

BİTÜMLÜ ŞEYL; OLUŞUMU, KULLANIM ALANLARI VE ÖNEMİ

İlker ŞENGÜLER*

BİTÜMLÜ ŞEYL VE OLUŞUMU

Organik kayaçlar içinde önemli bir yeri olan bitümlü şeyl ; organik çözücülerde çözünmeyen ve “kerojen” adı verilen organik madde içeren, ince taneli ve genellikle laminalı bir yapıya sahip sadimanter kayaç olarak tanımlanmaktadır.

Literatürde en yaygın kullanımı “oil shale” (petrollü şeyl) olan, ısıtıldığında petrol ve gaz üretilebilen bu organik kayaçlar, bitümlü şist (bituminous schist) ve bitümlü şeyl (bituminous shale) olarak da anılmaktadır. Bitümlü kayaçlar Seyitömer (Kütahya) sahasında marn fasiyesinde olduklarından bitümlü marn olarak adlandırılmıştır. Bitümlü şeyllerin bileşenleri inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılır. İnorganik bileşenler (mineraller) çökeltme koşulları hakkında önemli bilgiler sunan inorganik bileşenleri (mineraller) genellikle kil, karbonat, sülfat, zeolit ve evaporit mineralleri ile kuvars’tan oluşmaktadır. Bu bileşenler aynı zamanda iklim, canlı türü, çözeltilinin kimyasal karakteri ve alterasyon hakkında bilgiler verir. Organik bileşenler (maseraller) ise çökeltme ortamı yanında bitümlü şeylin kalitesine yönelik önemli bilgiler sunar.

Bitümlü şeyl oluşumu, göl ortamında yaşayan alglerin ve buraya çeşitli etkenlerle karadan taşınan spor-pollenin inorganik materyal ile birlikte çökeltmesi sonucu gerçekleşir. Kalın bitümlü şeyl yataklarının oluşabilmesi için, genellikle sakin ve indirgen bir ortam ile aynı ortamda bol organik madde bulunması şarttır. Organik maddenin oksidasyona uğramaması ve dolayısı ile korunabilmesi için organik çamur oluşturarak kısa sürede

depolanması ve gömülmesi gerekir. Bitümlü şeyl ve kömür oluşumu karşılaştırıldığında; bitümlü şeylin göreceli olarak petrole daha yakın bir oluşum özelliği sergilediği görülür.

Alg, plankton ve bakteri gibi selüloz, protein, yağ (fats) ve mumsu maddece (waxes) zengin bileşenlerin anaerobik ortamda saprolitleşmesi ile petrol oluşumu başlar. Hümik materyale göre hidrojen daha zengin olan yağlar lipidlere dönüşür ve daha sonra başlayan bitümleşme prosesleri ile lipidler kerojeni oluşturur. Genellikle şeyl veya marn benzeri ince taneli kayaçların içine yerleşen “kerojen” ise bitümlü şeyllerin ana bileşenidir. Petrol oluşumunda sıcaklık, basınç ve zaman parametreleri son derece önemlidir. Kerojenin göçü ile petrol oluşum süreçleri devam eder. Bitümlü şeylleri çökeltme ortamlarına göre üç grupta toplanabilir. Bunlar; büyük göl ortamları, sıg denizel ortamlar ve bataklık ortamları ile bağlantılı göl ve lagünlerdir. Bataklık ortamları ile bağlantılı göl ve lagünlerde çökelen bitümlü şeyllere örnek olarak ülkemizde Miyosen yaşlı Himmetoğlu (Bolu) ve Seyitömer (Kütahya) sahaları gösterilebilir.

Oluşumları açısından, kömür ve bitümlü şeyl arasındaki temel fark, organik madde türünü belirleyen kaynak organizmaların ve bunların yaşam ortamlarının farklı oluşuna dayanmaktadır. Kömür yüksek bitki kökenli olup, daha çok karasal ortamlarda oluşur. Bitümlü şeyl ise alglerden türemektedir ve bu canlıların yaşam ortamları belirli özellikleri olan su kütleleridir. Bu bağlamda, çökellerdeki organik madde zenginleşmesinde, çökeltme ortamının kimyasal ve biyokimyasal özelliklerinin etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle ortamın yorumlanmasında, su kütlesinin kimyasal özellikleri, dinamik koşullar ve biyokimyasal özelliklerin gözetilmesi gerekmektedir.

Himmetoğlu formasyonu gibi yüksek miktarlarda organik madde içeren çökel istifler, organik madde üretiminin ve korunmanın yüksek olduğu

*Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi, Ankara

alanların ürünüdür. Genç çökellerdeki organik madde zenginliği, yüzey suyundaki besin desteğinin ve güneş ışığının etkisiyle gerçekleşen yüksek biyolojik üretimin bir sonucudur. Bunların çökellerde korunabilmesi, yani kayaçlarda yüksek miktarda organik madde depolanması ise, oksijensiz ya da düşük oksijenli çökel-su ara yüzünün bulunduğu ortamlarda gerçekleşebilmektedir. Bu açıdan havzadaki organik maddece zengin çökellerin oluşmasında ve korunabilmesinde, su kütlesinin kimyasal özellikleri (indirgen - yükseltgen oluşu) önem kazanmaktadır. Himmetoğlu formasyonunda, düşey istif boyunca kömür ve bitümlü şeyllerin çok kısa aralıklarla ardalanması, o dönemde çökeltme koşullarındaki tekrarlı ve hızlı değişimlerin bir kanıtıdır.

Himmetoğlu sahasında tektonizmaya bağlı olarak havza kenarlarında meydana gelen yükselmeler sonucu gerçekleşen erozyon ile çevreden ortama bol miktarda bitkiler taşınmıştır. Yüksek bitkileri oluşturan selüloz, oksijen ile birleşerek hümitik asit'i oluşturmuştur. Daha sonra hümitik asit linyit'e dönüşmüş ve bu sırada CO₂ açığa çıkmıştır. Ortamda artan CO₂ konsantrasyonu, alglerin fotosentezine yarımış ve bu nedenle ortamda alglerin çoğalmasını sağlamıştır. Diğer bir deyişle gölün ötrofikasyonuna, yani göl suyunda azot ve fosforca zenginleşmeye ve buna bağlı olarak da bitki besleyici maddelerin göl suyunda artmasına yardımcı olmuştur.

Hızla çoğalan algler daha sonra ortamdaki CO₂'in hızla azalmasına neden olmuş dolayısıyla içerdikleri yağlı bileşenler ile bitümlü şeylleri oluşturan algler (botryococcus), yaşamları için gerekli fotosentezi yapamamış ve topluca öterek göl tabanında birikmişler ve zamanla çökelmekte olan ince taneli materyalin altında gömülmüşlerdir. Bu süreçte kömür oluşumu ile bitümlü şeyl oluşumunun etkileşimi çok açık olarak görülebilir.

Günümüzde bitümlü şeyllerden; sentetik petrol ve gaz üretimde, termik santrallerde linyit ile yakılarak enerji üretiminde yararlanılmaktadır.

Ayrıca, içerdği nadir elementlerin elde edilmesi, toprak güçlendirici / düzenleyici olarak kullanılması da yaygındır. Termik santrallerde yakılmasıyla birlikte çimentonun çimento hammadde-si olarak değerlendirilmesi ise bir diğer önemli kullanım alanıdır.

DÜNYADA BİTÜMLÜ ŞEYL

Dünyada bitümlü şeyl etütlerinin başlangıcı, Amerika'da ticari anlamda petrolün keşfedildiği 1859 yılından önceki yıllara dayanır. 1800'lü yıllarda maksimum düzeye ulaşan bitümlü şeyl çalışmalarları, 1859 yılında ticari anlamda ham petrolün bulunmasıyla gerilemiştir. Daha sonra I.Dünya Savaşı yıllarında tekrar hız kazanan çalışmalar, keşfedilen petrol sahaları ile duraksamış; II.Dünya Savaşı yıllarında şeyl petrolü (sentetik petrol) bir kez daha dikkatleri üzerinde toplamış ancak Savaş sonrası petrol fiyatında istikrar döneminin başlamasıyla çalışmalar durmuştur. II.Dünya Savaşı yıllarında ülkemiz Mengen (Bolu) bitümlü şeyl sahasında Alman uzmanlar tarafından sentetik petrol eldesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi ile bitümlü şeyller yeniden gündeme gelmiş ve aynı yıllarda bilimsel ve teknolojik araştırmalar yoğunluk kazanmıştır. İlerleyen yıllarda gelişen yakma teknolojileri nedeni ile bitümlü şeyllerin termik santrallerde linyit ile birlikte değerlendirilmesi gündeme gelmiştir. Bu açıklamalardan da anlaşılacağı gibi, enerji krizleri ile gündeme gelen bitümlü şeyl ve şeyl petrolü çalışmaları sinüoidal bir eğri çizmektedir.

Halihazırda dünyada bilinen bitümlü şeyl rezervi 411 milyar tondur. Bazı kaynaklarda bu miktarın, 300-550 milyar ton arasında olduğu belirtilmektedir. En büyük bitümlü şeyl yataklarının bulunduğu Wyoming 'de (ABD) bitümlü şeyllerin damıtılması sırasında sıkışma, kerojenin dekompozisyonu, karakteristiklerin belirlenmesi ve yerinde damıtma teknikleri üzerinde araştırmalar yapılmıştır. 42 700 km² lik yayılım alanı olan Eosen yaşlı Green River formasyonunda yer alan

bitümlü şeylerin oluşumu ve konumu ülkemizdeki Beypazarı sahası ile büyük benzerlik gösterir. Her iki havzada da playa gölü çökelleri içerisinde bitümlü şeyl ve trona yatakları yer almaktadır. Dünya rezervinin yaklaşık 2/3 üne karşılık gelen, 270 milyar tona sahip Green River bitümlü şeylerinden 20 galon/ton sentetik petrol eldesinin mümkün olduğu belirtilmektedir. Bu miktar 130 milyar varil olup, ABD'de bugün bilinen petrol rezervlerinin yaklaşık beş katına eş değerdir.

Kanada'da Lurgi dizaynında akışkan yatak teknolojisi denenmiş ve kökür oranı yüksek kömür ile karbonatlı bitümlü şeyler yakılmıştır. Bitümlü şeyl rezervi 2,7 milyar varil şeyl petrolüne eş değer olduğu tahmin edilen Brezilya'da Petrosix dizaynı ile damıtma yapılmaktadır. İsrail'de Rotem Yamin sahasında 35-80 m kalınlık sunan bitümlü şeylerin petrol potansiyeli ise 60-71 l/ton dur. Yıllık üretimi 450 000 ton olan İsrail'de 12 MW'lık bir santralde elektrik enerjisi üretilmektedir. Ürdün'de bitümlü şeyl kaynağı 40 milyar ton olup, yerinde üretilebilir rezerv 4 milyar tondur. Sentetik petrol eldesine ve elektrik enerjisi üretimine yönelik santralın fizibilite çalışmaları sürdürmektedir. Fas'ta bitümlü şeyl kaynağı 12.3 milyar ton olup, bunun sentetik petrol olarak potansiyeli ise 3.42 milyar varil olarak verilmektedir.

Estonya'da bitümlü şeyl çalışmaları 1916 yılında başlamış ve yıllık üretim 1980 'de 41 milyon tona ulaşmıştır. Kukersit adıyla literatürde yer alan bitümlü şeylerden Estonya'da elektrik, gaz, sıvılaştırılmış hidrokarbon ve diğer kimyasal ürünlerin eldesinde yararlanılmaktadır. Dünya bitümlü şeyl üretiminin %70'i Estonya'da gerçekleştirilmektedir. Günümüzde bitümlü şeyl, Estonya'nın en önemli enerji kaynağı olup ülkede kullanılan elektriğin %92'si bitümlü şeyl ile çalışan iki termik santralden elde edilmektedir. AB içerisinde uygulanmaya konulan tüm çevresel yaptırımlara karşın, Estonya'da elektrik enerjisi üretiminin 2015 yılına kadar bitümlü şeylden sağlanmasına karar verilmiştir. Estonya'da bitümlü şeyl üretimi Eesti Energia Ltd. tarafından yapıl-

makta olup toplam 5750 personelinin, 4840'ı kapalı ve açık ocaklarda çalışmaktadır. Bitümlü şeylden sentetik petrol üretiminde iki tip teknoloji bulunmaktadır. Kohtla-Jarve ve Kivioli proseslerinde daha yüksek kaliteli zenginleştirilmiş cevher kullanılmaktadır. Sentetik petrol (şeyl petrolü) üretimi Viru Ölitööstus AS tarafından 4400 varil/gün olarak gerçekleştirilmektedir. Bitümlü şeylden çimento üretimi ise Kunda-Nordic Tsement AŞ tarafından yapılmaktadır.

Artık şeylden yüksek kaliteli çimento hammaddesi olarak yararlanma dışında, değişik işlemlerden sonra gübre ve toprak güçlendirici / düzenleyici olarak da yararlanılmaktadır. 1964 yılından bu yana asidik toprakların nötralizasyonunda başarı ile kullanılmaktadır. Her yıl kukersitlerin yakılması ile 11 milyon tondan fazla artık şeyl çıkmakta olup bunun bir bölümü inşaat sektöründe hammadde olarak değerlendirilmekte kalanı ise çevreye zarar vermeyecek yöntemler ile yok edilmektedir.

Almanya'da Dotternhausen'de kurulmuş olan ve Rohrbach Prosesi olarak anılan sistemde bitümlü şeyl yakılarak elektrik enerjisi elde edilmekte ve bu enerji artık şeylerden çimento hammaddesi üretiminde kullanılmaktadır. Böylece bitümlü şeylden hem enerji hammaddesi olarak yararlanılmakta, hem de artık şeyleri kullanarak çimento üretilmektedir. Ayrıca aynı kompleks içinde artık şeylerden vanadyum, uranyum vb kıymetli bileşenler de elde edilmektedir.

Bu ülkelerin dışında Avustralya, Çin, Ürdün, Fas, Rusya Federasyonu ve Tayland'da bitümlü şeylerin ekonomiye kazandırılması yönünde ve enerji üretim amaçlı önemli çalışmalar ve projeler yürütülmektedir.

ÜLKEMİZDE BITÜMLÜ ŞEYL

Ülkemizde bitümlü şeyl etütleri MTA Enstitüsünün kurulmasıyla başlamış ve ilk yıllardaki çalışmalar bütün Dünyada olduğu gibi sentetik pet-

rol eldesi amacıyla sürdürülmüştür. Bu amaçla Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Hatıldağ (Bolu), Himmetoğlu (Bolu), Mengen (Bolu), Ulukışla (Niğde), Bahçecik (Kocaeli), Burhaniye (Balıkesir), Beydili (Ankara), Dodurga (Çorum), Çeltek (Amasya) sahalarında etütler yapılmış bu çalışmalar sonucunda, ülkemizde 1,6 milyar ton bitümlü şeyl rezervi belirlenmiştir (Çizelge 1).

Ayrıca Boyalı (Kastamonu), Demirci (Manisa), Ilıslık (Çankırı) Aspiras (Kastamonu) sahalarında da prospeksiyon çalışmaları yapılmıştır. 1986-1988 yılları arasında Türk-Alman teknik iş birliği antlaşması çerçevesinde Beypazarı, Seyitömer, Hatıldağ ve Himmetoğlu sahalarında ayrıntılı organik jeokimya-petrografi çalışmaları ve yakma testleri gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 1- Ülkemiz Bitümlü Kayaçlarının Rezervleri ve Ortalama Isıl Değerleri (*Muhtemel Rezerv)

Saha	Rezerv (1000 ton)	Ortalama Isıl Değer (kcal/kg)
Beypazarı (Ankara)	327648	966
Seyitömer (Kütahya)	122170	860
Hatıldağ (Bolu)	359959	774
Himmetoğlu (Bolu)	65968	1390
Ulukışla (Niğde)	130000*	851
Mengen (Bolu)	50000*	1000
Bahçecik (İzmit)	42000*	1060
Burhaniye (Balıkesir)	15600*	732
Beydili (Ankara)	300000*	800
Dodurga (Çorum)	138000*	365
Çeltek (Amasya)	90000*	541
TOPLAM	1641381	

Kütahya'nın 25 km kuzey-batısında yer alan Seyitömer Neojen Havzası, içerdiği linyit ve bitümlü marnlar ile ülkemizin enerji hammaddeleri açısından önemli bir sahasını oluşturmaktadır. Bitümlü marnlar; gri, yeşilimsi gri ve yer yer de kahverengi-gri renklerde. Marn ve kilaşı litoljisinin hakim olduğu bitümlü kayaçlar, genellikle sert olmayıp kısmen plastik özellik göstermektedir. Silisifiye seviyelerin de yer aldığı birim içinde tabakalanma yer yer gözlenmektedir. Mevsimsel çökeli mi gösteren 1-5 mm kalınlıktaki laminalar özellikle bitümlü marn istifinin alt seviyelerinde yaygındır. Havzada alt linyit üyesi olarak ayrıntılanan esas kömür damarı üzerinde yer alan 5 m lik kesimde bitümlü marnlar yüksek ısıl değere sahiptir.

Floresan ışık altında kolaylıkla tanımlanabilen liptinit (ekzinit) grubu maseraller; reçine, yağ, parafin ve benzeri maddeler içeren hidrojen zengin bitkisel materyalden türemiş olup mikrobiyolojik ayrışma ve bozunmaya dirençlidir. Organik

maddenin esas bileşeni laminalı algler olduğundan petrol içeriği havzanın bazı kesimlerinde artmaktadır. Bitümlü marn özellikle bu kesimlerde "oil shale" tanımına uygun bir görünüm sergilemektedir. Örneklerde gözlenen spor polen, göl ortamı çevresindeki ağaçlardan ortama rüzgarlar yardımıyla taşınmış olup polen cins ve boyutları çökme alanının büyük bir bölümünde akarsularla taşınmanın önemli olmadığını göstermektedir.

Bitümlü marnlarda yüksek oranda gözlenen diatomeler, göl suyundaki oksijenli kesimi yansıtmaktadır. Bitümlü marn çökeli mi sırasında belli dönemlerde gerçekleşen diyatome çökeli mi, anaerobik bir ortam oluşturarak organik maddenin oksidasyona uğramadan korunmasını sağlamıştır. Polen, planktonik alg, liptodetrinit ve hü mik parçacıklar genellikle inorganik matriks içinde ince tanecikler halinde saçılmış durumdadır. Toplam organik karbonun yaklaşık olarak % 5'e ulaştığı düzeylerde, organik madde içeren seviyeler

makroskobik olarak da belirginleşmektedir. Diyatome çökeliminin tüm sekans boyunca gözlenmesi ve alglerin yaygın olarak yer alması gölün derinliğinin çok fazla olmadığını göstermektedir.

Seyitömer (Kütahya) bitümlü marn sahasında yapılan ayrıntılı çalışmalar sonunda, söz konusu kayaçların havzada bulunan ve termik santralde yakıt olarak kullanılan linyit ile birlikte değerlendirilmesinin gelişmiş yakma teknolojileri (akışkan yatak) kullanılarak, mümkün olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca, 2 MW'lık bir pilot santralde gerçekleştirilen deneylerde, bitümlü marnların yüksek kalsiyum içeriğinin, linyit ile birlikte yanma sırasında oluşan kirletici emisyonları düşürmede olumlu bir etki yaptığı da gözlenmiştir.

Günümüzde ise organik tarım amacıyla toprak güçlendirici / düzenleyici olarak kullanılabilecek olanaklarının araştırılması gündeme gelmiştir. Bu amaçla, MTA Genel Müdürlüğü ve Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bölümü tarafından oluşturulan proje kapsamında öncelikli olarak seçilen Seyitömer ve Himmetoğlu sahalardan derlenen örnekler üzerinde XRD ve organik petrografi analizleri yapılarak bitümlü şeyl karakteristikleri belirlenmiştir.

Himmetoğlu sahası bitümlü şeyllerinin bileşiminde smektit ve kalsit %50 den fazla; opal, klinoptilolit ve pirit oranı ise %20-50 arasındadır. Seyitömer bitümlü şeyllerinin bileşiminde kuvars, feldspat, smektit, mika, kalsit ve dolomit oranı %20-50 arasında değişmektedir. Her iki sahaya ait örneklerde organik maddenin ana bileşenini liptinit (ekzinit) maserali oluşturmaktadır. Himmetoğlu sahası bitümlü şeyllerinin ısı değeri 2.51-20.9 MJ/kg (1kJ/kg = 4.1868 kcal/kg), toplam organik karbon içeriği %0.2-47.9, kükürt içeriği %0.3-5.8 arasında değişmektedir. Seyitömer sahası bitümlü marnlarının ısı değeri ise 3.55 MJ/kg olup, toplam organik karbon içeriği %1.3-27.6, kükürt içeriği ise %0.2-2.7 arasında değişmektedir.

Organik tarım amacıyla yapılan saha deneylerinde, bitümlü şeyl örnekleri 2 kg toprak alan saksılara 500, 1000 ve 2000 kg/da olacak şekilde uygulanmıştır. Temel gübreleme amacıyla

azot, ekim işleminden önce 75 mg/kg ve ekimden 1.5 ay sonra 75 mg/kg düzeyinde olacak şekilde ikiye bölünerek üre (% 46 N) gübresi uygulanmıştır. Ayrıca ekim işleminden önce tüm saksılara 40 mg/kg fosfor ve 50 mg/kg potasyum KH_2PO_4 'ten verilmiştir. Azot, fosfor ve potasyum saksılara çözelti şeklinde verilmiş ve ekimden önce toprakla iyice karıştırılmıştır. Her bir saksıya 4 adet mısır (*Zea mays* L.) tohumu ekilmiş ve çimlenmeden sonra her bir saksıda 2 bitki kalacak şekilde seyreltme yapılmıştır. Bitkiler yaklaşık 3-4 yaprak döneminden itibaren tarla su tutma kapasitesi düzeyinde sulanmış ve her gün tartılan bitkilerde eksilen su ilave edilmiştir. Ekimden 64 gün sonra her bir saksıdaki bitkiler toprak yüzeyinden kesilmek suretiyle hasat edilmiş, saf su ile yıkanmış ve 65 °C'de kurutulmuştur. Kuru ağırlıkları belirlenen bitkiler değirmende öğütülerek analize hazır hale getirilmiştir.

Hasat edilen bitki örneklerinde toplam azot ve kuru yakma yöntemi ile yakılan bitki örneklerinde toplam fosfor, toplam potasyum ile toplam sodyum, belirlenmiştir. Bitümlü şeyl örneklerinde ise toplam azot, bitkiye yararlı fosfor, alınabilir potasyum ve sodyum belirlenmiştir.

Seyitömer yöresinden alınan bitümlü marnın bitkiye yararlı fosfor ve alınabilir potasyum içeriğinin daha yüksek, alınabilir sodyum ve toplam azot içeriğinin ise daha düşük olduğu belirlenmiştir. Buna karşılık Himmetoğlu yöresinden alınan bitümlü şeylin alınabilir sodyum ve toplam azot içeriğinin Seyitömer bitümlü marnına göre yüksek olduğu görülmektedir. Yüksek sodyum içeriğinden dolayı Himmetoğlu yöresinden alınan bitümlü şeylin tarımda kullanımı, tuzluluk sorunu yaratabileceği düşüncesiyle önerilmemektedir.

Sonuç olarak tarımda kullanılabilirlik açısından değerlendirildiklerinde, Seyitömer bitümlü marnının Himmetoğlu sahasında yer alan bitümlü şeyllere göre daha uygun olduğu anlaşılmaktadır. Minitab paket programı ile yapılan istatistiksel hesaplamalara göre, artan dozlarda uygulanacak bitümlü şeylin, mısır bitkisinin kuru madde miktarını önemli düzeyde artıracığı söylenebilir.