_{max} değeri 447 olup çizelge 4.2.'de 445-460 Aralığında yer alıp olgunlaşma derecesinin orta ileri olgun olduğunu gösterir. (Hidrokarbon oluşumunun maksimum olduğu evredeki sıcaklığı tanımlar.) (Çizelge 4.2., Peters ve Cassa, 1994).

5.27.3. İnfrared Spektroskopisi Analizi



Şekil 5.106. Şırnak – Avgamasya İnfrared Spektroskopisi

Şırnak (Avgamasya) sızıntı bölgesinden alınan numune örneğini incelediğimizde; sızıntı kirliliği ve kirleticiler kaynağın etkisini ölçmek ve türlerini tanımlamak ve aromatik, diaromatik, poliaromatikleri karakterize edebilmek için İnfrared spektroskopisi yapılmıştır. Yapılan analizde elde edilen değerler; gözlenen 533.64 , 712.21cm^{-1} piki C-H bükme dışı düzlem, ($558 - 782\text{cm}^{-1}$ C-H bükme dışı düzlem) 872.41 , 1001.37cm^{-1} n-alkan ve benzen halkası ($960 - 1170\text{cm}^{-1}$ n-alkan ve benzen halkası) 1429.39cm^{-1} -CH₃ metil grupları (1375cm^{-1} etrafında -CH₃ metil grupları) 2920.15 , 2173.15 , 2031.82cm^{-1} C-H alifatik absorpsiyon bantları bulunmuştur ($2000-2960\text{cm}^{-1}$ C-H alifatik absorpsiyon bantları) (Ganjali, Niknafs, Khosravi, 2007, En-Alba-Lurot, Guiliana, Doumenq Bertrandj, Mille, 1995, Yordanov, Tsonev, Dimitrov, Petkov, 2011, Odebunmi, Adeniyi, 2006, Gruse, Stevens, 1960, Olajire, Oderinde, 1996, 1998, Olajire, 1998, Lynch, Brown, 1973, Kawahara, 1969, 1970, 1972, Mattson, 1872, Mattson, Mark, Kolpack, Schutt, 1970, Çizelge 4.12.).

ÖNLEMLER

Günümüzde nüfusun hızlı artışı beraberinde insan ihtiyaçlarının çoğalması, kıt kaynakların daha rasyonel bir biçimde kullanılmasına neden olmuştur. Bu ihtiyaçların başındada enerji gelmektedir. Bu artan enerji talebiyle birlikte var olan enerji ihtiyacını karşılayabilmek amacıyla en çok kullanılan kaynaklardan birihidrokarbon sızıntılarıdır. Ancak bu kaynakların kullanımını bir yandan artan enerji talebini karşılarken bir yandandatoprak, hayvan, bitki ve dolayısıyla insan sağlığı için tehdit edici ve zarar verici boyuttadır. Güneydoğu Anadolu Bölgesi sızıntılar yönünden zengin, verimli ve olgunlaşmış bir bölgedir. Bölgenin sızıntılar yönünden zengin olması çalışma için uygun koşullar sağlayarak bu bölgelerde uygun yöntemlerle yapılan çalışmalarla hidrokarbon sızıntılarının organik madde miktarı, organik madde tipi, olgunluk gibi parametrelerin belirlenmesinin yanı sıra çoğu ekolojik sistem için zararlı olan eser elementlerin hangilerini bulundurduğunun tespit edilmesi ve bunların zararlı etkilerinin neler olduğunun tespit edilip üründen ayrıştırılması veya etkisi daha az zararlı olan maddelere dönüştürülmesinde çözümler aranması konusunda yol gösterici olmuştur.

Bununla birlikte hidrokarbon sızıntılarını içerisinde mevcut bulunan “eser elementler” miktar olarak az olmakla birlikte, bazılarının ürün kalitesi üzerinde bazılarında ekolojik sistem üzerindeki etkileri oldukça önemlidir. Güneydoğu Anadolu

Bölgesindeki Adıyaman iline ait Çınarcık UğurcaNarlıkİçmeler Durukaynak, Batman iline ait Boğazköy, Tala, Gercüş, Diyarbakır iline ait Sadi, Kilis iline ait Sakızlık, Koçağız, Mardin iline ait Yeşilli, Siirt iline ait Eruh, Şırnak iline ait Kumçatı, Anittepe, Kayatepe noktalarından alınan katı sızıntı örneklerinde yapılan analizler sonucu Fe, Al, Mn, B, Pb, Ni miktarları yüksek çıkmıştır. Hidrokarbon sızıntılarında tespit ettiğimiz metaller içerisinde toprak için; Fe, Al yüksek derecede Pb, Ni orta derecede, B, Cu, Mn, Zn ise düşük derecede zehirli kimyasal etki göstermektedir. Toprakta biriken bu maddelerin birçok kaynağı vardır. Maddeler önce toprağa daha sonra da bitkilere geçerek neticede, kirletilmiş su ve toprak gibi önemli çevre, tarım ve sağlık problemlerine yol açmaktadır. Fe, Al, Pb, Ni, B, Cu, Mn, Zn metallerini bitki ve hayvan için gereklilik yönünden incelediğimizde; Al metali dışında diğer metallerin gerekli olduğu, bitki ve hayvan için zararı yönünden incelediğimizde; hepsinin zararlı olduğu, insan sağlığı için zararı yönünden incelediğimizde; hepsinin zararlı olduğu, kirletici olup olmadığı yönünden incelediğimizde; Mn metali dışında hepsinin zararlı olduğu bulgularına ulaşılmıştır.

Yer kabuğunda en çok bulunan elementlerden biri olan Fe toprağın ana bileşeni olup, bitkilerde fotosentez ve solunumda katalizör görevi görür ve şeker ve nişasta oluşumunda görev alır. Demir aynı zamanda diğer enzimleri aktive eder. Ancak Fe metalinin miktarı sınır değerini aştığı zaman toprağın veriminin ve elde edilen ürünün kalitesinin düşmesine neden olur. Ayrıca bitki köklerini tehdit eder bir seviyede zehirlidir.

Yer kabuğunda en çok bulunan sekiz elementten (oksijen, silisyum, demir, magnezyum, sodyum, potasyum, alüminyum, kalsiyum) biri olan Al, topraktaki kilin ana bileşenlerindedir. Bazik veya nötr pH değerlerinde alüminyum, bitkiler için problem oluşturmaz. Bununla birlikte, asidik topraklarda Al toprakta çözünebilir bir şekli olan Al^{+3} , bitki köklerini tehdit eder bir seviyede zehirlidir.

Bu durum için alınabilecek önlemlerin başında bu bölgede yaşayan halkı bu konuda bilgilendirmek ve bilinçlendirmek olmalıdır. Ayrıca bu sızıntıların çok yakınında bulunan topraklarda tarımsal etkinliklerin yapılmaması bu konuda alınabilecek önlemlerden biridir. Bu konuda çalışmalar yapan MTA gibi kurumlarla iş birliği yapılarak verimsizleşen topraklar verimli halede dönüştürülebilir. Ayrıca çevreye

zarar veren maddeleri yok etmek veya bunların tesirini azaltmak için bitkilerin kullanılması da alınabilecek önlemlerden biridir.

Bu metoda bitkilerle iyileştirme metodu' denir. Kirletilmiş toprağın mühendislik gerektiren teknolojilerle temizlenmesi oldukça maliyetli bir işlemdir ve görüntü kirliliğine yol açmaktadır. Bazı bitki türlerine, topraktan bünyelerine gelen metalleri; gövde, filiz ve yapraklarda biriktirme kabiliyeti bahşedilmiştir. Birikmenin olduğu bitki kısımları toplanıp hacimce küçültülmekte ve yeniden değerlendirilmek üzere depolanmaktadır. *Thlaspicarulescens* bitkisi örnek verilebilir.

KAYNAKLAR

- Abrams, M.A., 2005. Significance Of Hydrocarbon Seepage Relative To Petroleum Generation And Entrapment, *Marine And Petroleum Geology*, 22, 457–477.
- Allen, B.T. 1965. Zero-Field Splitting Parameter of the Mn^{++} Ion In Glassy In Polycrystalline Media, *J. Chem. Phys.* 3820, 43.
- Altunay, B., 2006. Çevre Biyoteknolojisi. Sızıntı, 335, 526-528.
- Amorim, F. Welz B., Costa A., Lepri F., Vale M., Ferreira S. 2007. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. 349–359.
- Balaz, P. Valko, M., Boldizarova, E. and Briancin, J. 2002. Properties and Reactivity of Mn- doped ZnS Nanoparticles, *Mater. Lett.* 57, 188-191.
- Barker, C., 1978. Plate tectonics, organic matter and basin evaluation (abs.): *AAPG Bulletin*, 62, 493.
- Barker, C., 1979. Organic geochemistry in petroleum exploration: *AAPG Continuing Education Course Note Series* 10, 159.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Gratzner, R., Lücke, Püttman, A., 2002. Parameters determining the carbon isotopic composition of coal and fossil wood in the early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin. Austria). *Organic Geochemistry*, 33, 1001–102.
- Bechtel, A., Gruber, W., Sachsenhofer, R.F., 2003. Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography organic geochemistry. and stable carbon isotopes. *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 53, 153-180.
- Bechtel, A., Markic, M., Sachsenhofer, R.F., Jelen, B., Gratzner, R., Lücke, A., 2004. Paleoenvironment of the upper Oligocene Trbovlje coal seam (Slovenia). *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 57, 23–48.
- Bechtel, A., Gratzner, R., Sachsenhofer, R.F., Gusterhuber, J., Lucke A., Puttmann W., 2008. Biomarker and carbon isotope variation in coal and fossil wood of Central Europe through the Cenozoic. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 262, 166–175.

Bezerra, M.A., Maêda , S.M.N., Oliveira , E.P., Carvalho , M.F.B., Santelli, R.E., 2007, Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction, 62, 985–991.

Bleaney, B. and Rubins R.S. 1961. Explanation of some forbidden transitions in paramagnetic resonance, Proc. Phys. Soc. 77, 103-112.

Borkowska-Burnecka, J., Szymczycha-Madeja, A., Zyrnicki W., 2010, Determination of toxic and other trace elements in calcium-rich materials using cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry, 182, 477–483.

Breuer E., Shimmield G., Peppe O., 2008. Assessment of metal concentrations found within a North Sea drillcuttings pile. 56, 1310-1322.

Bozhanov, S., Karadjova, I., Alexandrov, S., 2007. Determination of trace elements in the Lavender inflorescence (*Lavandula angustifolia* Mill.) — Lavender oil system, 86, 119-123.

Bu-Olayan, A.H., Subrahmanyam, M.N.V., 1997, Accumulation of copper, nickel, lead and zinc by snail, *Lunellu coronatus* and pearl oyster, *Pinctada radiata* from the Kuwait coast before and after the gulf war oil spill, 197, 161-165.

Buchardt, B., F.G. Christiansen, H. Nohr-Hansen, N.H. Larsen, and P. 1989. Ostfeldt, Composition of organic matter in source rocks, in F.G. Christiansen, eds.,

Petroleum Geology of North Greenland: Gronlands Geologiske Undersogelse Bulletin, v.158, p.32–39.

Burgos P., Madejo'n E., Pe'rez-de-Mora A., Cabrera F., 2008. Horizontal and vertical variability of soil properties in a trace element contaminated area. 10, 11-25.

Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B., Paulet, J., 1992, Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a West African Lower Cretaceous "Lacustrine" Section. Organic Geochemistry, 19, 41–52.

Clarke, R.H., Cleverly, R.W., 1991. Petroleum Seepage And Postaccumulation Migration. In: England WA, Fleet JA (Eds) Petroleum Migration. Geological Society Publication, Geological Society Publication, 265–271.

Clementz, D.M., Demaison, G.J. and Daly, A.R., 1979. Well site geochemistry by programmed pyrolysis, 11th Offshore Technology Conference, Houston, April, 3410.

Coşkun M., 2004. Mn^{+2} içeren bazı gıda proteinlerinin kararlılıklarının ESR yöntemi ile incelenmesi. Yüksek Lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 3-39.

Duyck, C. Miekeley N. Silveira, C. Aucélio, R. Campos, R. Grinberg, P. Brandão G., 2007, The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry 939–951.

Dvoranova, D., Brezova, V., Mazur, M., Malati, M. 2002. Investigations of metal-doped titanium dioxide photocatalysts, *Appl. Catal.* 37, 91-105.

Echeandía, J.S., Prego, R., García A.C., 2008. Influence of the heavy fuel spill from the Prestige tanker wreckage in the overlying seawater column levels of copper, nickel and vanadium (NE Atlantic ocean), 72, 350–357.

En-Alba-Lurot, F., Guiliana M., Doumenq P., Bertrandj. C., Mille. G. 1995. Photooxidation of biphenyls in natura sea water. *Intern. J. Invern. Annl. Chem.* 27, 61-69.

Engin, K., Güven, O., Köksal F., 1999. Thermoluminescence and electron spin resonance properties of some travertines from Turkey. 51, 729-746.

Espitalie, J., La Porte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Le Plat, P., Paulet, J. and Boutefeu, A., 1972. Methodé rapide de caractérisation des roches mères de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution: *Rev. L'Inst. Francais pétrole*, 32,1, 23-42.

Espitalie, J., Madec, M. and Tissot, B., 1980. Role of mineral matter in kerogen pyrolysis: Influence on petroleum generation and migration. *AAPG Bulletin*, 64, 58-66.

Espitalie, J., Deroo, G. and Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (deuxième partie): *Revue Institut Francais du Pétrole*, 40, 755-784.

Fakih M., DavrancheM., Dia A., NowackB., MorinG., PetitjeanP., ChâtellierX., GruauG., 2009. Environmental impact of As(V)–Fe oxyhydroxide reductive dissolution: An experimental insight. 259, 290-303.

Fleeger, J.W., Carman, K.R., and Nisbet, R.M., 2003 Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems, 317, 1-3.

Fowler, M.G. and A.G. 1980. Douglas, Distribution and structure of hydrocarbons an four organic-rich Ordovician rocks, *Organic Geochemistry*, v.6, pp:105-114.

Gao, J., Zhang, S.H. 2002, Dimanganese (II) – catalase- like model complexesi synthesis, structure characterization and catalytic mehanism, *J. Mol. Catal. A.* 186, 25-32.

Ganjali, S. T., Niknafs, B. N., Khosravi, M. 2007. Photooxidation of crude petroleum maltenic fraction in natürel simulated conditions and structral elucdation of photoproducts, 4,1,37-42.

Gehman, H.M., Jr., 1962. Organic Matter In limestones, *Geochimica Cosmochimica Acta*, 26, 885-897.

Grantham, P.J., 1986. Sterane Isomeration and Moretane/Hopane Ratios in Crude Oils derived from Tertiary Source Rocks. *Organic Geochemistry*, 9, 293-304.

Gruber, W. and Sachsenhofer, R.F., 1991. Coal deposition in the Noric Depression (Eastern Alps): raised and low-lying mires in Miocene pull-apart basin. *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 48, 89–114.

Gruse, W.A.; Stevens, D.R., 1960. *Chemical Technology of Petroleum*, McGraw Hill Book Co:p 675, New York.

Gündüz T. 1998. Çevre Sorunları, Sayfa:131-134.

Gülbay, R.K. 2004. Kuzeybatı Anadolu'daki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri, çökeltme ortamları ve hidrokarbon potansiyeli, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon,

Gülbin, G., 2007, Geochemistry of trace elements in Çan coal (Miocene), 74, 28–40, Çanakkale, Turkey.

Hall, T.P.P., Hayes, W. And Williams, F.I.B. 1961. Paramagnetic reson of manganese *J. Cem. Physphys. Soc.* 833, 78.

Hammond L.J., Lee Y., Noble O.C., Beck N.J., Proffitt E.C., Sneddon J., 1998. Determination of cadmium, lead, and nickel by simultaneous multielement flame atomic absorption spectrometry in burned and unburned Venezuelan crude oil. 47, 261-266.

Hanson, A.D., 1999, *Organic Geochemistry and Petroleum Geology, Tectonics and Basin Analysis of Southern Tarim and Northern Qaidam Basin, Northwest China: Ph. D. Dissertatation*, Stanford University, 388, Stanford, California.

Hanson, A.D., Zhang, C., Moldowan, J.M., 2000. Liang, D.G., Zhang, B.M., Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, AAPG Bull., 84, pp. 1109–1111 Northwest China..

Hirsch, D.E.; Hopkins, R.L.; Coleman, H.J.; Cotton, F.O.; Thompson, C.J. 1972. Anal. Chem., 44, 915.

Hoşhan, P. 2001. İndüktif Olarak Eşlenmiş Plazma Emisyon Spektroskopisi (ICP-OES) Temel İlkeleri, TPOA Araştırma Merkezi Grup Başkanlığı, Yayın No: 32, Sayfa:75, Ankara.

Hoeve, H.G. and Ostenbyng, D.O. 1968. Electron Spin Resonance study Mn^{+2} in $CdCl_2$ Physical Review 167, 245-248.

Hunt, J.M. 1979 Volatile organic compounds in Quaternary sediments. 1,4, 219-224.

Hunt, J.M., 1993. Organic Geochemistry and Geology, 743.

Hunt, J.M., 1994. Organic Geochemistry and Geology: Freeman and Company, New York, ,743.

Hunt, J.M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology, W.H. Freeman and Company, New York, 743.

Jackson, L.P., 2004. United States Environmental Protection Agency, 5-8.

Jarvie, D.M. 1991. Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters. 93, 1–2, 79-99.

Jingru, B., Qing, W., Shuyuan, L., Chunyu, L., Xiaohui, G., 2008, Resarch On Release of Trace Elements At Retorting Of Huadian Oil Shale, 25, 1,17-26 .

Jokuty, P. M. Fingas, E. Meyer, C. Knobel, S. Whiticar, 1995. Hydrocarbon groups and their relationship to oil properties and behaviour, in: Proceedings of the Eighteenth Arctic and Marine Oilspill Program, Technical Seminar, Environment Canada, Ont., pp. 1–20, Ottawa.

Kalcon, I. and Sachsenhofer, R.F., 1999. Petrography, palynology and depositional environments of the Early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria). Int. Jour. Of Coal Geol., 41, 275–308.

Karayigit İ.A., Gayer A.R., Ortac E.F., 2001. Goldsmith S., Trace elements in the Lower PliocenefossiliferousKangallignites, Sivas, Turkey. 47, 73-89.

- Kasumov, V. T., Köksal F. 2003. Studies on bis (3,5- di-t-butyl-1, benzonel-oximetol manganese (II) and its mixed-ligan complexesi, *Snect. Actapart. A.* 59, 1151-1160.
- Kawahara, F. K. J.1969.*Enuiron. Sci. Technol.*, 3, 150.
- Kawahara, F. K., Ballinger, D. G.,1970.*Ind. Eng. Chern. Prod. Res.*9,553.
- Kawahara, F. K., J.1972. *Chornatogr. Sei.*,10,629.
- Koga, H., Horai, K. And Matumura, O. 1960. Electron Spin Resonance of Mn^{+2} in $SrCl_2$, $CdCl_2$, *J.Phys. Soc. Japon.* 15, 1340.
- Köseoğlu R., Köksal F., 2003. Detection of freeradicals in γ - irradiatedseasnail hard tissues by electron paramagnetic resonance. 59, 73-77.
- 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, *AAPG Bull.*, 74, 223-237.
- Longman, M.W. and S.E. Palmer, 1987, Organic geochemistry of Mid-continent Middle and Late Ordovician oils, *AAPG Bull.*, v.71, 938-950.
- Lynch P. F., Brown, W. C. 1973. Identifying Source of Petroleum by Infrared Spectroscopy. 7.13.1123-1127.
- Lumsden, N.D., Llyoyd, R.V. 1984. Mn(II) portionning between calcium and magnesium sites in Studies of dolomite oriyn, *Geochimica and Cosmochimica Acta.* 48, 1861-1865.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vadkenbroucke, M., Durand, B., 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin-1. Changes in the Configurations of Cyclic Isoprenoid Alkanes and Triterpanes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.
- Matsumoto, G., T. Torii, and T. Hanya, 1982, High abundance of algal 24-2thylcholesterol in Antarctic lake sediment, *Nature*, v.229, p.52-54.
- Mattson, J. S., 1971. *Anal. Chem.*, 43,1872.
- Mattson, J. S., Mark, H. B., Kolpack, R. L., Schutt, C. E., 1970.*ibid.*,42, 234.
- Moreno , T., Querol, X., Alastuey, A., Rosa , J., Campa , A.M.S., Minguillón, M.C., Pandolfi , M., Castanedo, Y.G., Monfort , E., Gibbons, W., 2010, Variations in Vanadium, Nickel and Lanthanoid Element Concentrations in Urban Air, 408, 4569–4579.

Nadkarni, R.A. 2000. Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubrications. *millennium analytics*, MNL44, 49

Nichols, P.D., Palmisano, A.C., Rayner, M.S., Smith, G.A. and White, D.C., 1990. Occurrence of novel C30 sterols in Antarctic sea-ice diatom communities during a spring bloom, *Organic Geochemistry*, v.15, pp. 503–508.

Odebunmi, E.O., Adeniyi, S.A., 2006. Infrared and Ultraviolet Spectrophotometric Analysis of Chromatographic Fractions of Crude Oils and Petroleum Products 21,1, 135-140.

Olajire, A.A.; Oderinde, R.A. 1996. *Nafta*.47, 259.

Olajire, A.A.; Oderinde, R.A. 1998. *J. Afr. Earth Sci.*27, 165.

Olajire, A.A. *Nafta* 1998, 49, 273.

Peters, K.E., Cassa, M.R., 1960. Applied Source Rock Geochemistry. In L.B., Magoon and W.G. Dow (eds.), *The Petroleum System-From Source To Trap*, AAPG Memoir 60, Tulsa, AAPG, 93-120.

Peters, K.E. , Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall. EnglewoodCliffs. NJ.

Rogers, M.A. and Koon, C.B., 1971. Generation of light hydrocarbons and establishment of normal paraffin preferences in crude oils: Origin and refining of petroleum: American Chemical Society. *Advances in Geochemistry Series*, 67-80.

Ronov, A.B., 1958. Organic Carbon In Sedimentary Rocks (In Relation To Presence Of Petroleum), 5, 510-536.,

Rulkötter, J., eds., 1985. *Advances in Organic Geochemistry* Oxford, PergamonPress, p.153-162.

Seifert, W.K. and Moldowan, J.M., 1978. Applications of Steranes, Terpanes, and Monoaromatics to the Maturation, Migration, and Source of Crude Oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 77-95.

Seifert, W.K. and Moldowan, J.M., 1980. The effect of Thermal Stress on Source Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry. In, *Advances in Organic Geochemistry* (A.G. Douglas ve J.R. Maxwell, eds.), Oxford, PergamonPress, 229-237.

Seifert, W.K. and Moldowan, J.M., 1981. Paleoconstruction by Biological Markers. *Geochimica 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 (P.B.Johns, ed.), 24, 261-290.

Solomons, T.W.G., Fryhle C.B., 2000. Organik Kimya, Yayın No:84, Sayfa:130-131,İstanbul.

Souza, R.M., Meliande, A.L.S.,Silveira, C.L.P., Aucélio R.Q., 2006, Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sampleintroduction as detergentlessmicroemulsions, 82, 137–141.

Swaine D., 2000. Why trace elements are important. 21–33.

Tissot, B., Welte, D.H., 1984 Petroleum Formation and Occurrence: Springer-Verlag, Berlin, 699.

Ustaoğlu A.H., 2008. Toprak Temizlikçisi Bitkiler, Erişim: [www.sizinti.com.tr/konular/ayrinti/toprak-temizlikcisi-bitkiler.html] Erişim Tarihi: 01.01.2008.

Van Der Meer, F., P. Van Dijk, H.van der Werff, H. Yang, H., 2002. Remote Sensing And Petroleum Seepage: A Review And Case Study, Terra Nova, 14, 1, , 1-17.

Villares, R., Real, C., FernándezA.J.,AboalJ., CarballeiraA., 2007. Use of an environmental specimen bank for evaluating the impact of the Prestige oil spill on the levels of trace elements in twospecies of Fucus on the coast of Galicia (NW Spain), 374, 379 – 387.

Vlierboom, F.W., 1986. B. Collini, and J.E. Zumberge, The occurrence of petroleum in sedimentary rocks of the meteor impact crater at Lake Siljan, Sweeden, in D. Leythaeuser and .

Volkman, J.K., 1986. A review of sterol biomarkers form arine and terrigenous organic matter, Organic Geoch., v.9, 83-99.

Volkman, J.K., 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks, in A.I. Fleet, K. Kelts, and M.R. Talbot, eds., Lacustrine Petroleum Source Rocks : Oxford, Blackwell, 103-122.

Waples, D.W., 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration, D. Reidel Publ. Comp., Boston, 223.

Waples, D.W. and Machihara, T., 1991. Biomarkers for geologists-a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. AAPG 9, 91.

Welte, D.H., Relation Between Petroleum And Source Rock, AAPG, Vol: 49, (1965), 2246-2267.

Yordanov, D., Tsonev, Z., Dimitrov, A., Petkov, P. 2011. Photooxidation and Photochemical Impact on Crude Petroleum and Structural Estimation of Photoproducts 53, 3, 183-187.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Kıvılcım Önen

Doğum Yeri: Diyarbakır

Doğum Tarihi: 08.01.1987

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise: Özel Ortadoğu Koleji 2000-2003

Lisans: Dicle Üniversitesi 2004-2009

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi 2009-.....

Çalıştığı Kurum/ Kurumlar ve Yıl: Özel Reşha Sağlık Anadolu Lisesi/ 2011

Görev Aldığı Proje: TÜBİTAK-ÇAYDAĞ- 107Y201 nolu “Türkiye’deki Hidrokarbon (Petrol/Bitüm) Sızıntılarının Organik Jeokimyasal Açıdan Değerlendirilmesi” konulu Tübitak Projesi / 2010.