

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DAĞHACILAR GÜNEYİ (GÖYNÜK/BOLU) BİTÜMLÜ KAYAÇLARININ
ORGANİK MADDE MİKTARLARI VE HİDROKARBON
POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ**

Sonay BOZKURT

JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DAĞHACILAR GÜNEYİ (GÖYNÜK/BOLU) BİTÜMLÜ KAYAÇLARININ ORGANİK MADDE MİKTARLARI VE HİDROKARBON POTANSİYELLERİNİN İNCELENMESİ

Sonay BOZKURT

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Ali SARI

İnceleme alanı Bolu ili, Göynük ilçesi sınırları içerisinde yer alan Hasanlar, Kabalar, Dağşeyhler ve Dağhacılar köyleri civarında yer almaktadır. Bu çalışmada Dağhacılar güneyinden (Göynük/Bolu) alınan iki adet Ölçülü Stratigrafik Kesit (Doruk Tepe ÖSK ve Harmancık Dere ÖSK) incelenmiştir. Çalışma alanındaki bitümlü kayaçların; organik karbon miktarı, türü, olgunlaşmaları ve hidrokarbon türüm potansiyellerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. İncelenen örneklerin Piroliz (HI, OI, Tmax, S₁, S₂, S₃), Gaz Kromatografi (GC), Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) ve izotop analizi yapılmıştır. İncelenen örneklerde organik maddelerin çoğunlukla petrol (Tip I-Tip II kerojen) türetebilecek tipte olduğu belirlenmiştir. Örneklerin ısısal olgunlaşma düzeyleri için, piroliz analizleriyle maksimum sıcaklık (Tmax), üretim indeksi (PI) değerleri bulunmuş ve ayrıca palinamorf renkleri de belirlenmiştir. Isısal olgunlaşma düzeyinin petrol penceresi, olgunlaşmamış ve erken olgun seviyelerde oldukları tespit edilmiştir. İncelenen bitümlü kayaçların organik karbon değerleri ortalama 5.01 wt% olup, iyi-mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahiptirler. Gaz kromatografi analizlerine göre örneklerin çoğunlukla anoksik ortamları işaret ettiği görülmektedir. GC-MS analizi sonuçları incelenen örneklerin depolanma ortamının karbonat ortamı olduğunu göstermektedir. Çalışma alanına ait örneklerde AB organik fasiyesin baskın olduğu belirlenmiştir.

Temmuz 2012, 141 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Organik madde, kerojen, bitümlü şeyl, hidrokarbon potansiyeli

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF HYDROCARBON GENERATION POTENTIAL OF THE BITUMINOUS ROCKS IN THE SOUTH OF DAGHACILAR (GOYNUK/BOLU) AREA

Sonay BOZKURT

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Geological Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Ali SARI

Investigation area has been selected as around Hasanlar, Kabalar, Dagseyhler and Daghacilar Villages belong to Goynuk-Bolu. In this investigation, two measured stratigraphic section taken from south part of Daghacilar have been investigated. Main purpose of study is to determine organic carbon amount, type, maturation, and hydrocarbon potential of bituminous rocks located in investigation area. Pyrolysis (HI, OI, Tmax, S₁, S₂, S₃), Gas Chromatography, Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) and Isotop Analysis studies have been conducted on the shale samples. Investigated samples show that most of organic substances are oil derivable type (Type I, Type II Kerogen). In addition to determination of palynomorph colors of samples, maximum temperature of Pyrolysis Analysis (Tmax) and Production Index of samples have been determined for maturation levels of samples. Maturation levels have been inspected as oil window early mature and mostly immaturated levels. Organic Carbon values of bituminous rocks located in south of Daghacilar are determined as 5.01 wt% in average and their source rock potential levels are good-perfect. As per Gas Chromatography Analysis, it has been observed that majority of the samples indicate anoxic environment. GC-MS analysis results shows that the carbonat environment is the deposition environment of samples. For the samples taken from investigation area, it is determined that AB organic facies is dominant.

June 2012, 141 Page

Key Words: Organic matter, kerogen, bituminous shale, hydrocarbon potential

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanmasında bilgi, öneri ve yardımları ile büyük katkısı olan, çalışmalarım süresince gelişmemi sağlayan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Ali SARI'ya,(Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı) fikirleri ve eleştirileri ile yetişmemizde emeği olan sayın hocam Prof. Dr. Şükrü KOÇ'a, (Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı) bu süreçte desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman maddi manevi yanımda olan aileme, tez yazma sürecimde bana yardımları ile katkıda bulunan sevgili ağabeylerim Tuncay Bozkurt ve Koray Bozkurt'a, kardeşim Hüdai Bozkurt'a çalışma süresince her zaman yanımda olan, desteğini esirgemeyen sevgili dostum Tuğcan Yarıcı'ya, her zaman beni destekleyen ve gerekli fedakarlıkları hiç çekinmeden gösteren işverenlerim sayın Zafer Aygören ve Mehmet Saygı'ya, bu süreçte yardımlaştığımız ve karşımıza çıkan zorlukları birlikte aştığımız arkadaşlarım Ekin ÖZAKAR, İrem İLBAY, Derya KOCA, Hilal ENGİN ve Zeynep DÖNER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sonay BOZKURT

Ankara, Temmuz 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	8
3.1 Arazi çalışmaları.....	8
3.2 Laboratuvar çalışmaları.....	8
3.2.1 Piroliz analizleri.....	9
3.2.2 Duraylı karbon izotop analizi ($\delta^{13}\text{C}$).....	10
3.2.3 Gaz kromatografi analizi (GC).....	10
3.2.4 Gaz kromatografi –kütle spektrometre (GC-MS) analizi.....	10
3.3 Büro Çalışmaları.....	11
4. BULGULAR.....	12
4.1 Stratigrafi.....	12
4.1.1 Soğukçam formasyonu (JKs).....	15
4.1.2 Yenipazar formasyonu (Kye).....	17
4.1.2.1 Üzümlü üyesi (Kyeü).....	18
4.1.2.2 Değirmenözü üyesi (Kyed).....	19
4.1.2.3 Bayat üyesi (KyeB).....	20
4.1.2.4 Taraklı üyesi (Kyet).....	20

4.1.3 Selvipınar formasyonu (Ts).....	21
4.1.4 Kızılçay grubu (Tpek).....	23
4.1.4.1 Ağsaklar formasyonu (Tpeka).....	25
4.1.4.2 Hatıldığ formasyonu (Tekh).....	27
4.1.4.3 Dağhacılar formasyonu (Tekd).....	29
4.1.5 Güvenç formasyonu (Teg).....	31
4.1.6 Hançili formasyonu (Tmh).....	32
4.1.7 Alüvyonlar (Qal).....	33
4.2 Yapısal Jeoloji.....	33
4.3 Paleocoğrafya.....	36
4.4 İnceleme Alanından Alınan Ölçülü Stratigrafik Kesitler.....	37
4.4.1 Harmancık Dere ölçülü stratigrafik kesiti (HD ÖSK).....	37
4.4.2 Doruk Tepe ölçülü stratigrafik kesiti (DT ÖSK).....	41
4.5 Organik Jeokimya.....	47
4.5.1 Organik madde birikimini etkileyen faktörler.....	48
4.5.2 Bitümlü şeyller.....	50
4.5.2.1 Bitümlü şeyllerin bileşimi.....	50
4.6 Organik Jeokimyasal Çalışmalar.....	52
4.6.1 Rock-Eval (Piroliz) analizleri.....	52
4.6.2 Toplam organik madde miktarı (% TOC).....	54
4.6.3 Organik madde tipi/kerojen tipi.....	58
4.6.4 Organik petrografik analizlere göre kerojen tipleri.....	64
4.6.5 Organik maddenin olgunluğu.....	67
4.6.6 Hidrokarbon potansiyelinin belirlenmesi.....	75
4.6.7 Gaz kromatografi analizleri (GC).....	85
4.6.8 Kararlı karbon izotopu ($\delta^{13}C$).....	98

4.6.9 Gaz kromatografi kütle spektrometre analizleri (GC/MS).....	105
4.6.9.1 Terpan fragmentogramları (m/z 191).....	107
4.6.9.2 Steran fragmentogramları (m/z 217).....	110
4.6.9.3 Dağhacılar güneyi bitümlü kayalarına ait gaz kromatografi kütle spektrometre analizleri (GC/MS).....	114
4.6.10 Organik fasiyes incelemeleri.....	123
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	127
KAYNAKLAR.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	141

SİMGELER DİZİNİ

CPI	Karbon Tercih İndeksi
GC	Gaz Kromatografi
GC-MS	Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi
HI	Hidrojen İndeks
H/C	Hidrojen/Karbon Oranı
OI	Oksijen İndeks
O/C	Oksijen/Karbon Oranı
ÖSK	Ölçülü Stratigrafik Kesit
PI	Üretim İndeksi
Ro	Vitrinit Yansıması Değeri
SCI	Spor Renk İndeksi
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu
TOC	Toplam Organik Karbon Miktarı
TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çalışma alanına ait yer bulduru haritası.....	2
Şekil 3.1 Çalışmada gerçekleştirilen analizler.....	9
Şekil 4.1 Çalışma alanının jeoloji haritası	13
Şekil 4.2 Çalışma alanına ait genelleştirilmiş stratigrafik kesit	14
Şekil 4.3 Kabalar köyü kuzeyinde Selvipınar kireçtaşlarının genel görünümü.....	23
Şekil 4.4 Kızılçay grubunun genel görünümü.....	25
Şekil 4.5 Ağsaklar formasyonu kumtaşı seviyesinin yakından görünümü.....	26
Şekil 4.6 Hatıldığ formasyonunun uzaktan görünümü.....	28
Şekil 4.7 Bitümlü şeyllerin yakından görünümü.....	28
Şekil 4.8 Dağhacılar formasyonunun uzaktan görünümü.....	30
Şekil 4.9 Kumtaşı-silttaşlarının görünümü.....	30
Şekil 4.10 Çalışma sahasının tektonik konumu.....	34
Şekil 4.11 İnceleme Alanının Kuzey Anadolu Fay hattına olan ortalama uzaklığı.....	35
Şekil 4.12 Bordo-yeşil-krem renkli marn-karbonatlı marn ardalanması.....	38
Şekil 4.13 Marn-dolomitli marn ardalanması.....	38
Şekil 4.14 Harmancık Dere (HD) ölçülü stratigrafik kesiti (koordinatlar: başlangıç = 58220-27575; bitiş =59000-28750).....	39
Şekil 4.15 Sarımsı-krem renkli killi kireçtaşı, yeşilimsi renkli marn, ince taneli kumtaşı ardalanması.....	41
Şekil 4.16 Bitümlü şeyl-bitümlü marn ardalanması.....	42
Şekil 4.17 Doruk Tepe (DT) ölçülü stratigrafik kesiti (koordinatlar: başlangıç = 60105-23720; bitiş = 60239-23710).....	43
Şekil 4.18 Organik madde korunumu.....	48
Şekil 4.19 Organik madde birikiminde temel biyolojik üretkenlik.....	49
Şekil 4.20 İncelenen örneklerin TOC(%) zenginleşme değerlerinin diyagramları.....	56
Şekil 4.21 İncelenen örneklerin TOC(%) verilerinin frekans dağılımları.....	57
Şekil 4.22 Kerojen tipleri.....	59
Şekil 4.23 Hidrojen İndeksi – Tmax grafiği.....	62
Şekil 4.24 İncelenen örneklerin kerojen tiplerine göre derinlikle ilişkilendirilmiş Tmax grafikleri.....	73
Şekil 4.25 İncelenen örneklerin derinlikle ilişkilendirilmiş PI değerleri.....	74
Şekil 4.26 Hidrojen İndeksi ve TOC diyagramı.....	78
Şekil 4.27 İncelenen örneklerin S ₂ ve TOC değerlerine dayanan kaynak kaya potansiyelleri.....	82
Şekil 4.28 Hidrokarbon ve TOC diyagramına göre kaynak kaya potansiyelleri.....	83
Şekil 4.29 Bitümlü şeyllerden atılan hidrokarbonların kökenlerinin belirlenmesi.....	84
Şekil 4.30 Doruk Tepe-25'ye ait gaz kromatogramı.....	86
Şekil 4.31 Doruk Tepe-32'ye ait gaz kromatogramı.....	86
Şekil 4.32 Doruk Tepe-57'ye ait gaz kromatogramı.....	87
Şekil 4.33 Doruk Tepe-82'ye ait gaz kromatogramı.....	87
Şekil 4.34 Harmancık Dere-22'ye ait gaz kromatogramı.....	88
Şekil 4.35 Harmancık Dere-27'ye ait gaz kromatogramı.....	88
Şekil 4.36 Harmancık Dere-38'ye ait gaz kromatogramı.....	89
Şekil 4.37 Harmancık Dere-45'ye ait gaz kromatogramı.....	89

Şekil 4.38 Bölgelere ait örneklerin Ph/n-C18-Pr/n-C17 diyagramındaki konumları.....	91
Şekil 4.39 Pr/n-C17-Ph/n-C18 diyagramı.....	92
Şekil 4.40 Bölgelere ait örneklerin CPI-Pr/Ph grafiğindeki konumları.....	97
Şekil 4.41 Bölgelere ait örneklerin CPI-Pr/Ph grafiğindeki konumları.....	97
Şekil 4.42 Kıtasal kenar ortamında farklı bölgelerdeki duraylı karbon izotop verileri.....	98
Şekil 4.43 Çeşitli materyallerdeki $\delta^{13}\text{C}$ (‰) aralıkları	101
Şekil 4.44 Anoksik bileşiklerin, organik bileşiklerin, denizel ve karasal organizmaların karbon izotop kompozisyonlarının karşılaştırmaları.....	102
Şekil 4.45 Karbonat, organizmalar, kerojen ve petrol ürünlerinin izotopik karbon kompozisyonu.....	103
Şekil 4.46 Norveç Standart Petrolüne ait terpan dağılımını gösteren m/z 191 kütle fragmentogramı.....	108
Şekil 4.47 Norveç Standart Petrolüne ait terpan dağılımını gösteren m/z 191 kütle fragmentogramı.....	112
Şekil 4.48 Çalışma alanı örneklerine ait m/z 191 difraktogramları.....	115
Şekil 4.49 Çalışma alanı örneklerine ait m/z 217 difraktogramları.....	119
Şekil 4.50 $\text{C}_{28}/\text{C}_{29}$ steranlarının oranına göre yaş aralıkları.....	122
Şekil 4.51 Organik fasiyeslerin şematik görünümü.....	123

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Bitümlü şeyl bileşenleri.....	51
Çizelge 4.2 İnceleme alanına ait Rock-Eval verileri.....	53
Çizelge 4.3 İncelenen örneklerin TOC verilerinin genel istatistik sonuçları.....	55
Çizelge 4.4 Kaynak kaya potansiyeline dair parametreler.....	55
Çizelge 4.5 Hidrojen İndeksi parametresine göre kerojen tipi.....	60
Çizelge 4.6 Çalışma alanı örneklerinin Hidrojen İndeksine göre kerojen tipi.....	60
Çizelge 4.7 S ₂ /S ₃ değerlerine göre kerojen tipi belirlenmesi (Peters ve Cassa 1994)....	62
Çizelge 4.8 İnceleme alanına ait örneklerin S ₂ /S ₃ değerlerine göre kerojen tipi tayini.....	63
Çizelge 4.9 Kerojen tiplerinin alttan ve üstten aydınlatma teknikleri ile genel sınıflamasında kullanılan terminoloji.....	65
Çizelge 4.10 Organik petrografik analiz sonuçları.....	66
Çizelge 4.11 Espitalié vd. (1985)'e göre Tmax olgunlaşma parametreleri.....	68
Çizelge 4.12 Farklı araştırmacılara göre Tmax değerleriyle belirlenen olgunlaşma seviyeleri.....	68
Çizelge 4.13 PI (S ₁ /S ₁ +S ₂) (mg HC/g Kaya) olgunlaşma Parametreleri (Peters ve Cassa 1994).....	68
Çizelge 4.14 Palinomorf renkleri/hidrokarbon olgunluğu.....	69
Çizelge 4.15 Çalışma alanı örneklerinin Tmax, üretim indeksi ve palioamorf rengi değerlendirmeleri.....	70
Çizelge 4.16 S ₂ /S ₃ parametrelerine göre hidrokarbon tipi belirlenmesi.....	75
Çizelge 4.17 Çalışma alanına ait örneklerin S ₂ /S ₃ oranlarına göre hidrokarbon potansiyelleri.....	75
Çizelge 4.18 S ₁ ve S ₂ hidrokarbonlarının petrol Potansiyeli (Peters ve Cassa 1994)....	78
Çizelge 4.19 Çalışma sahasına ait örneklerin Peters ve Cassa (1994)'e göre S ₁ hidrokarbon potansiyelleri.....	79
Çizelge 4.20 Çalışma sahasına ait örneklerin Peters ve Cassa (1994)'e göre S ₂ hidrokarbon potansiyelleri.....	81
Çizelge 4.21 Bölgelere ait bitümlü kayaç örnekleri için hesaplanan Pr/nC17 ve Ph/nC18 parametreleri.....	91
Çizelge 4.22 Bölgelere ait bitümlü şeyl örnekleri için hesaplanan gaz kromatografi parametreleri.....	94
Çizelge 4.23 Karasal bitkiler ve denizel organizmalarda CPI'nın değerlendirmesi.....	95
Çizelge 4.24 Bölgelere ait bitümlü şeyl örnekleri için hesaplanan CPI (16-24) Parametreleri.....	96
Çizelge 4.25 Çeşitli rezervuarlardaki δ ¹³ C değerleri.....	99
Çizelge 4.26 Organik madde, sediman ve kerojenler için tipik δ ¹³ C aralıkları.....	100
Çizelge 4.27 Çeşitli organik bileşiklerdeki tipik δ ¹³ C aralıkları.....	101
Çizelge 4.28 İnceleme alanına ait örneklerin δ ¹³ C değerleri ve kerojen tipleri.....	104
Çizelge 4.29 GC-MS analizlerinde kullanılan tanımlanmış m/z 191 terpan iyonları....	109
Çizelge 4.30 GC-MS analizlerinde kullanılan tanımlanmış m/z 217 steran iyonları.....	113

Çizelge 4.31 HD-38 ve DT-57 nolu örneklerin Terpan Moleküler Grubu (m/z 191) hesaplamaları.....	114
Çizelge 4.32 Organik fasiyeslerin genelleştirilmiş mikroskopik ve kimyasal karakteristikleri.....	124
Çizelge 4.33 Dağhacılar bölgesine ait bitümlü kayaç örneklerinin piroliz verileri ve organik fasiyesleri.....	124

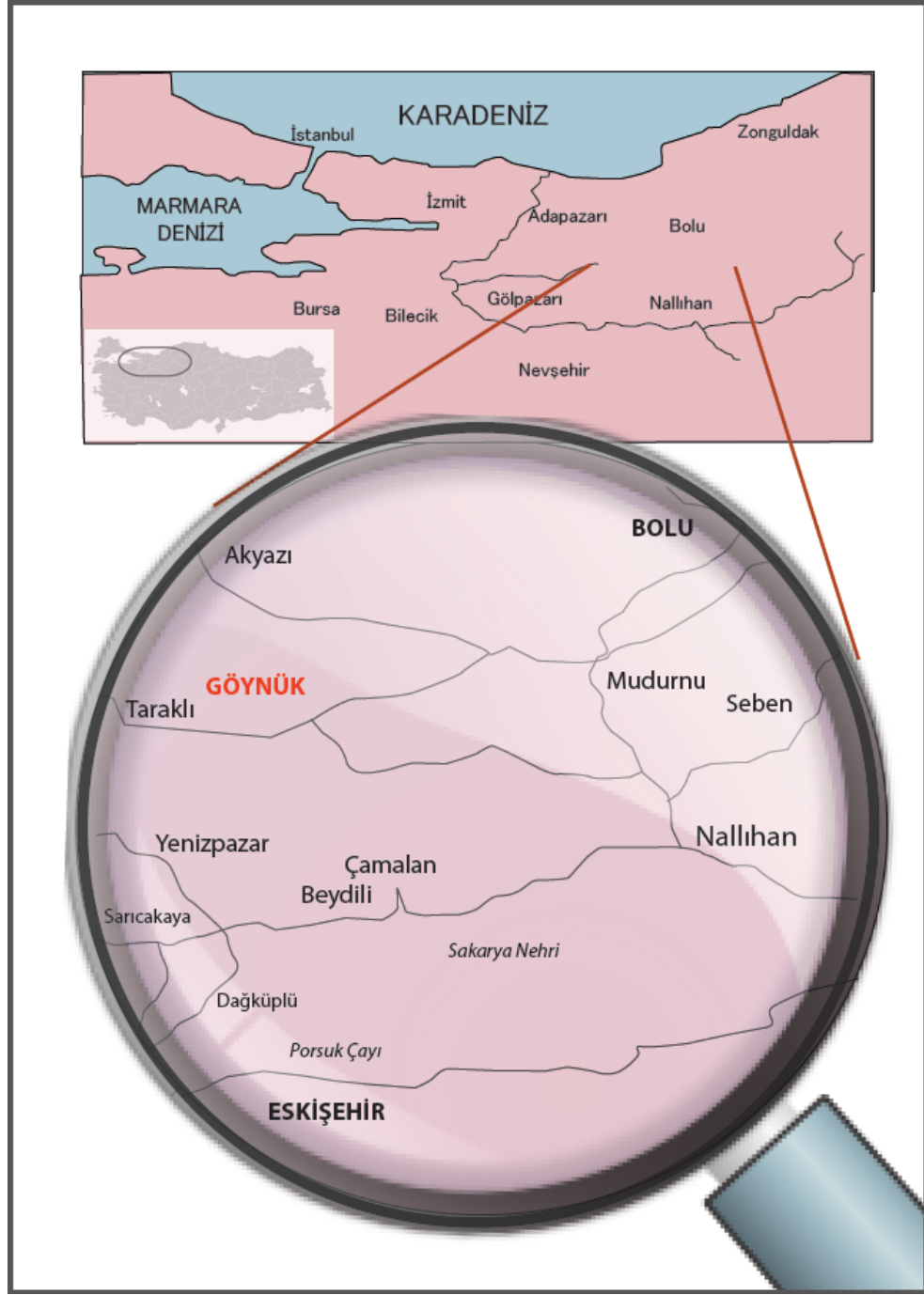
1. GİRİŞ

İnceleme alanı Bolu ili, Göynük ilçesi sınırları içerisinde yer alan Hasanlar, Kabalar, Dağşeyhler ve Dağhacılar köyleri civarında yer almaktadır (Şekil 1.1). Göynük yurdumuzun batı Karadeniz bölgesinin 31. ve 41. enlem ve boylamları arasında yer almaktadır. Bolu ilinin güneybatısında yer alan Göynük ilçesinin doğusunu Mudurnu ilçesi, batısını Sakarya'nın Taraklı, kuzeyini Sakarya'nın Akyazı, güneyini Ankara'nın Nallıhan, Eskişehir'in Sarıcakaya ve Bilecik'in Yenipazar ilçeleri çevirmektedir.

Ankara-Beyşehir-Nallıhan-Göynük karayolu üzerindeki Dedeler köyünden güneye gidilerek ulaşılabilen ve Adapazarı H25 b3 paftasında yer alan çalışma sahası Ankara'ya yaklaşık 200 km mesafededir.

Çalışma alanımızda yer alan başlıca yerleşim yerleri kuzeydoğu'da Ağsaklar ve Turgutlar köyleri; çalışma alanının orta bölümünde Kabalar, Dağhacılar ve Dağşeyhleri köyleridir. Çalışma alanımızın güneybatısında ise Hasanlar köyü yer alır. Çalışmaya konu olan bitümlü kayaçlara ismini veren Hatıladağ çalışma alanının güneyinde yer alır.

Bitümlü şeyl rezervleri pek çok ülkede petrole alternatif olabilecek çok önemli bir doğal kaynak olarak kullanılmaktadır. Bitümlü şeyller petrol potansiyeli açısından gerekli olan yeterli organik madde miktarı ve uygun organik madde tipini içermektedir, ancak henüz yeterli olgunlaşmaya sahip olmayan kayaçlar oldukları için şu an itibariyle petrol ve gaz üretme potansiyelleri bulunmamaktadır. Dünyada şu an itibariyle bu tür kayaçları dışardan retortlamak (ısıtmak) suretiyle yerinde (insitu) veya kazarak laboratuvar ortamında (exsitu yöntemleriyle) petrol üretilmektedir. Avustralya, Fransa, Estonya, İskoçya ve daha pek çok ülkede petrolden elde edilen pek çok ürün bitümlü şeyllerden de üretilebilmektedir.



Şekil 1.1 Çalışma alanına ait yer bulduru haritası

Bu tez kapsamında, Dağhacılar güneyi (Göynük/Bolu) civarındaki organik maddece zengin olan bitümlü kayaçların içermiş olduğu organik madde miktarının, türünün, olgunlaşmalarının, kaynak kaya litolojilerinin ve çökelim ortamlarının hidrokarbon türüm potansiyellerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sahadan alınan iki adet (Doruk Tepe ÖSK ve Harmancık Dere ÖSK) Ölçülü Stratigrafik Kesiti'in organik jeokimyasal analiz verileri yukarıda verilen amaçlara ulaşabilmek için değerlendirilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Çalışma alanında çoğunlukla genel jeolojik amaçlı araştırmalar yapılmıştır. Çalışma alanımız ve yakın civarında yapılan bilimsel çalışmalardan başlıcaları aşağıda verilmiştir:

Beseme (1969), Göynük (Bolu) ilçesindeki Hatıldağ senklinalinde yer alan bitümlü kayaçların bitüm içeriğini ve rezervini hesaplamıştır.

Altınlı (1973), Orta Sakarya'nın jeolojisini çalışmış ve bölgedeki formasyonları ayırtlamıştır. “Orta Sakarya Jeolojisi” isimli makalesinde doğuda Bursa ovasından batıda Nallıhan yakınlarına, kuzeyde Mekece'den güneyde Söğüt ilçesine kadar oldukça geniş bir alanda gözlemlediği kaya birimlerinin litolojik özelliklerini, fasiyes değişimlerini, çökelme ortamlarını ve yapısal jeolojilerini tanıtmıştır.

Saner (1978), Orta Sakarya'daki Geç Kretase-Paleosen-Eosen çökelme ilişkilerini inceleyerek petrol aramalarındaki önemini yorumlamıştır.

Saner (1980), Mudurnu-Göynük Havzasında yapmış olduğu çalışmasında Mesozoyik yaşlı kayaçların granitik temel üzerine geldiğini ve Liyas yaşlı kumtaşlarının topoğrafya çukurluklarını doldurduğunu ileri sürmektedir. Araştırmacıya göre çalışma alanımızın kuzeyinde yer alan Soğukçam Kireçtaşları dalga tabanı altında şelfte çökelmiştir. Kızılçay Grubu ise Paleosen-Alt Eosen yaşlıdır.

Sarı (1985), Himmetoğlu yöresinin ekonomik jeolojisi adlı yüksek lisans tez çalışmasında, Geç Miyosen yaşlı Himmetoğlu formasyonunda bulunan 1-13 metrelik iki adet linyit damarının varlığından söz etmekte ve linyitlerin kimyasal analizlerine yer vererek bölgenin ekonomik potansiyelini irdelemektedir.

Granit ve Şener (1987), Sarıcakaya (Eskişehir) ve Çamalan-Beydili (Ankara) bölgesinin jeolojisini çalışmışlar ve bitümlü şeyl olanaklarını araştırmışlardır.

Taka (1988), Himmetoğlu (Göynük/Bolu) sahasının bitümlü şeyl potansiyellerini incelemişlerdir. Sahadaki bitümlü şeyllerin büyük bir bölümünün kömürün üzerinde yer aldığı ve sahada bulunan bitümlü şeyllerin genellikle şeyl ve marnlarla birlikte bulunduğu ifade edilmektedir.

Şener ve Şengüler (1991), Beypazarı bitümlü marnlarının jeolojisi ve ekonomik kullanım alanları üzerine çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmalarında sahada 9 adet sondaj yapılmış, alınan karot numunelerinden bitümlü kayaçların organik karbon içerikleri, kalori değerleri, nem içerikleri ve petrol içerikleri tespit edilmiştir.

Şener ve Şengüler (1992), 'Hatıldağ (Bolu-Göynük) Bitümlü Şeyl Sahasının Jeolojisi ve Tektonik Kullanım Olanakları' isimli çalışmalarında Hatıldağ bitümlü kayaçlarının jeolojisini ve ekonomik kullanım alanlarını değerlendirmişlerdir. Hatıldağ bitümlü şeyllerinin Paleosen-Eosen yaşlı gölsel fasiyeste çökeldiğini belirtmişler ve bitümlü şeyllerin yayılımını tespit etmişlerdir.

Altiner ve Koçyiğit (1992), Kuzeybatı Anadolu'nun güneyinin Jura-Alt Kretase stratigrafisi ve paleocoğrafik evrimi konulu çalışmalarında dört ana stratigrafik seriden bahsetmişlerdir. Bunlardan Bursa-Bilecik serisinin Bozüyük (Eskişehir) alanında Jura yaşlı birimler çalışılmıştır. Burada pegmatitik ve aplitik dayklarla kesilmiş yüksek alterasyonlu Orta Sakarya granitine rastlanmıştır. Mudurnu-Nallıhan serisinin Beypazarı-Çayırhan alanında ise iki farklı bölge tespit edilmiştir. Birincisi bu alanın kuzeyinde Keltepe ve Kazağaç köyleri arasında Beypazarı'nın kuzeybatısında, ikincisi ise Sakarya nehrinin ana kollarından birisi olan Aladağ nehir vadisinin batı ve doğusunda yer alır. Burada, Beypazarı-Çayırhan Jura-Alt Kretase serileri ile temsil edilmiş, bindirme ve normal faylanmalardan bahsedilmiştir.

Şener (1993), yaptığı çalışmasında Neojen yaşlı Himmetoğlu bitümlü şeyl sahasının litostratigrafik ve tektonik özelliklerini incelemiştir. Bu çalışma kapsamında yeryuvarının jeolojik tarihi boyunca Prekambriyenden Tersiyer'e kadar bitümlü şeyl çökelimleri olduğu belirtilmiş ve bu bağlamda genellikle Neojen yaşlı

volkanosedimanter göl ortamlarında gelişen bitümlü şeyl sahalarına örnek teşkil etmesi amacı ile Himmetoğlu sahası tip saha olarak seçilmiş ve ayrıltılı şekilde incelenmiştir.

Şener ve Şengüler (1997), “Geological, mineralogical and geochemical characteristics of oil shale bearing depts in the Hatıldağ oil shale field” isimli çalışmalarında sahanın jeolojisini ve stratigrafisini vermişlerdir. Sahada bulunan bitümlü şeyllerin mineralojik, petrografik ve jeokimyasal özelliklerini ortaya koymuşlardır. Bitümlü şeyllerin göl ortamında oluştuğunu ve organik maddenin heterojen bileşen ve orijine sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Sarı ve Sonel (2000), Gölsel bitümlü kayaçların organik jeokimyasal özellikleri ve ekonomik kullanım olanakları adını verdikleri çalışmalarında Himmetoğlu/Bolu (Miyosen), Seyitömer/Kütahya (Miyosen), Ulukışla/Niğde (Miyosen) ve Kabalar/Bolu (Paleosen-Eosen) gölsel havzalarına ait bitümlü kayaç örneklerini ekonomik kullanılabilirlikleri yönünden değerlendirilmişlerdir. Çalışmadan elde edilen sonuçlar, bitümlü kayaçların termik santrallerde enerji hammaddesi olarak yakılmaları, gübre sanayiinde kullanılmaları yönünden yorumlanmıştır.

Tekin ve Sarı (2000), yaptıkları çalışmalarında Kabalar formasyonu (Göynük) bitümlü şeyllerinin üretmiş oldukları hidrokarbon damlalarının göç şekillerini ve hidrokarbon damlacıklarının şekilsel özelliklerini incelemişlerdir.

Sarı ve Aliyev (2005), Paleosen yaşlı Kabalar formasyonu (Göynük, Bolu) bitümlü şeyllerinin kaynak kaya potansiyelinin tespiti amacıyla organik jeokimyasal çalışmalar yapmışlar, bitümlü şeyllerin hidrokarbon potansiyellerini yorumlamışlardır.

Sarı ve Aliyev (2006), Nallıhan (Ankara) civarındaki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özelliklerini incelemiş ve birimin hidrokarbon potansiyellerini yorumlamışlardır. Çalışmada Paleosen-Eosen yaşlı şeyllerin mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip olduklarını, kerojen tiplerinin Tip-I- ve Tip-II kerojen olduğunu, olgunlaşmalarının ise diyajenez ve erken olgun seviyeler arasında olduğunu belirlemişlerdir.

Geze (2007), Miyosen yaşı Himmetoğlu Formasyonu (Göynük/Bolu) organik kayaçlarını organik jeokimyasal yönden incelemiştir. Himmetoğlu formasyonu kömür ve bitümlü şeyllerinin, potansiyel kaynak kaya açısından yeterli organik madde içeriğine sahip olduklarını ve mükemmel kaynak kayalar olduklarını tespit etmişlerdir.

Koralay ve Sarı (2008), yaptıkları çalışmalarında Ağsaklar (Göynük) civarında yer alan bitümlü kayaçların organik jeokimyasal incelemesini yapmışlardır. Bitümlü şeyllerin organik madde miktarının 3,88-11,18 wt% arasında ve çok iyi petrol kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Dağhacılar Güneyi civarında yer alan organik madde içeren bitümlü kayaçların organik karbon içeriklerinin, organik madde tiplerinin, ısısal olgunlaşmalarının ve hidrokarbon türüm potansiyellerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda arazi ve laboratuvar çalışmaları yapılmıştır.

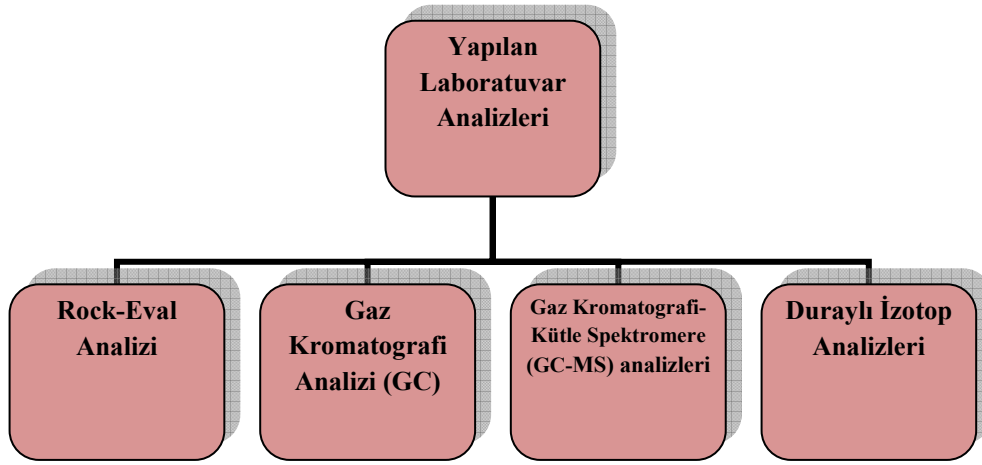
3.1 Arazi Çalışmaları

Arazi çalışmaları Dağhacılar civarında bulunan bitümlü şeyl yüzlekleri üzerinde ölçülü Stratigrafik Kesitler yapma ve bölgedeki mevcut jeoloji haritasını revize etmek şeklinde olmuştur. Bölgede farklı noktalarda yüzlek veren organik maddece zengin kayaçlar üzerinde yoğunlaşmıştır. Araştırmanın materyalini çalışma alanında Dağhacılar güneyindeki Hatıldağ formasyonu üzerinde yapılan 2 adet Ölçülü Stratigrafik Kesit (ÖSK) boyunca alınan örnekler oluşturmaktadır. Yapılan 2 adet ÖSK kapsamında Harmancık Dere (HD) ÖSK'sından alınan 57 adet örneğin 14 adeti ve Doruk Tepe (DT) ÖSK'sından alınan 100 adet örneğin 40 adeti bitümlü kayaçlardan (dolomitli marn, dolomitli kilitaşı, kilitaşı, silttaşı, silisifiye kilitaşı, silisli kilitaşı, dolomitli bitümlü şeyl, dolomit, dolomitli bitümlü marn, bitümlü şeyl, bitümlü kilitaşı, fosilli marn, şeyl, marn, dolomitli bitümlü kireçtaşı) oluşmaktadır.

3.2 Laboratuvar Çalışmaları

Arazi çalışmasından alınan örnekler Ankara Üniversitesi Müh.Fak. Jeoloji Mühendisliği Bölümü ince kesit hazırlama laboratuvarı'nda öğütölmüş ve 20 gr'lık numuneler halinde hazırlanmıştır.

Organik jeokimyasal analizler Türkiye Petrolleri A.O. Araştırma Laboratuvarlarında yapılmıştır. Türkiye Petrolleri A.O. Araştırma Laboratuvarlarında Rock-Eval Analizleri, Gaz Kromatografi Analizi (GC), Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre (GC-MS) analizleri, İzotop Analizleri ile Organik Petrografik Analizler yapılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Çalışmada gerçekleştirilen analizler

3.2.1 Piroliz analizleri

Çalışma alanından toplanan organik maddece zengin olduğu düşünülen örnekler üzerinde, organik madde tipleri ve olgunlaşmalarının belirlenmesi için TPAO Araştırma Grubu Organik Jeokimya Laboratuvarlarında piroliz analizi yapılmıştır. Analizler Rock-Eval VI cihazında, IFP 160000 (Institut Français du Pétrole) standartı kullanılarak yapılmıştır.

Piroliz analizinde kayacın küçük bir kısmı (100 mg) 3 dakika için 300°C Helyum atmosferi altında ısıtılır, sonra sıcaklık 25°C/dak'da 600°C'e artırılır. Piroliz süresince sırayla, serbest kalan hidrokarbonlar S₁; kerojenin ısınmasıyla deney sırasında açığa çıkan hidrokarbonlar S₂; S₂ pikinin maksimum olduğu noktadaki sıcaklık Tmax ve 600 °C'de yanmayla açığa çıkan CO₂ gazının ölçülmesiyle de S₃ değerleri bulunur. Piroliz analizlerinden elde edilen S₁, S₂, S₃ pik değerleri ile Tmax değerlerinin kullanılması ile çeşitli indeks değerleri elde edilir. Bunlardan bir kısmı aşağıda verilmiştir:

S₁ (ppm) + S₂ (ppm) değeri; jenetik potansiyeli (petrol kaynak kayası potansiyeli),

S₂(ppm) / TOC (%) değeri; hidrojen indeksi (HI) belirtir.

HI ile Tmax değerleri grafik yardımıyla kullanılarak kerojen tipi tayin edilir.

$S_3 / \text{TOC (\%)} \text{ değeri; oksijen indeksini (OI),}$

$S_1 (\text{ppm}) / S_1 (\text{ppm}) + S_2 (\text{ppm}) \text{ değeri; üretim indeksini (PI) belirtir.}$

3.2.2 Duraylı karbon izotop analizi ($\delta^{13}\text{C}$)

Duraylı karbon izotop analizi 7 adet bitümlü şeyl örneği için GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazı kullanılarak TPAO Araştırma Grubu Jeokimya Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3 Gaz kromatografi analizi (GC)

Gaz Kromatografi analizi Agilent 6850 cihazında Norveç Petrol Standardı kullanılarak yapılır. Analizin yapılma amacı, petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımlarını görmektir. Elde edilen kromatogramlardaki pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi, çökelme ortamı ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanır.

Bir gaz kromatografi cihazı, enjeksiyon bölümü, kolon ve dedektör olmak üzere üç ana bölümden oluşur:

3.2.4 Gaz kromatografi –kütle spektrometre (GC-MS) analizi

Gaz kromatografi ve kütle spektrometre yöntemi, molekülleri jeokimyasal olarak ayırma, tanımlama ve karmaşık molekülleri ölçmede kullanılan önemli bir analiz yöntemidir. TPAO Araştırma Merkezi Jeokimya Ünitesi'nde, GC-MS analizi için Agilent 5975C- dört uçlu (quadrupole) kütle spektrometre cihazı mevcuttur. Bu cihazda 7890A gaz kromatograf ve 7683B otomatik sıvı numune alıcı ile birleşik kullanılmaktadır ve cihazın kalibrasyonu Norveç Petrol Standardı kullanılarak yapılmaktadır.

GC-MS sonucunda alınan fragmentogramlardaki piklerin her biri bir molekülü temsil etmektedir. Bu tanımlamalarla örneklerin moleküler olarak analizleri yapılmış olur. Örnek verilecek olursa;

- Terpanlar: m/z 191 kütleli iyonlar
- Steranlar: m/z 217 kütleli iyonlar
- Mono-aromatikler: m/z 253 kütleli iyonlar
- Tri-aromatikler: m/z 231 kütleli iyonlardan oluşmaktadır.

3.3 Büro Çalışmaları

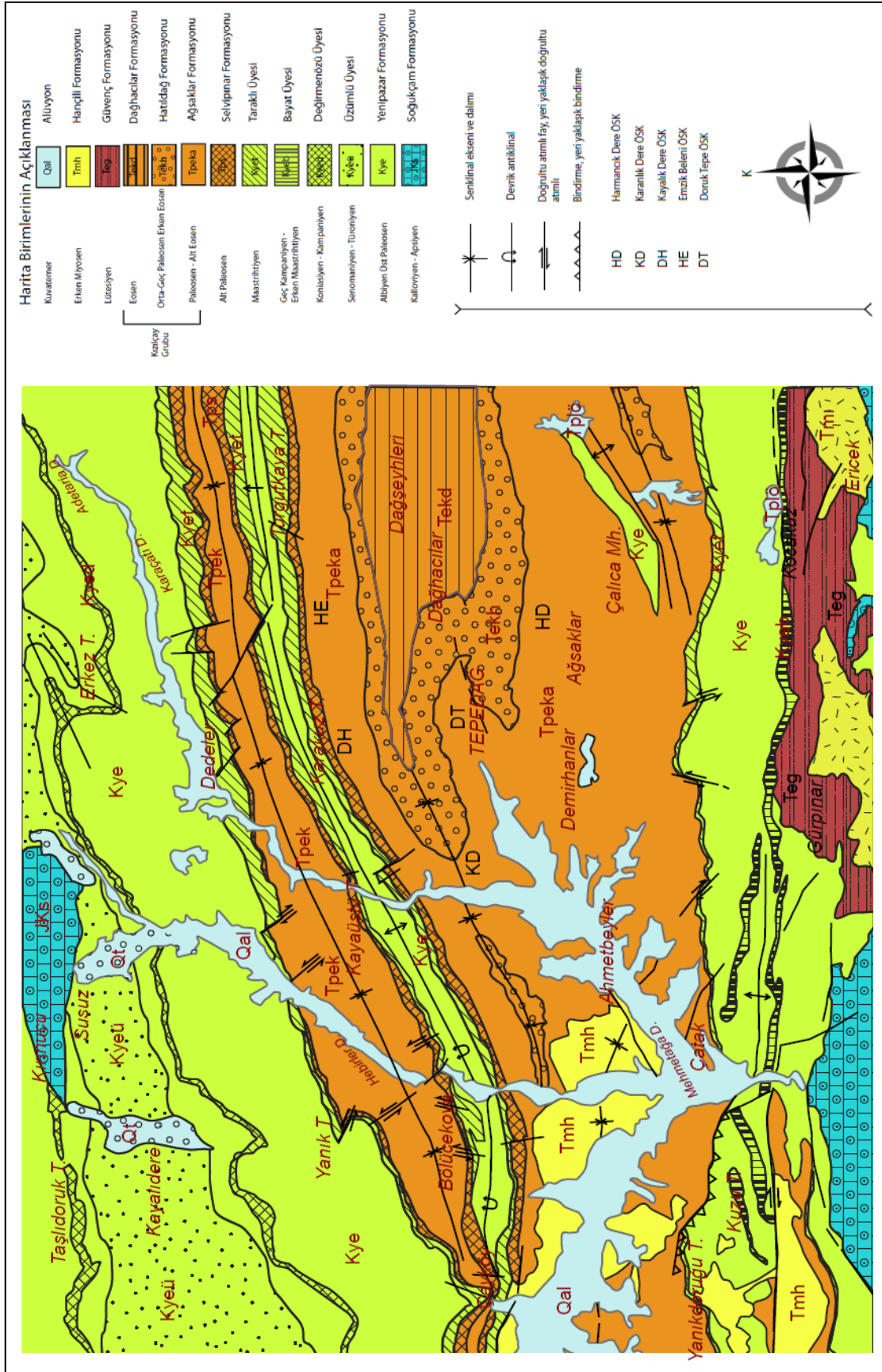
Arazi ve laboratuvarlarda elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve yorumlanması büro çalışmalarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, ulusal ve uluslararası çeşitli literatürün taranması, arazi çalışmasından elde edilen ölçülü stratigrafik kesitlerin çizimleri, mevcut jeoloji haritanın revizyonu, laboratuvarlarda yapılan çeşitli jeokimyasal analizlerden elde edilen verilerin çizelge ve şekillere aktarılması ve rapor yazımını kapsamaktadır.

4. BULGULAR

4.1 Stratigrafi

İnceleme alanının tabanında yarı pelajik çörtlü kireçtaşıdan oluşan Kalloviyen-Apsiyen yaşlı Soğukçam formasyonu yer almaktadır. Üzerine kumtaşı, şeyl, kireçtaşı ve tüften oluşan Albiyen-Maastrichtiyen yaşlı Yenipazar formasyonu gelmektedir. Volkanojenik kumtaşı silttaşı ve kireçtaşıdan oluşan Üzümlü üyesi, pelajik yarı pelajik kireçtaşıdan oluşan Değirmenözü üyesi, tuf ve tüftten oluşan Bayat üyesi ve kumtaşı, konglemera, marn ve kireçtaşıdan oluşan Taraklı üyesi, Yenipazar formasyonunun üyeleridir. Yenipazar formasyonu üzerinde Alt Paleosen yaşlı resifal kireçtaşı litolojisine sahip Selvipınar formasyonu yer almaktadır. Selvipınar formasyonu üzerine ise Ağsaklar, Hatıldağ ve Dağhacılar formasyonlarından oluşan ve Kızılçay grubu olarak adlandırılan birim yer alır. Kızılçay Grubu genel olarak kırmızı, alacalı renkli, ince-kalın tabakalı, kötü boylanmalı konglomera, kumtaşı ve çamurtaşı ar dalanmasından oluşmaktadır. Çalışma sahasında yeralan bitümlü şeylleri içeren Orta-Geç Paleosen- Erken Eosen yaşlı Hatıldağ formasyonu, yeşilimsi beyaz renkli, ince-orta tabakalı, killi kireçtaşı, yeşil renkli kumtaşı ve yeşilimsi gri renkli, kartonumsu ayrılmalı, bitümlü şeyl, kiltası, marn ar dalanmasından oluşmaktadır. Kızılçay grubunun üzerine uyumsuz olarak Lütisiyen yaşlı Güvenç formasyonu gelmekte ve bu birim kireçtaşı, konglemera, kumtaşı ve marn dan oluşmaktadır. Güvenç formasyonu üzerine ise yine uyumsuz olarak kumtaşı, kiltası, killi kireçtaşıdan oluşan Miyosen yaşlı Hançili formasyonu gelmektedir. İnceleme alanındaki en genç birimler ise çakıl ve kum çökelleridir.

Çalışma sahasında yeralan formasyonlar jeoloji haritası ve genelleştirilmiş stratigrafik kesitte verilmiştir (Şekil 4.1; Şekil 4.2).



Şekil 4.1 Çalışma alanının jeoloji haritası (Gedik ve Aksay 2002’den değiştirilerek alınmıştır)

SENZOYİK										LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR
ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ	KAT	GRUP	FORMASYON	ÜYE	SİMGE	KALINLIK(m)			
MESOZOYİK	TERSIYER	KUVATERNER			ALÜVYON		Qal	50		Alüvyon UYUMSUZLUK Kumtaşı, kiltası, killi kireçtaşı, çört, tüfit UYUMSUZLUK Nummulitesli kireçtaşı, konglomera, kumtaşı, marn UYUMSUZLUK Kumtaşı, marn, kireçtaşı Yeşil ve yeşilimsi marn, killi kireçtaşı, kumtaşı ve bitümlü şeyl Konglomera, kumtaşı, silttaşı Resifal kireçtaşı Kumtaşı, konglomera, marn, kireçtaşı Tüf, tüfit Pelajik ve yarı pelajik kireçtaşı Volkanojenik kumtaşı, silttaşı, kireçtaşı Yarı pelajik çörtlü kireçtaşı, kalsitürbitid	
		MİYOSEN			HANÇİLİ		Tmh	100-			
			LÜTESİYEN		GÜVENÇ		Teg	150-200			
		EOSEN		KIZILÇAY (Tpek)	DAĞHACILAR		Tekd	250-			
			Üst		HATILDAĞ		Tekh	250-300			
		PALEOSEN	Orta		AĞSAKLAR		Tpeka	250-300			
			ALT	SELVİPINAR		Tps	100				
	KRETASE	ÜST	MAASTRİHTİYEN	YENİPAZAR (Kye)	TARAKLI	Kyet	100-300				
			KAMPANİYEN		BAYAT	Kyeb	50-75				
			SANTONİYEN		DEĞİRMENÖZÜ	Kyed	50-300				
			KONİASİYEN		ÜZÜMLÜ	Kyeü	30-400				
			TURONİYEN								
		SENOMANİYEN	SOĞUKÇAM (JKs)					Jks			900-1400
		ALBİYEN									
	ALT	APŞİYEN									
	JURA	ÜST									
ORTA											
KALLOVİYEN											
										Kalınlıklar ölçeksizdir	

Şekil 4.2 Çalışma alanına ait genelleştirilmiş stratigrafik kesit (Şener ve Şengüler 1998’den değiştirilerek alınmıştır)

4.1.1 Soğukçam formasyonu (JKs)

Saner (1980), birimin Erken Kretase ile temsil edildiği alanlarda/istiflerde Soğukçam kireçtaşı, Orta-Geç Jura-Alt Kretase ile temsil edildiği alanlarda/istiflerde ise Soğukçam formasyonu adını kullanmıştır. Altiner vd. (1991), Bilecik ili yöresinde Bilecik grubu üzerinde yer alan Geç Hotriviyen-Geç Apsiyen yaşlı porselenimsi mikritik kireçtaşları ile Mudurnu-Nallıhan ilçeleri yöresinde Kabalar grubunun en üst formasyonunu oluşturan Erken Valejiniyen-Geç Apsiyen yaşlı porselenimsi mikritik kireçtaşlarını Soğukçam kireçtaşı adı altında incelemiştir.

Ankara civarında tanımlanan Akbayır formasyonu (Akyürek vd. 1982, 1996) birimin yanal devamıdır. Birim en iyi Soğukçam köyünün (H25c1) kuzeybatısında görülür. Tip kesiti Çatak çayıdır (Altınlı 1973b; Çatak çayı, Çatacık köyünden Soğukçam köyüne doğru akan Alkaya deresi olmalıdır).

Birim altta kalkarenit, volkanit ve olistostromlarla temsil edilir. Bu bölüm, radyolarya ve çört nodüllerince zengin, beyaz-bej renkli, vaketaşı; kırmızı çört; yeşil tuf; feldispat, kuvars, volkanit cam parçaları ve akıntılara taşınmış bol belemnit içeren kumtaşı; pelletik çamurtaşı; Tubiphytes ve foraminiferce zengin çamurtaşı ve tanetaşlarından oluşma parçalar içeren kalkarenit; pelajik oolitli ve çamurtaşlı pakettaşı; spilitik bazalt; volkanit cam ve feldispat parçaları içeren pelletik çamurtaşı fasiyesindeki kireçtaşları ve bol miktarda kireçtaşı ile az oranda bazalt çakılı içeren olistostromdan oluşur (Altiner vd. 1991). Formasyonun orta kesimi türbiditik ve breşoid kireçtaşları ile çamurtaşı ardalanmasından oluşur. Karbonat kırıntıları şelften türemedir. Çamurtaşları başlıca volkanik kökenli kırıntılıdır. Gri ve beyaz renkli, ince-orta tabakalı, killi kireçtaşı ara düzeylidir (Altiner vd. 1991).

Formasyonun üst bölümü beyaz, bej ve pembe renkli, ince-orta tabakalı porselenimsi mikritik kireçtaşından oluşur. Çört nodüllü ve sarı-kırmızı çört tabakalıdır. Vaketaşı, pakettaşı ve tanetaşı mikrofasiyestedir. Krinoid, bryozoa, planktonik foraminifer, radyolarya ve Nannoconus'ca zengindir. Belemnit içerir. Yer yer marn-şeyl-mikritik

kireçtaşı ardalanması biçimindedir (Altınır vd. 1991). Formasyon, altta Bayırköy formasyonunun olduğu istifte beyaz-bej renkli orta tabakalı kırıntılı kireçtaşı-şeyl ardalanmasıyla başlar. Üstte ise, beyaz-pembe renkli, ince-orta tabakalı porselenimsi mikritik kireçtaşı yer alır.

Formasyonun alt sınırı Taraklı-Göynük-Nallıhan hattının kuzeyinde Mudurnu formasyonu ile dikey, güneyinde ise Bilecik kireçtaşı ile yanal ve dikey yönde geçişlidir. Formasyonun üst sınırı ise yukarıda belirtilen hattın kuzeyinde Yenipazar formasyonu ile tedrici geçişli olmasına karşın, güneyinde çoğunlukla uyumsuz dokanak oluşturur (örneğin; H25d1 paftasında Yukarı Nardin köyünün uzak, Ak tepenin yakın GD'sunda Soğukçam formasyonu üzerinde Yenipazar formasyonunun Senomaniyen yaşlı tabakaları otururken, H25c1 paftasında Soğukçam köyünün 2,5-3 km kuzeyinde Maastrichtiye yaşlı Taraklı üyesi oturmaktadır ve iki formasyon arasındaki ilişki sedimantolojiktir (Aksay vd. 2002).

Birimin kalınlığı, tip kesitin ölçüldüğü Çatak çayı veya deresinde (H25c1) 1413,90 m, Harlak pınarı (H25-d2) dolayında 969,8 m'dir (Altınlı 1973b).

Birimde alttan üste doğru şu fosiller saptanmıştır: *Belemnopsis depressa* (QUENSTEDT), *Belemnopsis aff. Subhastus informis* (RIEGRAF) (Erken Kalloviyen), *Crassicollaria brevis* REMANE, *Calpionella alpina* LORENZ, *Calpionella alliptica* CADISCH, *Tintinopsella carpathica* (MURGENAU ve FILIPESCU) (iri form), *Calpionellopsis simplex* (COLOM), *Remaniella cadischina* (COLOM) (Titoniyen-Berriasiyen), *Calpionellites darderi* (COLOM), *Tintiopsella longa* (COLOM), (Erken Valajiniyen), *Montsalevia salevensis* CHAROLAIS, BRÖNNIMANN ve ZANINETTI, *Meandrospira favresi* (CHAROLAIS, BRÖNNIMANN ve ZANINETTI), *Globchaete alpina* LOMBARD, *Globigerina hoterivica* (SUBBOTINA), *Hedbergella sigali* MOULLADE, *Hedbergella delrioensis* (CARSEY), *Hedbergella planispira* (TAPPAN), *Hedbergella trocoidea* (GANDOLFI), *Globigerinelloides ferroelensis* (MOULLADE), *Globigerinelloides algerianus* CUSHMAN ve TEN DAM (Erken

Valenjinien- Geç Apsiyen). Bu fosil verilerine göre Soğukçam formasyonunun yaşı Kalloviyen-Apsiyen'dir. Birim, yamaç-havza ortamında çökelmiştir (Altın vd. 1991).

4.1.2 Yenipazar formasyonu (Kye)

Birim ilk kez, Saner (1980) tarafından, Yenipazar ilçesi (H25d1) civarında yüzeyleyen volkanitli, bloklu, kumtaşı-şeyl ardalanmasından oluşan fliş fasiyesindeki çökel istif için Yenipazar formasyonu olarak kullanılmıştır. Aynı ad, kapsamı genişletilerek tarafımızdan da benimsenmiştir. Yenipazar formasyonu üzerinde Paleosen yaşlı Selvîpınar ve Kızılçay formasyonları bulunmaktadır.

Yenipazar formasyonu değişik yerlerde değişik özellikler sunduğundan tip kesit yeri vermek olanaksızdır. Yenipazar-Sarıcakaya ilçeleri arasındaki yol güzergahı iyi görüldüğü yerlerdendir.

Yenipazar formasyonu genel olarak grimsi yeşil renkli, ince-orta tabakalı kumtaşı-şeyl ardalanması ile yeşil ve kahverenkli volkanit, yeşil renkli marn ve beyaz, bej, kırmızı, pembe renkli, ince tabakalı mikritik (pelajik-yarı pelajik) kireçtaşı ve az miktarda konglomeradan oluşmaktadır. Formasyonda Kampaniyen ve öncesinde yerleşmiş (Saner 1977). Geç Jura-Erken Kretase yaşlı Bilecik kireçtaşı olistolitleri (jkk) ile bu kireçtaşı gereğinden oluşma olistostromlar, granit ve gnays blokları (gg) ve serpantin blokları ile ofiyolitten türeme olistostrom (Kyeka) olağandır. Bu kaya türlerinden kahverenkli volkanitler Üzümlü üyesi (Kyeü), beyaz, bej, kırmızı renkli üst mikritik kireçtaşları Değimenözü üyesi (Kyed), yeşil renkli tuf ve tüfitler Bayat üyesi (KyeB) ve en üstte kumtaşı, konglomera ve marnlar Taraklı üyesi (Kyet) 'dir. Göncüoğlu vd.'nin (1996) dışında önceki araştırmacılar tarafından formasyon mertebesinde sunulan brimlerin burada üye mertebesinde sunulmuş olması, Seben marnları dahil bu birimler ayırtlandıktan sonra geriye kalan fliş tipi çökelin farklı düzeylerde yer almasıdır.

Yenipazar formasyonunun alt yaşı için tedrici geçişli olduğu yerlerde kat mertebesinde yaş verecek fosil bulunamamıştır. Birimde *Rotalipora appenninica* (RENZ), *Rotalipora*

reicheli (MORNOD), *Praeglobotrancana sp.*, *Rotalipora sp.*, *Tircinella sp.* fosilleri (det: Kemal ERDOĞAN) saptanmıştır. Bu fosil topluluğu Senomaniyen'i işaret etmektedir. Tedrici geçişli olduğu yerlerde Soğukçam formasyonunun Apsiyen'de sonlanmış olması, Yenipazar formasyonunun Albiyen'de başladığını gösterir. Bu verilere dayanılarak, formasyonun alt yaşı, tarafımızdan Albiyen olarak benimsenmiştir.

Formasyonun iki üst yaşı vardır. Selvipınar ve Kızılçay formasyonlarının bulunduğu yerlerdeki istiflerde en üst üyesi olan Taraklı'dan Saner (1977) tarafından *Orbitoides gmenbachensis* PAPY, *Orbitoides apiculatus* SCHLUMBERGER ve *Siderolites sp.* fosilleri elde edilmiş olup, formasyonun bu istifteki üst yaşı Geç Maastrichtiyen'dir. Yenipazar formasyonunun ikinci üst yaşı ise Çataltepe formasyonunun geçişli olarak üzerlediği yerlerdeki istiflerdir. Bu çalışmada *Sphenolithus primus*, *Perch-Nielsen*, *Ericsonia cava* (Hay ve Mohler), *Ericsonia ovalis* (Black), *Fasciculithus sp.* (H25., D: 95.900-K:75.650) fosilleri elde edilmiştir (det: Emin N. ERKAN). Bu fosil topluluğu Geç Paleosen-Erken Eosen yaşını işaret etmektedir. Dolayısıyla, formasyonun ikinci üst yaşı Geç Paleosen'dir. Bu duruma göre, Yenipazar formasyonu, Selvipınar ve Kızılçay formasyonlarının bulunduğu istiflerde Albiyen-Maastrichtiyen, Selvipınar ve Kızılçay formasyonlarının olmadığı, Çataltepe formasyonunun yer aldığı istiflerde de Albiyen-Geç Paleosen yaşındadır (Aksay vd. 2002).

Birim, yamaç-havza ortamında çökelmeye başlamış, şelf ortamında sona ermiştir.

4.1.2.1 Üzümlü üyesi (Kyeü)

Marn (veya killi mikrit), kalkarenit ve konglomera içeren şeyl-kumtaşı (volkanojenik)-kireçtaşı ardalanmasından ve seyrek olarak çamurtaşından oluşan birim, Demirkol (1973, 1977) tarafından, Üzümlü (Bedi) köyünden (Gölpazarı ilçesi G-GD'su; H24c1) formasyon mertebesinde adlanmıştır. Bazaltik lav ile aglomera da içeren bu birim için aynı adı Saner (1977, 1980) ile Altınar vd. (1991) de kullanmıştır. Göncüoğlu vd. (1996) ise birimi piroklastik ve lav üyesi adı altında incelemiştir. Demirkol'un (1973) adlaması bu çalışmada üye mertebesinde kullanılmıştır.

Üye, yaygın olarak kahverenkli, ince-orta tabakalı, volkanik gereçli kumtaşı ve grimsi yeşil renkli, ince tabakalı şeyl ardalanmasından oluşmaktadır. Yer yer aglomera içerir. Jura-Kretase yaşlı (Bilecik) kireçtaşı ile granit ve gnays blokları da içerir. 30-400 m kalınlığa sahip olan üye, en iyi Göynük ilçesi güneyinde Karafakılar-Susuz köyleri arasında görülür. Üyenin üstünde Koniasiyen-Kampaniyen yaşlı Değirmenözü üyesi yer almaktadır. Üyenin yaşı Demirkol (1977) tarafından Maastrichtiyen olarak belirlenmiştir. Ancak üyeden elde ettiği fosillerden biri (*Dosinia sp. Aff. Delettrei CPG.*) Senomaniyen-Türoniyen'i işaret etmektedir. Buna göre üyenin yaşı Senomaniyen-Türoniyen'dir. Volkanoklastik olan birim, yamaç ortamında çökelmiştir (Aksay vd. 2002).

4.1.2.2 Değirmenözü üyesi (Kyed)

Beyaz, bej, kırmızı renkli, Globotruncana'lı pelajik kireçtaşları, Değirmenözü köyünden (Göynük ilçesi KB'sı) adlandırılmıştır. Bu ada ulaşılan kaynaklar içinde en eski olarak Saner (1980)'de rastlanmaktadır. Yenipazar formasyonu içinde Değirmenözü üyesi (Saner 1980; Göncüoğlu vd. 1996) olarak ele alınmıştır. Yenipazar formasyonunun alt düzeylerinde yer alan üye, genellikle altta beyaz, bej, üstte kırmızı renkli, ince-orta tabakalı, Globotruncana'lı oluşuyla dikkat çeken pelajik-yarı pelajik killi kireçtaşından oluşmaktadır. Mikrit ve biyomikrit nitelikli olan kireçtaşı, ara tabakalar halinde yer yer şeyl, kumtaşı, tuf ile Bilecik kireçtaşından türeme monojenik olistostromal konglomeralar içerir.

Birim, Göynük kuzeyinde Değirmenözü köyündeki Yenipazar-Sarıcakaya yolu üzerinde (Nardin Köyü güneyinde) iyi görülür. Üye, altta Üzümlü üyesi, bu üyenin olmadığı yerlerde ise Yenipazar formasyonunun kumtaşı ve şeyl birimleriyle tedrici geçişlidir. Kalınlığı 50-300 m arasında değişen birim, hemen hemen devamlı olup (klavuz seviye), önemli bir yanal değişim göstermemektedir. Birimde *Globotruncana gr. Linneiana* (d'ORBIGNY), *Globotruncana bulloides* (VOGLER), *Dicarinella asnetrica* (SIGAL), *Dicarinella concovata* (BROTZEN), *Globotruncanita cf. Elevata* (BROTZEN), *Rosita fornicata* (PLUMMER), *Marginotruncana sp.*, *Dicarinella sp.*, *Hedbergella sp.*,

Heterohelicidae, Globigerinidae fosiller saptanmış (det.: Kemal ERDOĞAN) olup yaşı Koniasiyen-Kampaniyen'dir. Birim yamaç ortamında çökelmiştir (Aksay vd. 2002).

4.1.2.3 Bayat üyesi (Kyeb)

Gölpazarı ilçesi güney-güneybatısında Bayatköy (H24c1) civarında yüzeyleyen Yenipazar formasyonu içindeki yeşil renkli tüfleri Demirkol (1973) tarafından Vezirhan formasyonunun Bayat tuf üyesi olarak adlandırılmıştır. Çalışma alanındaki benzer tuf ve tüfitler Bayat üyesi adı altında incelenmiştir. Birim en iyi Yukarı Nardin-Aşağı Nardin köyleri arasında Sarıgüney sırtında görülür. Birim yeşil renkli, ince-orta, yer yer kalın tabakalı tuf ve tüfitlerden oluşur. Tabanında yer yer çamur toprakları bulunan üyede şeyl ara katkı olağandır. 50-75 m. dolayında kalınlığa sahip olan birim, yapıtaşı ve tras olarak kullanılmaktadır. İçinde fosil saptanamayan üyenin yaşı, Değirmenözü üyesi ile Taraklı üyesinin arasında yer alması nedeniyle Geç Kampaniyen-Erken Maastrihtiyen olmalıdır (Aksay vd. 2002).

4.1.2.4 Taraklı üyesi (Kyet)

Yenipazar formasyonunun en üstünde yer alan ve ağırlıklı olarak kumtaşından oluşan birimi, Saner (1977), Taraklı ilçesine izafeten Taraklı formasyonu olarak adlandırmıştır. Birimi daha sonra Göncüoğlu vd. (1996) Gölpazarı grubunun Yenipazar formasyonunun Taraklı üyesi adı altında incelemiştir. Aynı birim, bu çalışmada da üye mertebesinde ele alınmıştır.

Üye, yeşilimsi gri renkli, ince-kalın tabakalı yer yer som, kumtaşı ağırlıklı marn, şeyl, kumtaşı ve çakıllı kumtaşı ile yer yer bej renkli, az belirgin tabakalı, Orbitoides'li kireçtaşından (Kyet) oluşmaktadır. Paralel ve çapraz laminalanma, büyük ölçekli çapraz tabakalanma, taban yapıları, istifte alttan üste doğru tane boyu büyümesi, birimin sedimentolojik özelliklerindendir. Birimin tip kesiti Taraklı'nın 4 km güneydoğusunda Kayaboğazı'dır (Saner 1977). Taraklı üyesi, altta Yenipazar formasyonunun diğer birimleriyle, üstte ise Selvipınar ve Kızılçay formasyonlarıyla geçişlidir. Kalınlığı 100-

300 m arasında değişen birim, yanal olarak kireçtaşı ve marna dönüşmektedir (Aksay vd. 2002).

Üye bol makro fosillidir. Çalışma alanından derlenen ve Taraklı üyesinde yapılmış olan paleontolojik analizler sonucunda yer yer yoğun olarak *Orbitoides sp.* gözlenmiştir. Saner (1977), birimde *Pecten Aleetryonia*, *Exogyra*, *Cyclolites*, *Gastropod*, *Ekinit*, *Ammonit* gibi makrofosiller ile *Orbitoides gruenbachensis* PAPY, *Orbitoides apiculatus* SCHLUMBERGER ve *Siderolites sp.* gibi fosiller saptamış, bu fosillere göre birimin yaşının Maastrichtiyen olduğunu belirlemiştir. Taraklı Üyesi Üst Kratese sonunda denizin sığlaşmaya başlaması sonucunda deltada çökelmiştir. İyi bir hazne kaya özelliği gösterir.

4.1.3 Selvipınar formasyonu (Ts)

Birim, ilk kez Eroskay (1965) tarafından Selvipınar kireçtaşı olarak adlandırılmıştır. Aynı ad Saner (1977, 1980) tarafından da kullanılmıştır. Söz konusu birim, Altınlı (1973b) tarafından Selvipınar kireçtaşı üyesi, Türkecan vd. (1991) tarafından Mandır formasyonunun Müşür üyesi, Göncüoğlu vd. (1996) tarafından da Kızılçay grubunun Hatıladağ formasyonunun Selvipınar kireçtaşı üyesi adı altında incelemişlerdir. Seyrek de olsa, yer yer konglomera ve kumlu kireçtaşı seviyeleri içeren birim bu çalışmada Selvipınar formasyonu adıyla ele alınmıştır (Şekil 4.3).

Birim, Bilecik kuzeyinde Osmaneli güneybatısında Medetli köyünde ve Gölpazarı kuzeyindedir. Birim genel olarak sarımsı beyaz, bej yer yer kırmızı, pembe renkli, ince-kalın tabakalı, sert, biyomikrit ve biyosparit nitelikli, mercanlı ve algli resifal kireçtaşlarından oluşmaktadır. Altında ve üstünde serpilmiş görünümlü kuvars çakılcıkları içeren birimin tabanı, yer yer kumlu-çakıllı kireçtaşı ve karbonat çimentolu konglomera niteliğindedir (Aksay vd. 2002).

Bölgedeki tektonik etkiler kireçtaşlarına, kalkarenit, kalsirudit ve bloklu bir yapı özelliği kazandırmıştır. Sarı, açık gri bej renkli kireçtaşlarının büyük çoğunluğu parçalanmış

olup çok sert, düzensiz, keskin kırıklı, baklava görünümlü çatlaklı ve bol fosillidirler. Birimin tabanında kumlu makro fosilli, ufalanmış algli istifası-tanetaşları bulunur. Bu kesimde çoğu mikritleşmiş taşınmış algler bulunmaktadır. En üst seviyelerde ise mercan ve algli bağlamtaşları bulunmaktadır (Aksay vd. 2002).

Altta Yenipazar formasyonunun Taraklı üyesi ile tedrici geçişli olan birim, üstte Kızılçay formasyonu ile yanal ve dikey geçişlidir. Kızılçay formasyonu içinde bazen mercerler halinde bulunması, onunla yanal geçişli oluşundadır.

Belirgin bir yanal değişim göstermeyen formasyon, zaman zaman yanalda kamalanarak 0-100 m arasında değişen kalınlıklar sunmaktadır.

Formasyonda, *Laffitteina cf. Bibensis* MARIE, *Laffitteina aff. Monodis* MARIE, *Cymopolia cf. Siteli* MORELET, *Solenomeris couvillei* PREFENDER, *Presudolithamnium album* PREFENDER fosilleri saptanmış olup, yaşı Monsiyen olarak belirlenmiştir (Altınlı 1973b; Saner 1977). Birim Saner'e (1977) göre ise Alt Paleosen yaşlıdır.

Resif ve resif kırıntılarından oluşması, karasal Kızılçay formasyonunun alt seviyesi ile girift oluşu, birimin şelfte kıyı resifi olarak oluştuğunu göstermektedir. Resifal karakterde olan birim, bol erimelidir. İyi bir haznekaya özelliği gösterir.



Şekil 4.3 Kabalar köyü kuzeyinde Selvipınar kireçtaşlarının genel görünümü

4.1.4 Kızılçay grubu (Tpek)

Birim ilk defa Eroskay (1965) tarafından Kızılçay formasyonu olarak adlandırılmış olup daha sonra Altınlı (1975) tarafından denizel, gölssel ve akarsu ortamlarının karakteristiklerini yansıttığından dolayı Kızılçay grubu olarak değerlendirilmiştir. Kızılçay grubu inceleme alanımızda kırmızı renkli olup kumtaşı, çakıltası, silttaşı ve çamurtaşlarıyla temsil edilmektedir (Şekil 4.4). Saner (1977, 1980) de, aynı birimi grup mertebesinde incelemiştir. Birim, Taka ve Şener (1988) tarafından Ağsaklar formasyonu olarak adlandırılmıştır. Göncüoğlu vd. (1996) ise Selvipınar formasyonunu da dahil ederek birimi, Kızılçay grubu adı altında iki formasyona ayırmıştır. Volkanitsiz olanına Hatıladağ formasyonu, volkanitli olanına da Demirköy formasyonu adı vermiştir.

Birimin tip kesiti Gölpazarı ilçesi (Adapazarı-H25 b3) güneyindeki Arap deresidir (Altınlı 1973b). Ancak, burası birim için tipik yer değildir. Birimin tüm özelliklerinin gözlemlendiği yer Kızılçay vadisidir. Pafta alanında Göynük uzak güneydoğusundaki Hatıladağ ve Sarıcakaya-Nallıhan arası birimin en iyi görüldüğü yerlerdir.

Birim genel olarak kırmızı, alacalı renkli, ince-kalın tabakalı, kötü boyplanmalı konglomera, kumtaşı ve çamurtaşı ardalanmasından oluşmaktadır. Grupta hakim olan kırmızı renk oksitlenme nedeniyle oluşan lateritik toprak nedeniyledir. Çapraz tabakalıdır.

Birimin taban seviyelerinin litolojisi değişik bölgelerde farklılık göstermektedir. İstif, Çayköy bölgesinde tabanda koyu kırmızı renkli, fosilli, karbonatlı silttaşlarıyla başlamaktadır. Orta seviyelerde Selvipınar Formasyonu'na ait kireçtaşı blok ve mercekleri, üst seviyelerde ise çamurtaşı, çakıltası, kumtaşı ve silttaşı ardalanmalarından oluşan dağılabilir özellikte kırmızı renkli akarsu sedimanları çökelmiştir. Birimin üst bölümünde yer alan beyaz renkli ince-orta tabakalı killi kireçtaşı-şeyl ardalanması ile en üstteki bitümlü şeyller Kabalar üyesi olarak ayırtlanmıştır. Birimde nadir olarak ince seviyeler halinde kömür ve yer yer de jips olağandır.

Kızılçay grubunun denizel Paleosen'e ait kireçtaşları merceklerinde, *Oatracoda sp.*, *Lithothomnium sp.*, *Laffitenia sp.*, *Miliolidae sp.*, *Rudist sp.*, *Nummulites sp.* fosilleri saptanmıştır (Sarı ve Sonel 1995). Fosil içeriğine göre Kızılçay grubunun denizel seviyelerinin Paleosen yaşında olduğu saptanmıştır. Saner (1977) ise birimin yaşını Orta/Geç Paleosen-Erken Eosen olarak belirlemiştir.

Birim litolojik ve sedimantolojik özelliklerine ve arazi gözlemlerine göre Üst Kretase sonunda başlayarak Paleosende de devam eden bir regresyonun kontrolünde kıyı ovasında depolanmış kırmızı renkli karasal çökellerdir. Birimin çökelme ortamı, yer yer bataklık ve göl sedimanlarıyla temsil olunan karasal ortam ve kıyı ovası şeklinde yorumlanabilir.



Şekil 4.4 Kızılçay grubunun genel görünümü

Çalışma sahasının güneyinde Orta Sakarya havzasında geniş bir yayılım sunan bu grup Beypazarı-Çayırgan sahasında tümüyle kırmızı renkte gözlenirken, çalışma sahasında üç ayrı formasyona ayrılabilir. İlk olarak Granit ve Şener (1987) tarafından Sarıcakaya sahasında yapılan ayırtlamaya göre grup içinde yer alan formasyonlar şöyledir.

4.1.4.1 Ağsaklar formasyonu (Tpeka)

Birim ilk defa Beseme (1969) tarafından “alt kırmızı seri” olarak adlandırılmış, daha sonra Yanılmaz vd. (1980) tarafından Ağsaklar formasyonu adı altında incelenmiştir. Kızılçay grubunun alt kesimlerini oluşturan bu formasyon Hatıldağ senklinalinin kuzey ve güney kanatlarında yüzeyleyir. Kuzeyde Ağsaklar, Turgutlar, güneybatıda Hasanlar köyleri civarı ile Hatıldağ’ ın güneyinde geniş yayılım gösterir.

Bu formasyon özellikle Hasanlar köyü, Ağsaklar köyü ve Turgutlar köylerinde tipik olarak gözlenebilmektedir. Kırmızı ve kızılımsı kahverengi olup, konglomera, çakıltası,

silttaşı ve kumtaşlarından oluşan formasyonun kalınlığı 250-300 m arasında değişmektedir (Şekil 4.5).

Büyük ölçüde Jura yaşlı kireçtaşlarından ender olarak da kuvarsit ile ofiyolitik kayalardan türemiş yuvarlak tanelerden oluşan konglomeralar formasyon içinde yaygın olarak gözlenmektedir.

Formasyon içinde tabandan tavana doğru kil ve karbonat oranında azalma gözlenmektedir. Formasyon Granit ve Şener'in (1987) ayırtladığı Beyköy formasyonu ile deneştirilebilir.



Şekil 4.5 Ağsaklar formasyonu kumtaşı seviyesinin yakından görünümü

4.1.4.2 Hatıldağ formasyonu (Tekh)

Çalışma sahasında yeralan bitümlü şeylleri içeren bu formasyon çalışma sahasında yeralan Hatıldağ'na izafeten bu isimle anılmaktadır. Yeşil ve yeşimlmsi gri marn, açık gri ve koyu gri renkli genellikle marn (Şekil 4.6, 7.7) ender olarakta kiltaşlarından oluşan formasyon içerisinde tüfitik arakatıklar ile silisifiye bantlar gözlenebilmektedir. Formasyonun toplam kalınlığı 250-300 m. arasında değişmektedir. Formasyon Granit ve Şener'in (1987) ayırladığı Çamalan formasyonu ile denestirilebilir.

Killi kireçtaş, bitümlü şeyl, marn, konglomera, kiltaş ve kumtaşından oluşan birim, Saner (1978) tarafından, (Göynük GD'su; H25b3) formasyon mertebesinde adlandırılmıştır. Sürekliliği olmaması nedeniyle Göncüoğlu vd. (1996), birimi üye mertebesinde incelemiştir. Formasyon, Göncüoğlu vd.'nin (1996), Kızılçay grubuna ait Demirköy formasyonu içinde ayırtlandıkları Beydili üyesi ile özdeştir.

Birim, yeşilimsi beyaz renkli, ince-orta tabakalı, killi kireçtaş, yeşil renkli kumtaş ve yeşilimsi gri renkli, kartonumsu ayrılmalı, bitümlü şeyl, kiltaş, marn aralanmasından oluşmaktadır. İnce kömür ara seviyeleri içerir. Yenipazar ilçesi-Himmetoğlu köyü (Goynük ilçesi GD'su) arasında, Kabalar köyü güneyinde Hatıldağ çevresinde ve Sarıcakaya ilçesinin dogu-kuzeydogusundaki Beydili köyü çevresinde iyi gözlenir.

Birim altta Ağsaklar formasyonu ile tedrici geçişlidir. Üstte Yenipazar ilçesi-Himmetoğlu köyü arasında Güvenç formasyonu ile keskin dokanaklı olup, uyumlu ya da paralel uyumsuzdur.

Birimin kırıntılı seviyelerinden Landeniyen'i işaret eden *Velates schmiedelianus* CHEMNITZ, *Ampulina forbesi* DESHAYES, *Ampulina (Crommium) sp.* (Altınlı, 1973b) gibi fosiller derlenmiştir.

Taka ve Şener (1988) de formasyonun Himmetoğlu köyü çevresinde değişik (olası denizel girdilerin olduğu üst düzey) seviyelerinden *Ostrea cf. sakaryensis* STCHEPTNSKY, *Ostrea raria mella* MELLEVIYA, *Potamides praeplatus*

COSSMANN, *Amgulina cf. forbesi* DESHAYES, *Typanotonus fuanus* MANTELL, *Cyrena cunerformis* FERRUSAC, *Batillaria subacuta* d'ORBIGNY ve *Viviperus aff suessoniensis* DESHAYES fosillerini derlemiş, bu fosil topluluğunun Orta-Geç Paleosen Erken Eosen'ı işaret ettiğini belirtmiştir.



Şekil 4.6 Hatıldağ formasyonunun uzaktan görünümü



Şekil 4.7 Bitümlü şeyllerin yakından görünümü

Hatıldağ formasyonun orta kesimlerinde yer alan bitümlü kayaçların seviyelerinde yer yer steril marn bantları yer almaktadır. 30-50 m arasında değişen kalınlığa sahip olan bitümlü kayaçlar Granit ve Şener'in (1987) tanımladığı Kepeztepe üyesi ile deneştirilebilir.

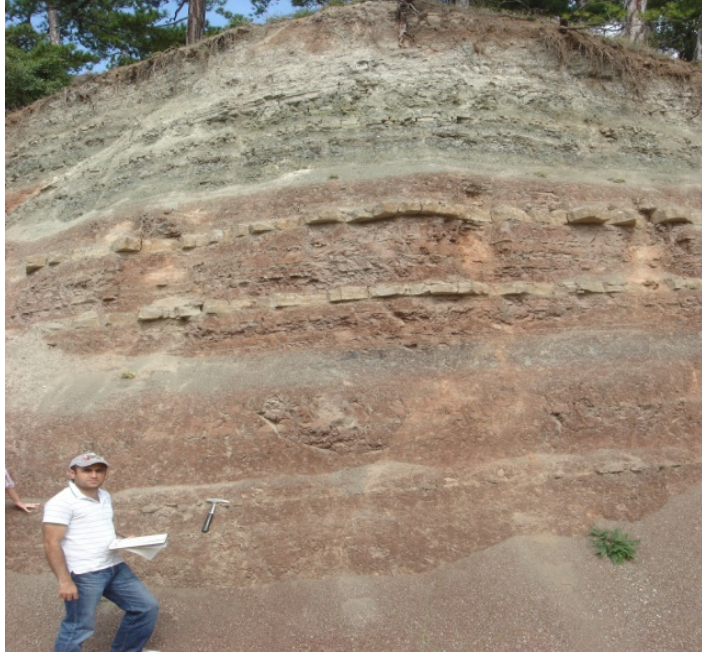
4.1.4.3 Dağhacılar formasyonu (Tekd)

İlk kez Şener ve Şengüler (1992) tarafından tanımlanan Dağhacılar formasyonunun en iyi gözlendiği yer çalışma sahasının orta kesimlerinde, Hatıldağ senklinalinin çekirdeğidir. Yaklaşık 250 m. kalınlığa sahip birim, Granit ve Şener'in (1987) tanımladığı Laçın formasyonu ile deneştirilebilir. Formasyon kırmızı, kızılımsı kahverenkli ender olarak yeşilimsi veya gri renkli silttaşı, kumtaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşur (Şekil 4.8, 4.9).

Kırmızı, kızılımsı kahverengi, ender olarak yeşilimsi veya gri renklerde silttaşı, kumtaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşan Dağhacılar formasyonunda kayaç litolojileri arasında marnlı birimler baskın olup, marnlar koyu yeşil-gri renklerde ve kolay kırılmalıdır.

Dağhacılar formasyonunun yaşı Beseme'ye (1967) göre stratigrafik durumu göz önünde bulundurularak, Oligosen olmakla birlikte bölgesel olarak yapılan çalışmalarda Eosen olarak kabul edilmiştir (Şener ve Şengüler 1992). Üst Kretase sonlarında başlayan regresyon Eosen başlarına dek devam etmiş, Eosen' de yeni bir transgresyon olmuştur. Paleosen' in karasal Kızılçay grubu çökelleri üzerinde ilerleyen transgresif Dağhacılar formasyonu ile başlayan Eosen çökelleri oluşmuştur.

Kızılçay grubu genel olarak ele alındığında Ağsaklar ve Dağhacılar Formasyonları akarsu, Hatıldağ Formasyonunun ise birbiri ile bağlantılı göl ortam ürünleri oldukları düşünülebilir (Granit ve Şener 1987).



Şekil 4.8 Dağhacılar formasyonunun uzaktan görünümü



Şekil 4.9 Kumtaşı-silttaşlarının görünümü

4.1.5 Güvenç formasyonu (Teg)

Nummulitli kireçtaşı konglomera, kumtaşı, şeyl, marn ve volkanitlerle temsil edilen birim, Ankara kuzeybatısında Kazan ilçesine yakın Güvenç köyünden adlandırılmıştır. Güvenç formasyonu Orkan (1972) tarafından adlandırılan Ciciler formasyonu (Pamukova GD'su), Göncüoğlu vd. (1996) tarafından adlandırılan Hacılar formasyonu (Nallıhan B'sı) ile deneştirilebilir. Formasyonun pafta alanında en iyi görüldüğü yerler Danişmen köyü kuzeyi ile Kürnüç köyüdür.

Yaklaşık doğu-batı uzanımlı konuma sahip olan birim, altta grimsi sarı renkli, çakıllı çapraz tabakalı kumtaşı ve kırmızı renkli çamurtaşı-silttaşı ardalanmasıyla başlar (Kürnüç köyü yakın B'sı). Kumtaşlarının tabanı aşınma yüzeylidir. En alttaki kumtaşı katmanı, altta yer alan Hatıldağ formasyonunu bitümlü şeyllere ait şeyl topakçıkları içerir. Ancak, her iki birimin tabaka konumları aynıdır. Bu kumtaşı-çamurtaşı ardalanmasının üzerine geçişli olarak, formasyonun esas birimini oluşturan grimsi yeşil renkli, ince-orta tabakalı kumtaşı-şeyl-kiltaşı-marn ardalanması gelmektedir. Birim içerisinde serpilmiş olarak, taneler halinde bol Nummulites gözlenir (Aksay vd. 2002).

Güvenç formasyonu, çalışma alanında yer yer altta Kızılçay Grubunun Hatıldağ formasyonu ile üstte ise Gemiciköy formasyonu ile paralel uyumsuzdur. Birim yaklaşık 150-200 m kalınlığa sahiptir (Aksay vd. 2002).

Birimden alınan örneklerde, *Nummulites aturicus* JOYL ve LEYMERIE (*B formu*), *Nummulites sp.*, *Assilina sp.*, *Alveolina sp.*, *Discocyclus sp.*, *Planorbolina sp.*, *Valvulina sp.*, *Rotalidae*, *Bryozoa*, *Alg* gibi fosiller belirlenmiş (Göncüoğlu vd. 1996) ve birime Geç Lütésiyeen yaşı verilmiştir. Bunlara ek olarak Orta-Geç Lütésiyeen yaşı veren *Orbitolites complanatus* LAMARK, *Nummulites cf. Millecaput* BOUBEE (*B formları*) ve *Assilina exponens* (SOWERBY) türleri elde edilmiştir (det: Sefer ÖRÇEN). Buna göre, birimin yaşı Orta-Geç Lütésiyeen olmalıdır (Aksay vd. 2002).

Formasyonun tabanındaki çapraz tabakalı kumtaşı ve kırmızı çamurtaşları karasal-kıyı ortamı, Nummulites’li şeyl ve kumtaşları da şelf ortamı çökelidir (Aksay vd. 2002).

4.1.6 Hançili formasyonu (Tmh)

Kumtaşı, kireçtaşı, şeyl, marn, tuf ve kireçtaşıdan oluşan birim, Akyürek vd. (1980) tarafından, Hançili köyüne izafeten (Çankırı; H30b2) adlandırılmıştır. Pafta alanında benzer kömürlü birimler Himmetoğlu formasyonu (Sarı 1985) adı altında incelenmiştir. Birim, en iyi Himmetoğlu köyü (Göynük ilçesi GD’su) civarında görülür.

Birim, altta kırmızı renkli konglomeralarla başlar. Bunlar kötü boylanmalı olup, çakıllar yuvarlak-yarı yuvarlaktır. Konglomeralar üste doğru kumtaşlarına, onlar da yeşil renkli, ince-orta tabakalı, yer yer kartonumsu ayrılmalı, linyit ara düzeyli, sileksit bantlı ve bitümlü şeyl, kilaşı ve marnlara geçer. Bu birimler en üstte killi kireçtaşı, silttaşı ve ince kumtaşı ara seviyelidir (Aksay vd. 2002).

Formasyon, kendinden yaşlı birimler üzerinde açısız uyumsuzlukla yer almaktadır. Üstü ise aşınmalıdır. Kalınlığı 100 m dolayındadır.

Formasyon içinde bulunan *Mikrodyroys sp.*, *MEgacricetodon sp.*, *Democricetodon sp.* (gaillardi türüne yakın), *Eumyarion sp.*, *A.*, *Mirabella sp.*, *Eucricetodon sp.*, *Desmanodon sp.* Mikro memeli faunasına göre Erken Miyosen yaşı (Türkecan vd. 1991) saptanmıştır. Akyürek vd.’ne (1996) göre birimin yaşı Serravaliyen-Tortoniyen’dir. Birim litolojik özelliklerine göre akarsu ve göl ortamında depolanmıştır.

4.1.7 Alüvyonlar (Qal)

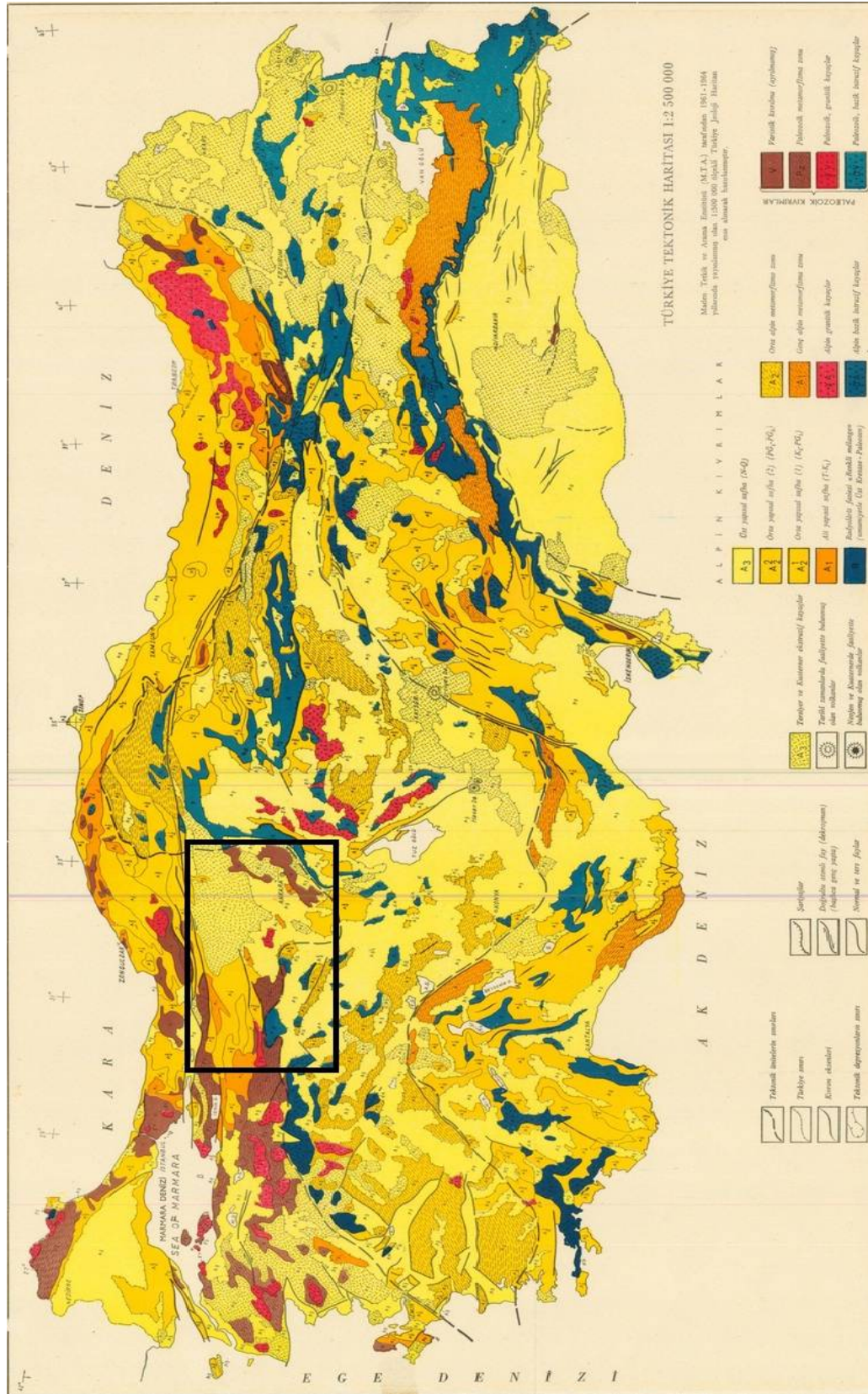
Çalışma alanındaki alüvyon çökelleri akarsu yataklarında, eski çukurluklar üzerine gelişmiş düz alanlardaki çakıl, kum, çamur çökelleridir. Alüvyon malzemeleri, tutturulmamış silt, kum ve çakıl boyutundaki yuvarlak taneli ve blok boyutundaki köşeli parçalardan oluşmaktadır. Dere yataklarını dolduran alüvyon malzemeler, kendisinden yaşlı birimler üzerine uyumsuz olarak gelmektedir (Aksay vd. 2002).

4.2 Yapısal Jeoloji

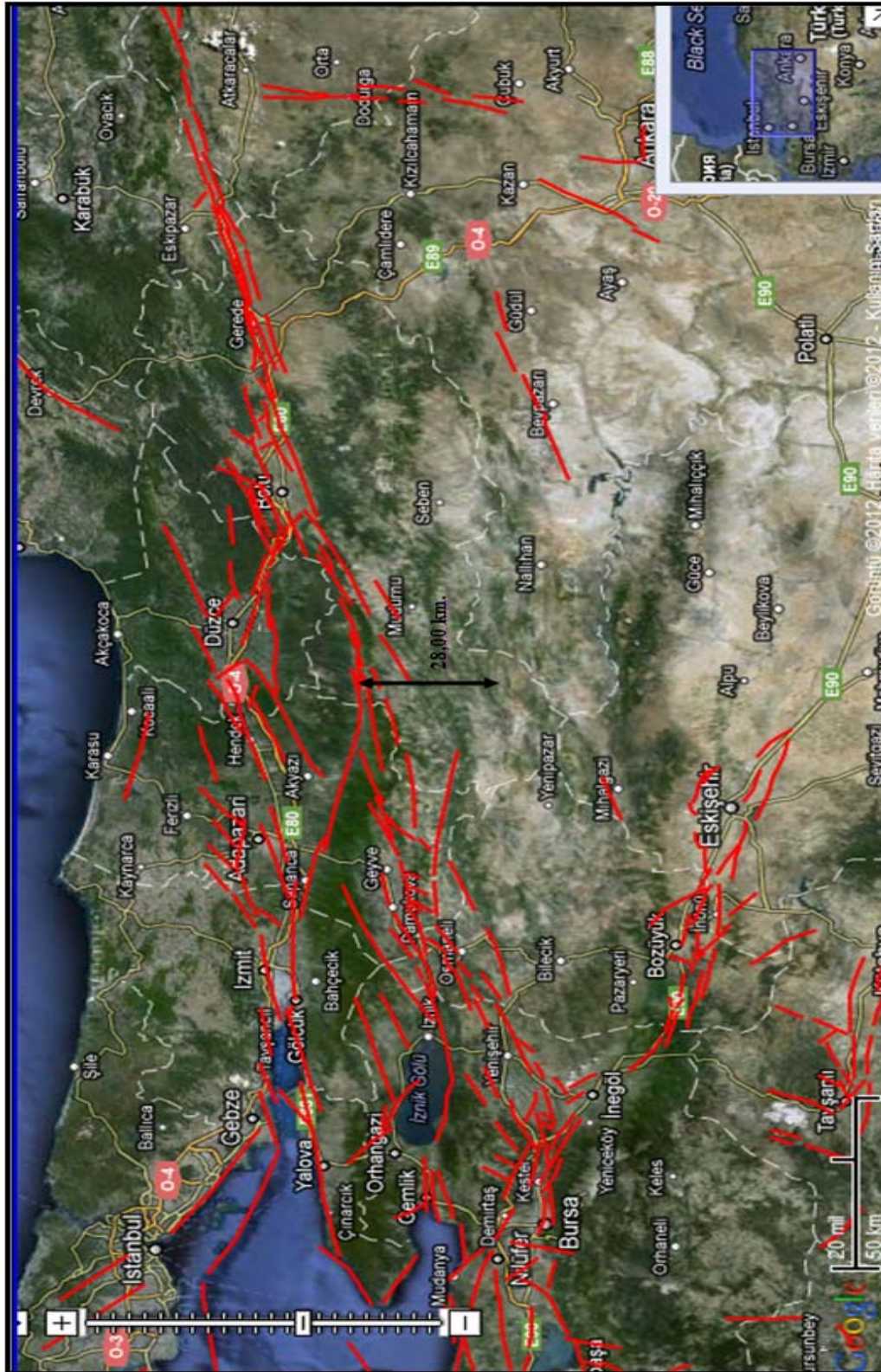
Bölge genel olarak Alp orojenezinden etkilenmiş olup stratigrafik ve yapısal unsurlar bu orojenezin etkisiyle şekillenmiştir. Çalışma alanı Ketin (1966) tarafından Kuzey Anadolu Sıradağları/Pontidler olarak adlandırılan tektonik birliğin batısındadır (Şeki 4.10). Çalışma sahasında, Miyosen öncesi Paleotektonik dönemde kuzey-güney yönlü sıkışmaya bağlı olarak kıvrımlanma yapıları, neotektonik dönemde ise kuzey-güney yönlü gerilmeler sonucu normal faylar oluşmuştur.

Çalışma sahası kuzeyde Paleozoyik yaşlı “Bolu Masifi” ile güneyde “Eskişehir-Bilecik Metamorfik Temel” arasında yeralan Mesozoyik-Tersiyer baseni içinde D-B doğrultuda yer almaktadır.

Çalışma alanında Nallıhan’dan doğuya doğru Sancakaya-Nallıhan bindirmesi devam eder. Miyosende Kuzey-Güney sıkışma kuvvetlerinin etkisiyle oluşan bu bindirme Doğu-Batı gidişlidir. Güneyde Miyosen birimlerini etkileyen normal faylar mevcuttur. İnceleme alanının kuzey sınırını kuzey anadolu fay hattı sınırlandırır (Şekil 4.11). İnceleme Alanının, bölgeyi etkileyebilecek aktif faylardan, Kuzey Anadolu Fay hattına olan ortalama uzaklığı 28,00 km.dir (Şekil 4.11).



Şekil 4.10 Çalışma sahasının tektonik konumu (Ketin 1984)



Çalışma sahasında bulunan en büyük yapı Hatıldağ Senklinalidir. 16 km uzunluğunda ve 6 km genişliğinde olan bu senklinal D-B doğrultulu eksene sahip olup kuzey ve güney kanatlarında bitümlü şeyl, bitümlü marn ve dolomitli bitümlü marn mostralari bulunmaktadır. Kanatlarda 60°C üzerine kadar dikleşen tabaka konumları eksene doğru düşmektedir. Senklinal içerisinde ender olarak çok küçük atımlı faylar gözlenebilmektedir (Granit ve Şener 1987).

4.3 Paleocoğrafya

Türkiye'nin 5 ana tektonik birlikteliğinden birisi olan Pontitlerin batı kesiminde, Sakarya Kıtası adı verilen parçasında yeralan çalışma alanı, Kimmeriyen, Hersiniyen ve Alpin Orojenik olaylarından etkilenmiş bir kuşakta bulunmaktadır. Sakarya Kıtası, güneyde İzmir-Ankara kenet kuşağı zonu ve kuzeyde Ankara-Erzincan sütür zoneuyla sınırlanmaktadır. Bu zonlarla arasında ofiyolitli birer kenet kuşağı bulunmaktadır.

Kretase sonlarında tüm Sakarya yöresini içine alan büyük bir jeosenklinalin varlığı söz konusudur. Tabanı sürekli olarak çöken bu jeosenklinalde, filiş karakterindeki birimler çökelmiştir. Üst Kretase sonlarına doğru bölge yükselmiş, filiş çökellerinin yerlerini sığ denizel çökeller olarak Seben formasyonu çökelmiştir. Bölgede denizin çekilmeye ve sığlaşmaya başlamasıyla kumtaşı-şeyl ardalanmasından oluşan Taraklı formasyonu çökelmiştir. Üst Kretase sonlarında denizin güneyden kuzeye doğru çekilmesiyle bölgede regresyon başlamış ve bunun sonucu olarak da Paleosen'de sığ denizel fosilleri içeren Selvipınar Formasyonu çökelmiştir. Bölge zaman zaman deniz istilasına uğramışsa da, Eosen sonuna kadar bölgede nehir çökeliği devam etmiştir (Ağsaklar Formasyonunun alt seviyeleri) (Granit ve Şener 1987). Bu arada bir takım volkanik püskürmeler çökeliğin monotonluğunu bozmuştur. Bu çökeliğin Miyosen'de de devam etmiştir. Miyosen sonundaki yapısal olaylar bölgede düzenli olup, genellikle simetrik kıvrımlar oluşturmuştur. Bunlardan biri olan Hatıldağ senklinali aşınmaya maruz kalarak bugünkü jeomorfolojik şeklini almıştır (Granit ve Şener 1987).

4.4 İnceleme Alanından Alınan Ölçülü Stratigrafik Kesitler

Bu tez çalışması kapsamında organik maddece zengin kayalar içeren Eosen yaşlı olan Hatıldağ Formasyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu tez kapsamında çalışma alanında Dağhacılar Güneyinden iki adet ölçülü stratigrafik kesit alınmıştır. Bu kesitler Harmancık Dere (HD) ve Doruk Tepe (DT) ölçülü stratigrafik kesitleridir.

4.4.1 Harmancık Dere ölçülü stratigrafik kesiti (HD ÖSK)

Harmancık Dere Ölçülü Stratigrafik Kesiti Kabalar Köyü güneyinden alınmıştır (koordinatlar: başlangıç = 58220-27575; bitiş = 59000-28750). Kesit 366 m kalınlıkta olup, 57 adet örnek temin edilmiştir (Şekil 4.14). Harmancık Dere Ölçülü Stratigrafik Kesiti dolomitli marn, dolomitli kilitaşı, kilitaşı, silttaşı, silisifiye kilitaşı, silisli kilitaşı, dolomitli bitümlü şeyl, dolomit, dolomitli bitümlü marn, bitümlü şeyl, bitümlü marn, bitümlü kilitaşı, fosilli marn, şeyl, marn, dolomitli marn, dolomitli bitümlü kireçtaşı litolojilerinden oluşmaktadır. Kesit tabanda kırmızı bordo renkli Ağsaklar Formasyonunun orta-kaba taneli kumtaşı-marn ardalımalı seviyesi üzerine Hatıldağ Formasyonunun yeşil-krem renkli marn-karbonatlı marnları ile başlar (Şekil 4.12).

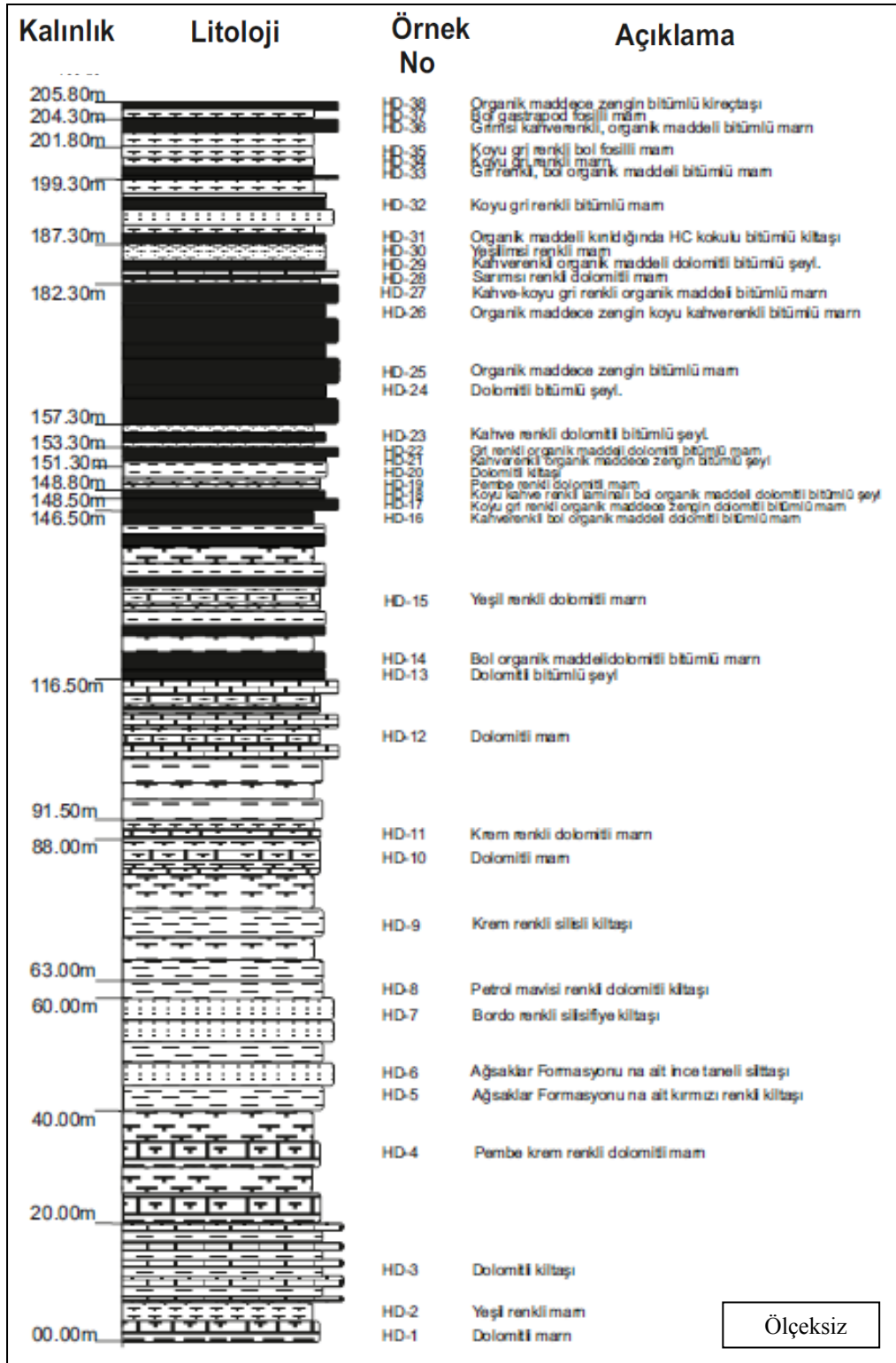
Birim tabandan 116. metreye kadar genellikle dolomitli marn, dolomitli kilitaşı hakimiyeti ile devam eder. 116-205. metreler arasında yoğun bir dolomitli bitümlü marn, dolomitli bitümlü şeyl ve bitümlü şeyl ardalımalı seviye hakimdir. Bu paket üzerine 50 m kalınlığında koyu yeşil, koyu gri renkli kilitaşı, dolomitli marn ve marn seviyeleri gelir (Şekil 4.13). 255-266 m'ler arasında bitümlü seviyeler daha az olup, dolomitli bitümlü şeyl ve dolomitli bitümlü marn seviyeri ince bantlar halinde gözlenir. 266-366 m'ler arasındaki bölümde ise dolomitli marn baskınlığı göze çarpar. 320-366 m'ler arasında dolomitli kilitaşı ve dolomitli marn ardalıması hakimdir.



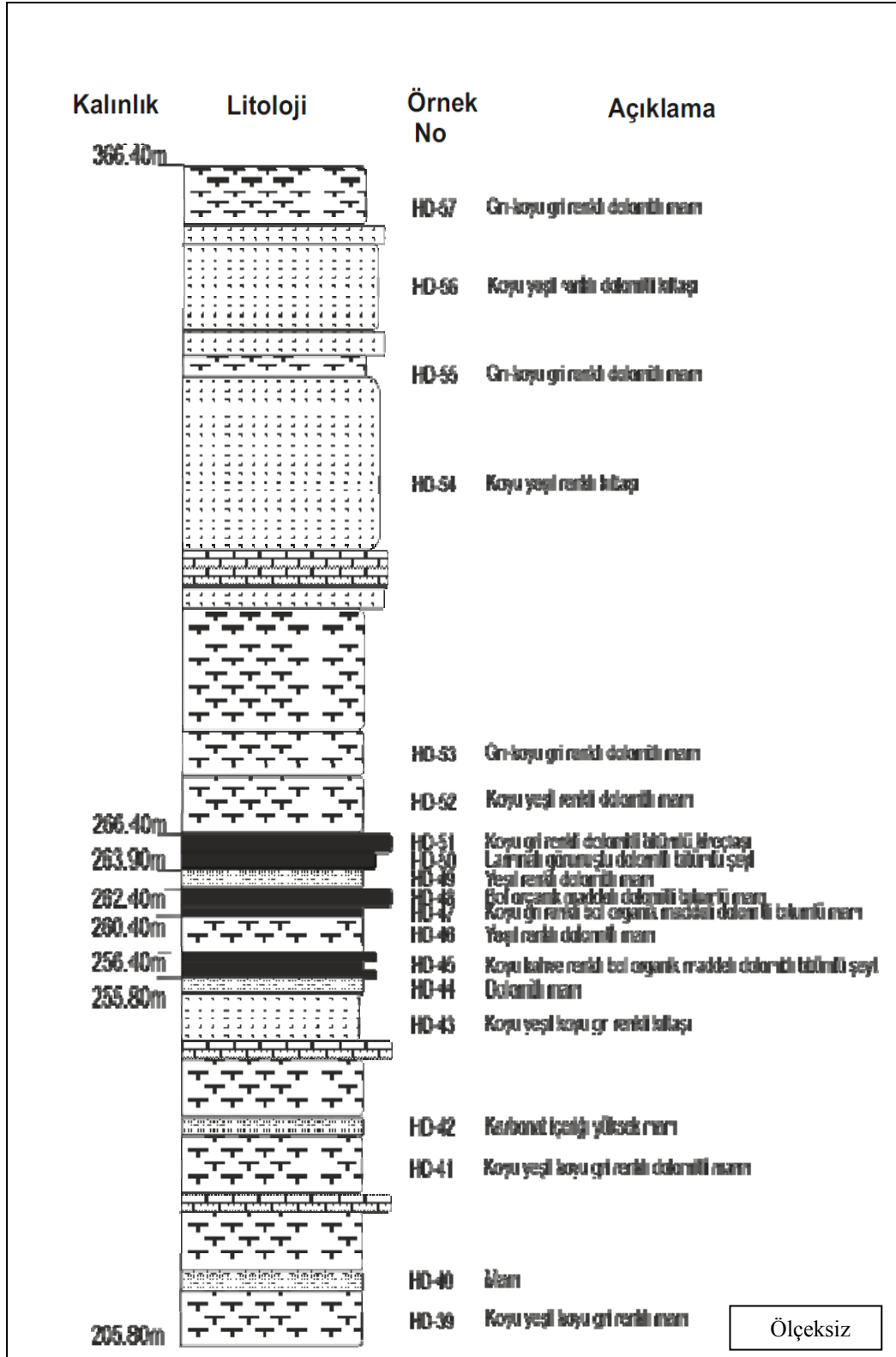
Şekil 4.12 Bordo-yeşil-krem renkli marn-karbonatlı marn ardalanması



Şekil 4.13 Marn-dolomitli marn ardalanması



Şekil 4.14 Harmancık Dere (HD) ölçülü stratigrafik kesiti (koordinatlar: başlangıç = 58220-27575; bitiş = 59000-28750)



Şekil 4.14 Harmancık Dere (HD) ölçülü stratigrafik kesiti (koordinatlar: başlangıç = 58220-27575; bitiş = 59000-28750) (devam)

4.4.2 Doruk Tepe ölçülü stratigrafik kesiti (DT ÖSK)

Doruk Tepe Ölçülü Stratigrafik Kesiti Kabalar Köyü güneyinden alınmıştır (koordinatlar: başlangıç = 60105-23720; bitiş = 60239-23710). Ölçülü Stratigrafik Kesit 191.5 m kalınlıkta olup, 100 adet örnek temin edilmiştir (Şekil 4.17). Doruk Tepe Ölçülü Stratigrafik Kesiti dolomitli marn, dolomitli bitümlü marn, dolomitli bitümlü şeyl, dolomit, bitümlü kilitaşı, bitümlü dolomit, dolomitli kilitaşı, bitümlü kilitaşı, bitümlü marn, bitümlü şeyl, marn ve kilitaşı litolojilerinden oluşmaktadır. Stratigrafik Kesit tabanda kırmızımsı bordo-yeşil renkli kmt-marn ardalanması ile başlar. Kesit üste doğru sarımsı-krem renkli killi kireçtaşı, yeşilimsi renkli marn, ince taneli kumtaşı ardalanması ile devam eder (Şekil 4.15).



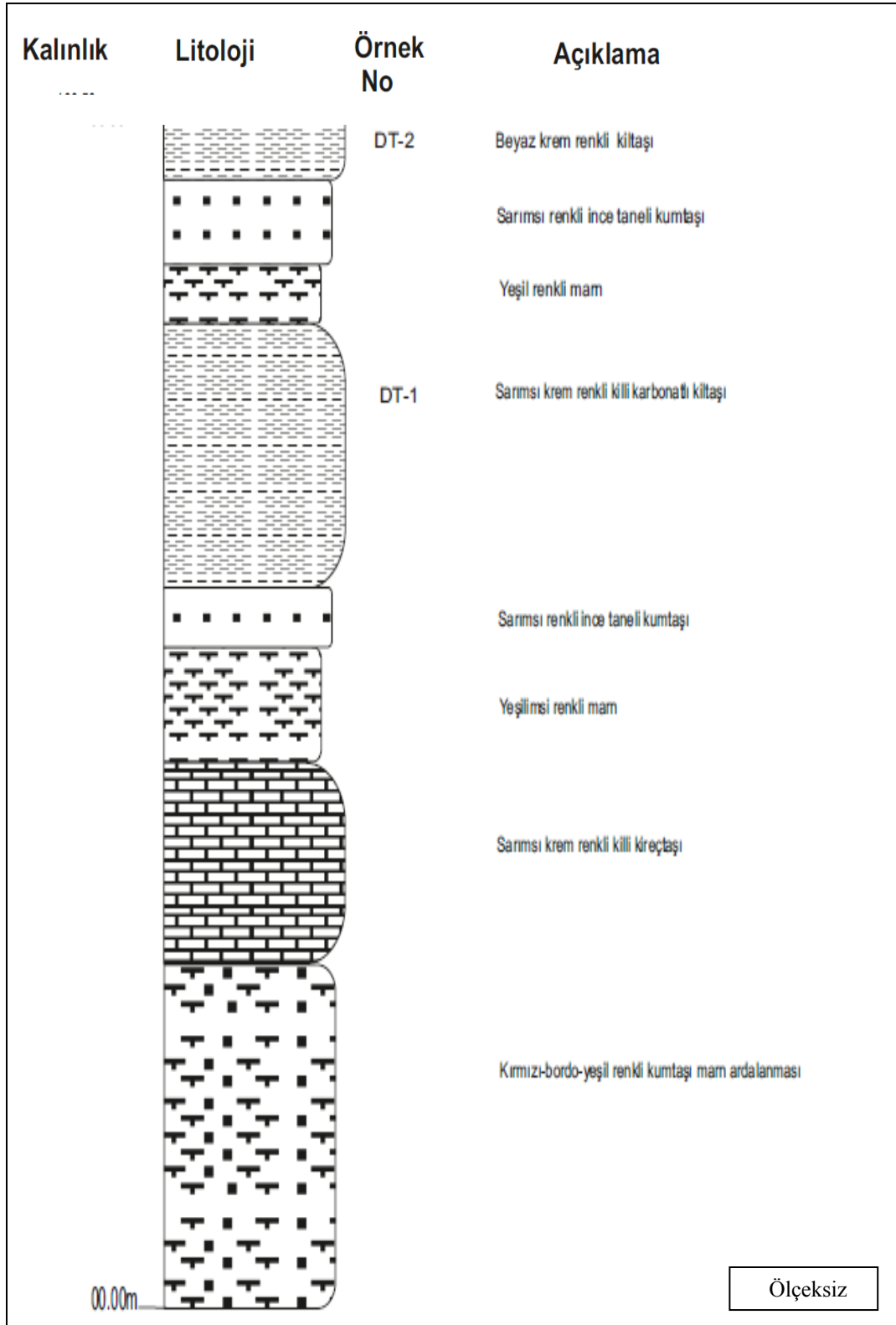
Şekil 4.15 Sarımsı-krem renkli killi kireçtaşı, yeşilimsi renkli marn, ince taneli kumtaşı ardalanması

Stratigrafik Kesit tabandan 60. metreye kadar genellikle marn-kilitaşı-kumtaşı ardalanması ile devam eder. 62-131. metreler arasında ise yoğun bir dolomitli bitümlü

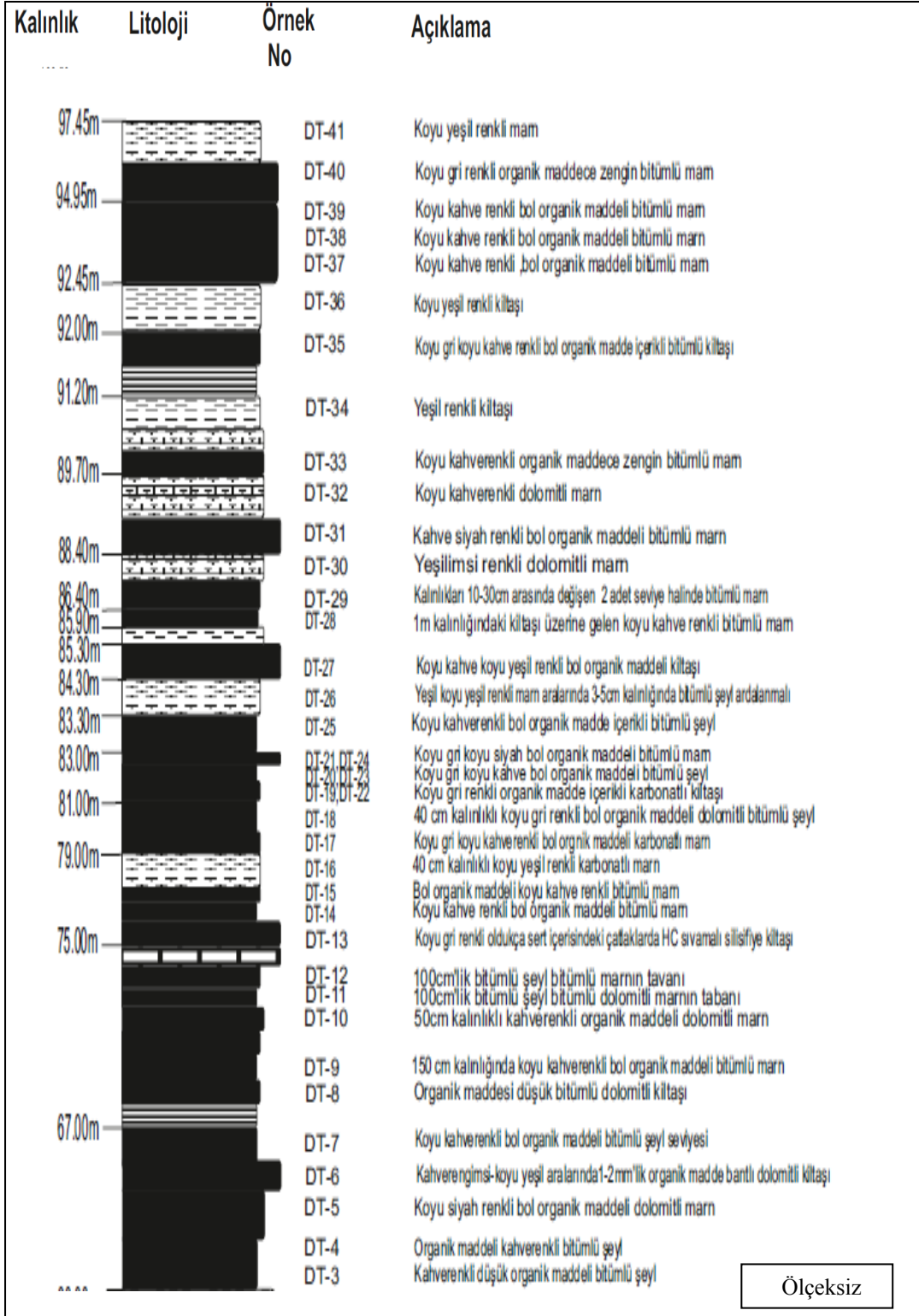
marn, dolomitli bitümlü şeyl ve bitümlü şeyl ardalanmalı seviye hakimdir. Bu paket üzerinde 135. metreye kadar dolomitli kıltaşı, bitümlü kıltaşı ve bitümlü marn ardalanmalı seviyeler bulunmaktadır. 141.75-148.75 m'ler arasında yine bitümlü marn ve bitümlü kıltaşı ardalanması hakim olarak görülür. Bu paket üzerinde yine bitümlü marn ve bitümlü şeyl seviyeleri yer alır (Şekil 4.16).



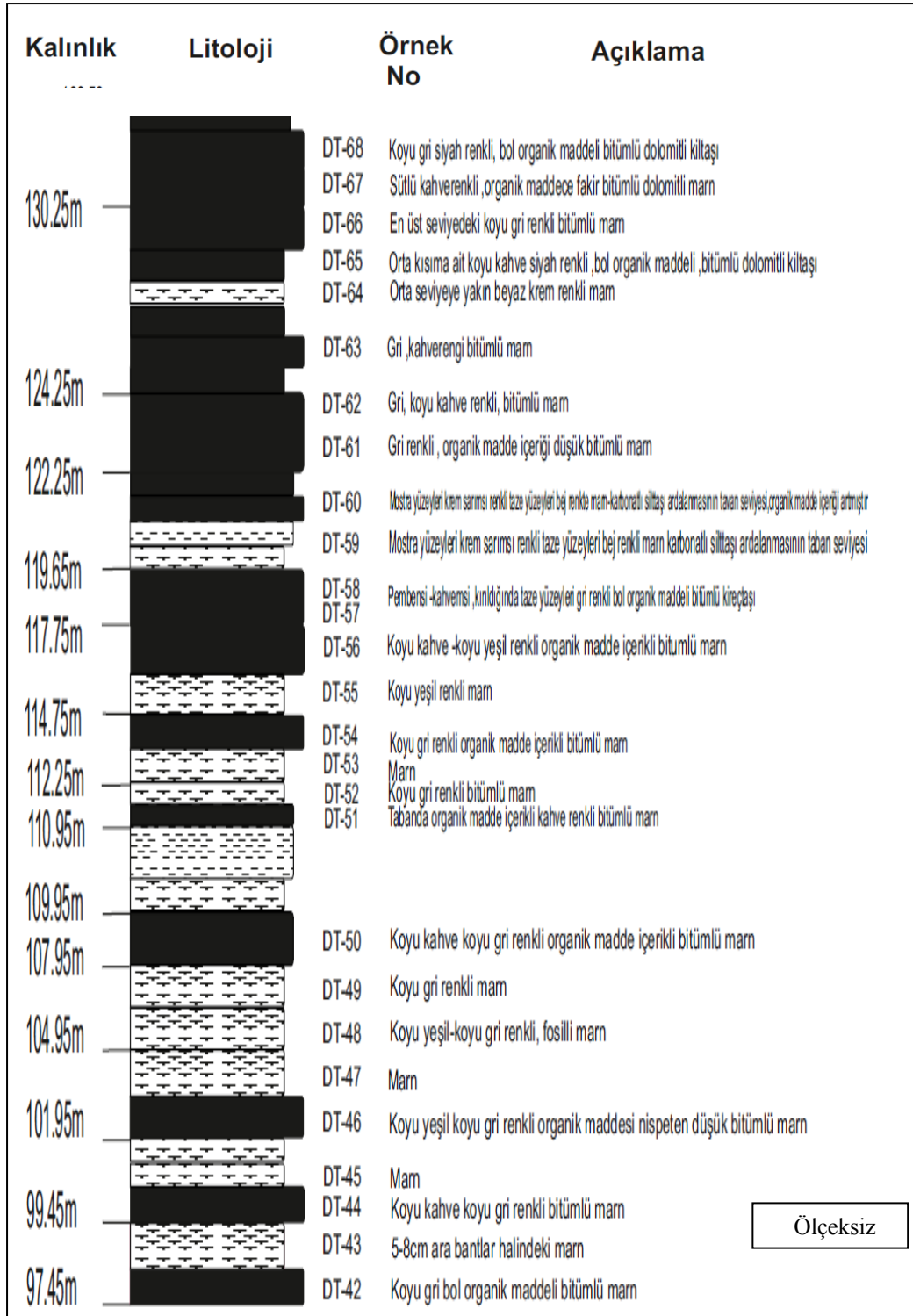
Şekil 4.16 Bitümlü şeyl-bitümlü marn ardalanması



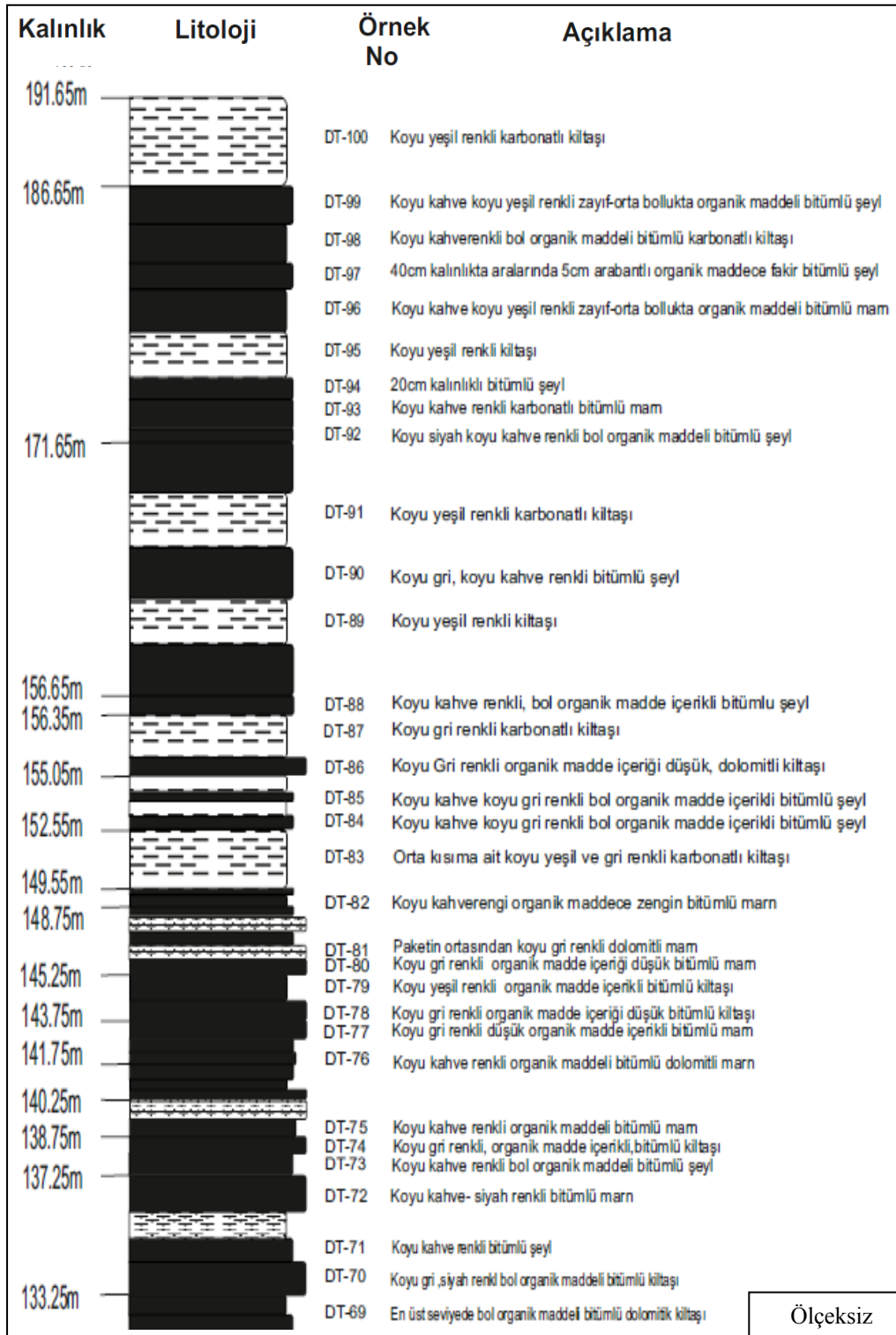
Şekil 4.17 Doruk Tepe (DT) ölçülü stratigrafik kesiti (koordinatlar: başlangıç = 60105-23720; bitiş = 60239-23710)



Şekil 4.17 Doruk Tepe (DT) ölçülü stratigrafik kesiti (koordinatlar: başlangıç = 60105-23720; bitiş = 60239-23710) (devam)



Şekil 4.17 Doruk Tepe (DT) ölçülü stratigrafik kesiti (koordinatlar: başlangıç = 60105-23720; bitiş = 60239-23710) (devam)



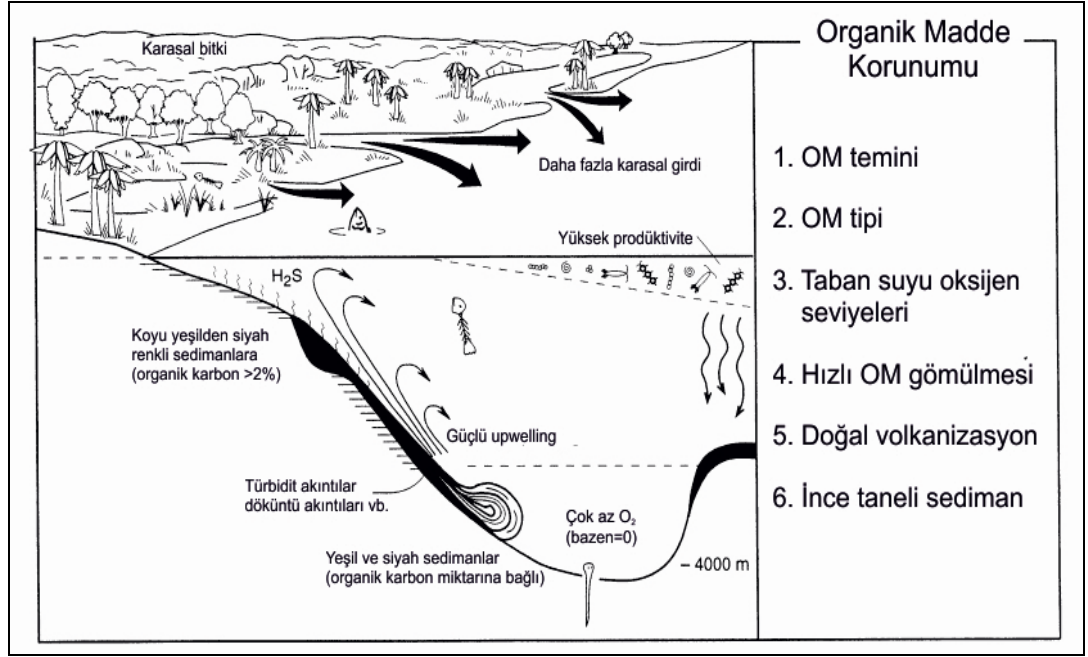
Şekil 4.17 Doruk Tepe (DT) ölçülü stratigrafik kesiti (koordinatlar: başlangıç = 60105-23720; bitiş = 60239-23710) (devam)

4.5 Organik Jeokimya

Sedimanter kayaçların biyogenik bileşenleri olarak tanımlanabilen “organik madde” genellikle kayaçlar içinde saçılmış olarak bulunur (Miles 1989). Sedimanter organik madde yaşayan canlılardan türemektedir.

Organik madde birikimi sığ efotik zondan kaynaklanan ölü zooplanktonlar, tüketilmiş su yosunu hücreleri, dışkı taneleri, balık leşleri ile akarsular ve rüzgarlar tarafından karadan taşınan organik maddelerin sürekli bir biçimde dibe doğru batmasıyla başlar (Şekil 4.18). Parçalanmış organik maddelerin düşüş hızı son derece yavaştır. En küçükleri dibe en yavaş ulaşanlardır. Eğer organik kalıntılar hayvansal yaşamın hareketli olduğu iyi oksijenlenmiş bir su kolonuna düşerse, bu organik kalıntılar, çöplerle beslenen hayvanlar tarafından tüketilir ve organik kalıntı ancak dibe çöktüğünde ise dışkı taneleri şeklinde olur. Bunlar sediment içerisinde yeniden işlenirler ve orijinal morfolojilerini kaybederler. Organik maddenin sedimantasyondan önce su kolonu içerisinde uzun süre kalması onun korunmasını olumsuz bir şekilde etkiler. Bundan dolayı organik madde parçacıklarının büyüklüğü kadar su kolonunun derinliği de sedimentin içine giren organik maddenin tür ve miktarını etkiler.

Günlenmiş organik maddenin önemli bir miktarı nehirlerde yok olmaktadır (Meybeck 1987). Günlenme, erozyon ve yeniden depolanma organik maddenin jeokimyasal özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır.

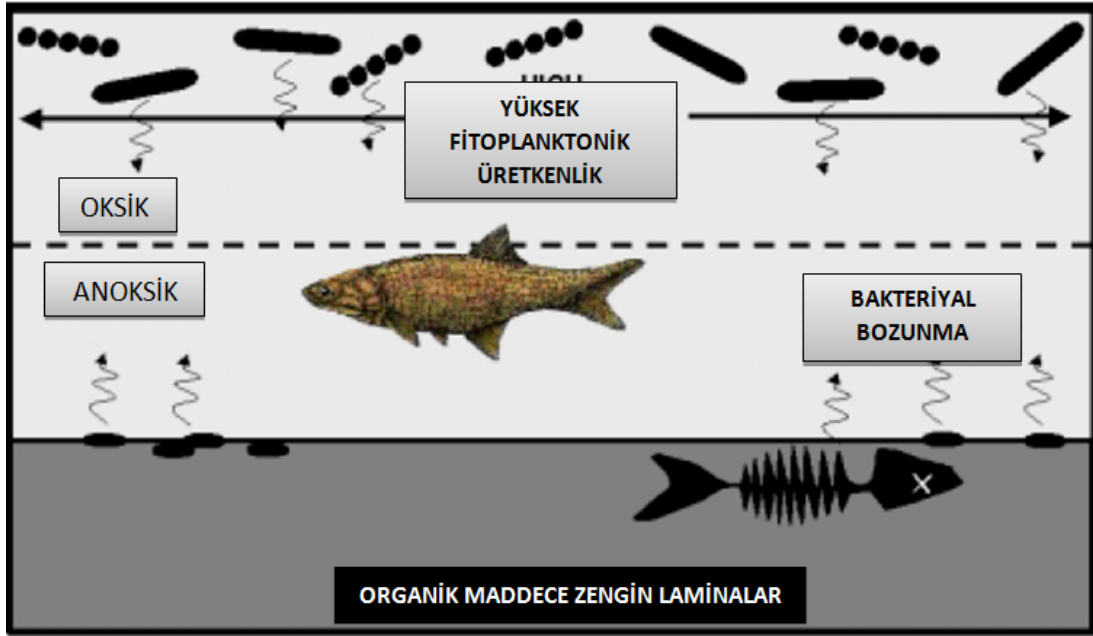


Şekil 4.18 Organik madde korunumu (Arthur ve Sageman 1994)

4.5.1 Organik madde birikimini etkileyen faktörler

Organik maddece zengin sedimanların birikimini tanımlayan önceki modeller indirgenmiş koşullar altında ilk denizel organik madde korunumunun gelişmesini (Demaison ve Moore 1980), yüksek denizel yüzeysel üretimlilik (Pedersen ve Calvert 1990; Caplan ve Bustin 1998), veya bu modellerin kombinasyonu üzerinde durmuştur (Tyson ve Pearson 1991; Ingall vd. 1993; Arthur ve Sageman 1994; Murphy vd. 2000b). Aynı zamanda klastik girdilerdeki değişimler organik madde birikiminde önemli rol oynayabilir (Murphy vd. 2000b; Sageman vd. 2003). Başka araştırmacılar kil mineral yüzeyleri üzerine organik maddenin adsorpsiyonunun veya killer ile organik maddenin fiziksel korunumunun organik karbonun artan miktarında önemli olabileceğini sunmuşlardır (Salmon vd. 2000; Kennedy vd. 2002). Organik maddenin kayaç içerisinde zenginleşmesinde taşınma, depolanma ve korunma süreçlerinin önemi büyüktür. Karasal veya okyanusal ortamlarda çökeltilerdeki organik madde birikimini etkileyen faktörler hem biyolojik hem de fizyolojiktir.

Biyolojik faktörler, su yüzeyi katmanlarında ve karayla birleşme noktalarında ortaya çıkan temel biyolojik üretkenlik ve ölü organik maddelerin çok hücreliler ve çöp-leş yiyiciler tarafından bozulmasını içerir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19 Organik madde birikiminde temel biyolojik üretkenlik (Stasiuk vd. 1995'den değiştirilerek alınmıştır).

Organik madde birikimi biyotürbasyonel bakteriyel hareketlilik tarafından etkilenmesinin yanında tane dağılım miktarı yönünden de etkilenir. Düzgün-taneli sedimentlerin bulunduğu ortamlar pürüzlü-taneli sedimentlerden daha düşük bir bakteriyel hareketliliğe sahiptirler. Bu durum güncel ve yaşlı sedimentler arasındaki tane büyüklüğü ile karbon içeriği arasındaki korelasyonu açıklamakta yardımcı olmaktadır. Bunun yanında yüksek enerjili çevrelerde tortullaşmış kumlar serbest oksijenin kolayca yayılmasına ve oksitleyici tuzların suda çözülmesine yardımcı olurlar. Böyle yüksek enerjili ortamlarda organik maddeler genellikle çok az korunabilirler.

4.5.2 Bitümlü şeyller

Organik jeokimyasal parametreler dikkate alındığında organik kayaçları oluşturan organik madde, bitüm ve kerojen olarak iki grupta toplanır. “Bitüm” organik kayaçların organik çözücülerle çözülebilen kısmı olup “kerojen” ise çözünemeyen organik maddedir (Tissot ve Welte 1984).

Bitüm, şeylden ekstraksiyon gibi bir işlemle kolayca uzaklaştırılabilmesine rağmen, kerojenin şeylden ayrılması bitüm kadar kolay olmamaktadır ve ısıtma işlemine ihtiyaç vardır. Organik kayaçlar, kömürler, petrolü şeyller (oil shale), bitüm emprenye olmuş kayaçlar ve katranlı kumlar olmak üzere dört grupta toplanmıştır (Hutton 1987). Literatürde yaygın olarak “oil shale” olarak kullanılan kayaçlar ülkemizde ise yaygın olarak bitümlü şeyl olarak kullanılır.

Bitümlü şeyl oluşumu genellikle, göl ortamında yaşayan alglerin ve buraya çeşitli etkenlerle karadan taşınan spor ve polenlerin inorganik materyalle birlikte çökmesi sonucunda gerçekleşmektedir.

Genelde bitümlü şeyller koyu renge sahip olup, ince taneli, lamine bir yapıya sahiptir. Bitümlü kayaçların koyu renge sahip olması organik maddenin bolluğuyla alakalıdır. Genellikle organik madde miktarı attıkça kayaçların renkleri de koyulaşır. Ancak bu kuralı bozan bazı istisnalar da söz konusu olabilmektedir.

4.5.2.1 Bitümlü şeyllerin bileşimi

Bitümlü kayaçların mineral fraksiyonu aşağıdaki gibidir (Çizelge 4.1);

- Kuvars, feldispat, mika ve killer gibi detritik mineral taneler
- Kalsit, dolomit, biyojenik silika ve apatit gibi kimyasal ve biyolojik olarak çökelen mineraller

- Kil, feldispat, barit ve pirit gibi otijenik ve diyajenetik mineraller.
- Yaygın spor ve algler: *Dinoflagelatta*, *Tasmanaceae*, *Botryococcaceae*, *Diatomaceae*, *Foraminifera*, *Radiolaria*.

Çizelge 4.1 Bitümlü Şeyl bileşenleri

Bitümlü Şeyl		
İnorganik Matriks	Organik Matriks	
	Bitüm (CS ₂ çözünebilen)	Kerojen (CS ₂ çözünemeyen) (U, Fe, V, Ni, Mo,Co,Zn,U vb.elementleri içeren)
▪ Kuvars ▪ Feldispat ▪ Killer (esas olarak illit ve klorit) ▪ Karbonatlar (kalsit ve dolomit) ▪ Pirit ve diğer mineraller		

Bitümlü şeyllerin inorganik bileşenleri, genellikle killer (başlıca illit ve klorit), karbonat (kalsit ve dolomit), feldispat, sülfat, zeolit, pirit ve evaporit mineralleri ile kuvarstan oluşmaktadır. Bu inorganik bileşenleri, çökelme ortamı ve çökelme koşulları hakkında önemli bilgiler sunarlar. Bitümlü şeyllerin inorganik bileşenleri olan mineraller, ayrıca, iklim, canlı türü, çözeltinin kimyasal karakteri ve alterasyon hakkında da bilgi verirler.

Bitümlü şeyllerin organik bileşenleri, bitüm ve kerojenlerden oluşmaktadır. Bitümler CS₂'de çözülebilirken, kerojenler ise CS₂'de çözünemez.

4.6 Organik Jeokimyasal Çalışmalar

Depolanma ortamının fiziko-kimyasal koşulları, sedimanter materyalin kökeni ve jeolojik havza evrimi organik içeriğin jeokimyasal çalışmaları sonucu anlaşılabilir (Hunt 1979; Demaison ve Moore 1980; Tissot ve Welte 1984; Belayouni vd. 1990; Curtis vd. 2004).

Organik jeokimyasal çalışmalarda çok önemli bir yeri olan Rock-Eval analizlerinin temelinde amaç, organik maddenin olgunluğunu, kerojen tipini, hidrokarbon türüm potansiyelini, kaynak kaya litolojisini ve depolanma ortamını tanımlamaktır. Sedimanter kayaların petrol potansiyellerinin belirlenmesi, organik madde analizlerini ve mineral bileşimlerini içermektedir.

4.6.1 Rock-Eval (Piroliz) analizleri

Rock-Eval analizi potansiyel kaynak kayanın organik maddesinin olgunluğunu, kökenini ve tipini incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Ancak, daha güvenilir incelemeler için, bitümün bileşiminin, kalitesinin belirlenmesi ve kökeni ile olgunluğunun daha iyi tahmin edebilebilmesi için çok sayıda parametre gereklidir (Katz 1983; Radke 1987; Al-Arouri vd. 1998; Aarssen vd. 1999; George vd. 2001).

Doruk Tepe ve Harmancık Dere ÖSK'larına ait örneklerin Rock-Eval analizinden elde edilen S_1 , S_2 , S_3 , T_{max} , Hidrojen İndeksi (HI), Oksijen İndeksi (OI) ve Üretim İndeksi (PI) verileri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 İnceleme alanına ait Rock-Eval verileri

BÖLGE	Örnek No	TOC (%)	S ₁ mgHC /g kaya	S ₂ mgHC /g kaya	S ₃ mgCO ₂ /g kaya	Tmax (C°)	HI	OI	PI
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT7	5,05	0,46	39,56	2,13	439,00	783,00	44,00	0,01
	DT9	11,68	0,69	91,65	4,07	444,00	785,00	35,00	0,01
	DT12	4,85	0,18	37,96	2,28	441,00	783,00	47,00	0,00
	DT15	3,98	0,21	32,56	0,61	442,00	818,00	15,00	0,01
	DT17	1,28	0,08	5,38	0,70	436,00	420,00	55,00	0,01
	DT20	8,48	2,04	60,58	4,42	439,00	714,00	52,00	0,03
	DT23	3,92	0,09	24,64	2,30	437,00	629,00	59,00	0,00
	DT25	11,37	0,50	91,93	2,70	446,00	809,00	24,00	0,01
	DT27	6,85	1,17	51,83	2,86	441,00	757,00	42,00	0,02
	DT28	3,95	0,24	32,73	1,44	440,00	829,00	36,00	0,01
	DT29	8,78	0,59	52,75	1,86	432,00	601,00	21,00	0,01
	DT31	9,83	1,85	22,99	7,75	403,00	234,00	79,00	0,07
	DT32	7,04	0,76	50,93	1,76	439,00	723,00	25,00	0,01
	DT33	3,22	0,07	21,21	1,52	439,00	659,00	47,00	0,00
	DT35	5,14	0,52	34,17	2,75	439,00	665,00	54,00	0,01
	DT38	6,24	2,21	21,16	4,53	406,00	339,00	73,00	0,09
	DT40	3,30	0,29	25,72	0,47	444,00	779,00	14,00	0,01
	DT42	7,30	0,87	29,43	2,58	412,00	403,00	35,00	0,03
	DT44	11,91	0,84	107,25	1,43	448,00	901,00	12,00	0,01
	DT50	5,19	0,13	40,91	2,52	444,00	788,00	49,00	0,00
	DT53	1,77	0,04	9,82	0,74	442,00	555,00	42,00	0,00
	DT54	1,00	0,04	5,82	0,29	439,00	582,00	29,00	0,01
	DT56	6,61	0,42	59,93	0,76	446,00	907,00	11,00	0,01
	DT57	7,72	0,49	63,55	1,82	444,00	823,00	24,00	0,01
	DT65	7,17	1,04	49,23	3,02	437,00	687,00	42,00	0,02
	DT68	0,27	0,00	0,06	0,33	438,00	22,00	122,00	0,07
	DT70	2,79	0,07	15,33	1,43	438,00	549,00	51,00	0,00
	DT72	6,71	1,01	37,75	3,80	429,00	563,00	57,00	0,03
	DT73	8,09	1,30	33,66	5,00	413,00	416,00	62,00	0,04
	DT74	1,05	0,07	5,37	0,49	439,00	511,00	47,00	0,01
	DT76	3,64	0,64	15,90	2,15	412,00	437,00	59,00	0,04
	DT77	0,22	0,01	0,03	0,54	431,00	14,00	245,00	0,20
	DT82	3,97	0,96	17,88	2,05	414,00	450,00	52,00	0,05
	DT84	5,94	1,32	18,65	3,86	404,00	314,00	65,00	0,07
	DT85	8,22	1,59	51,56	2,75	430,00	627,00	33,00	0,03
	DT88	3,11	0,44	22,97	1,34	438,00	739,00	43,00	0,02
	DT90	7,29	1,92	27,10	3,20	412,00	372,00	44,00	0,07
	DT92	11,15	2,03	92,75	3,13	444,00	832,00	28,00	0,02
	DT98	3,74	0,53	20,02	1,36	424,00	535,00	36,00	0,03
	DT99	5,93	2,58	17,39	1,64	397,00	293,00	28,00	0,13

Çizelge 4.2 İnceleme alanına ait Rock-Eval verileri (devam)

BÖLGE	Örne k No	TOC (%)	S ₁ mgHC/ g kaya	S ₂ mgHC/ g kaya	S ₃ mgCO ₂ /g kaya	Tmax (C°)	HI	OI	PI
Harmancık Dere (HD) ÖSK	HD-03	0,65	0,39	0,58	0,59	441,00	89,00	91,00	0,40
	HD-14	9,41	1,18	66,84	2,38	431,00	710,00	25,00	0,02
	HD-17	4,46	1,12	36,86	0,72	437,00	826,00	16,00	0,03
	HD-21	2,56	0,12	13,77	1,56	433,00	538,00	61,00	0,01
	HD-22	1,64	0,28	9,58	0,57	438,00	584,00	35,00	0,03
	HD-23	4,19	0,20	29,43	1,94	437,00	702,00	46,00	0,01
	HD-25	3,54	1,06	24,34	0,35	428,00	688,00	10,00	0,04
	HD-27	4,40	0,32	33,10	0,50	438,00	752,00	11,00	0,01
	HD-29	6,81	0,68	25,30	5,69	410,00	372,00	84,00	0,03
	HD-32	3,57	0,17	24,06	0,81	441,00	674,00	23,00	0,01
	HD-38	3,95	0,30	22,92	1,28	434,00	580,00	32,00	0,01
	HD-45	6,38	0,95	31,98	3,87	426,00	501,00	61,00	0,03
	HD-47	6,39	0,61	54,60	1,27	441,00	854,00	20,00	0,01
	HD-50	7,51	2,56	62,30	1,57	443,00	830,00	21,00	0,04

4.6.2 Toplam organik madde miktarı (% TOC)

Sedimanlar içindeki organik madde miktarı Toplam Organik Karbon (TOC) olarak adlandırılmaktadır. Toplam Organik Karbon, kerojene ilişkin karbon miktarı ile kerojenden türemiş fakat kayaç dışına atılamamış hidrokarbonlara ait karbonların toplamıdır (Durand vd. 1972; Jonathan vd. 1976).

Toplam Organik Karbon (TOC %) genellikle kaynak kayadaki kerojen ve bitüm miktarlarının göstergesi olarak kullanılmaktadır (Sarı vd. 2006). Ana kayalardaki TOC için kabul edilebilir limit değer kırıntılılar için %0.5 iken bu değer karbonatlarda %0.3 olarak kabul edilmiştir (Gehman 1962).

İncelenen örneklerin TOC değerleri; Harmancık Dere ölçülü stratigrafik kesitinde maximum 9.41 iken minumum 0.65, Doruk Tepe ölçülü stratigrafik kesitinde ise maximum 11.91 iken minumum 0.22 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.3). Çalışılan

ölçülü stratigrafik kesitler için Toplam Organik Karbon (TOC) içerikleri ortalamaları ise; Harmancık Dere (HD) %wt 4.68, Doruk Tepe (DT) %wt 5.64 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3 İncelenen örneklerin TOC(%) verilerinin genel istatistik sonuçları

	Örnek	Ortalama	Minimum	Maksimum
TOC(%) -HD	14	4,68	0,65	9,41
TOC(%) -DT	40	5,64	0,22	11,91

HD: Harmancık Dere ÖSK

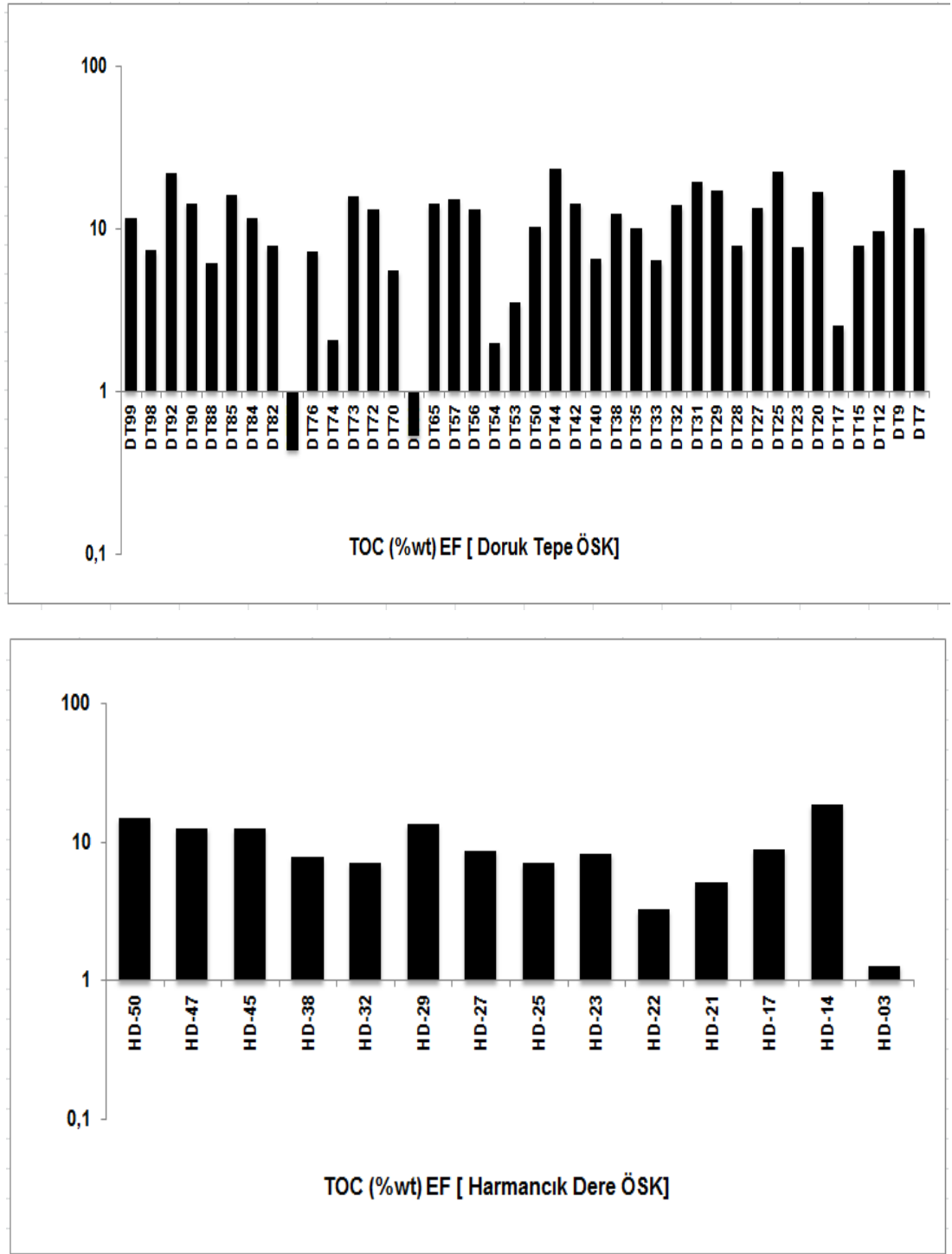
DT: Doruk Tepe ÖSK

Çeşitli araştırmacıların Toplam Organik Karbon miktarına göre kaynak kaya potansiyeline dair parametreleri Çizelge 4.4'te verilmiştir.

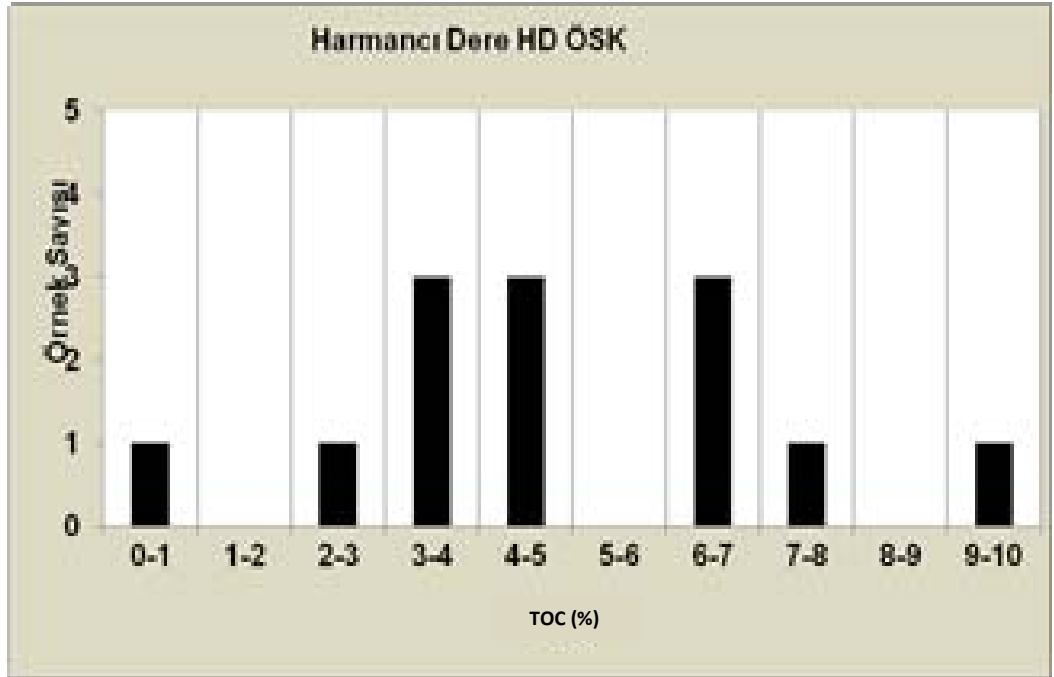
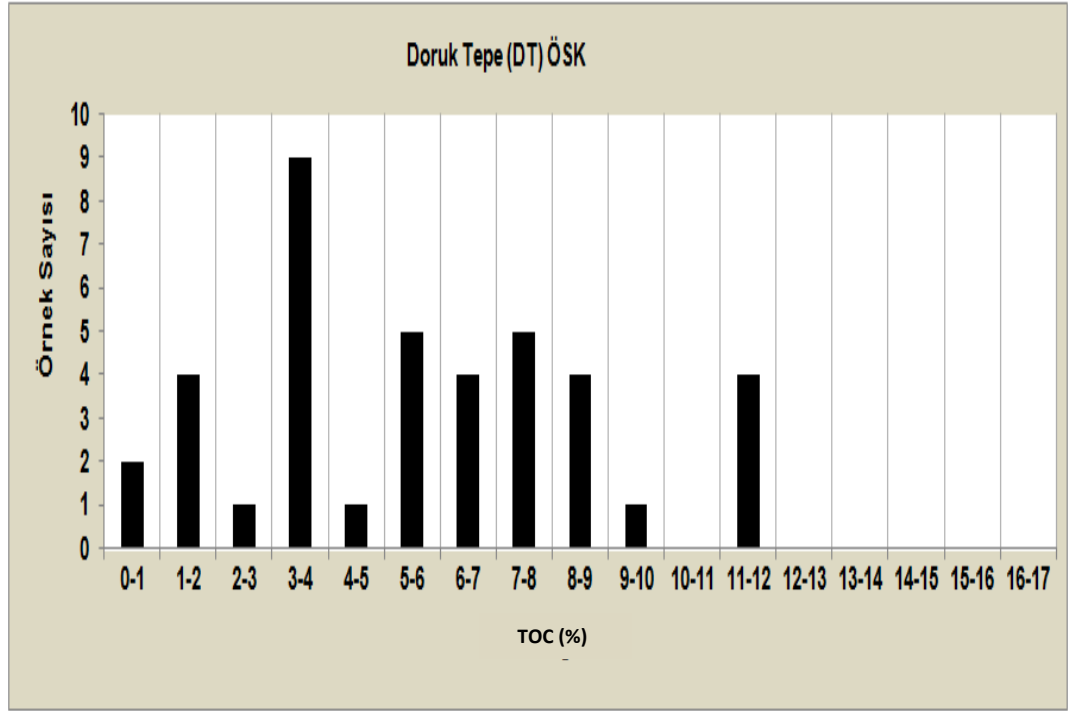
Çizelge 4.4 Kaynak kaya potansiyeline dair parametreler

Jarvie (1991)		Tissot ve Welte (1984)		Peters ve Cassa (1994)	
TOC(%)	Kaynak Kaya Kalitesi	TOC(%)	Kaynak Kaya Kalitesi	TOC(%)	Petrol Potansiyeli
0 – 0.5	Yetersiz	0.1 – 0.5	Zayıf	0 – 0.5	Zayıf
0.5 – 1	Orta	0.5 – 1	Orta	0.5 – 1	Orta
>1	Yeterli	1 – 2	İyi	1 – 2	İyi
		2 – 10	Zengin	2 – 4	Çok iyi
				>4	Mükemmel

Şeyllerdeki karbon ortalamasına ve çeşitli araştırmacılara göre, incelenen örneklerin kaynak kaya potansiyellerinin oldukça zengin oldukları tespit edilmiştir (Çizelge 4.3, Şekil 4.20). İncelenilen örneklerde 40-50 kata kadar zenginleşmeler görülmektedir. Örneklerin genelde TOC % 0-12 arasında değişen miktarda olduğu frekans diyagramlarından görülmektedir (Şekil 4.21; Çizelge 4.3).



Şekil 4.20 İncelenen örneklerin TOC(%) zenginleşme değerlerinin diyagramları



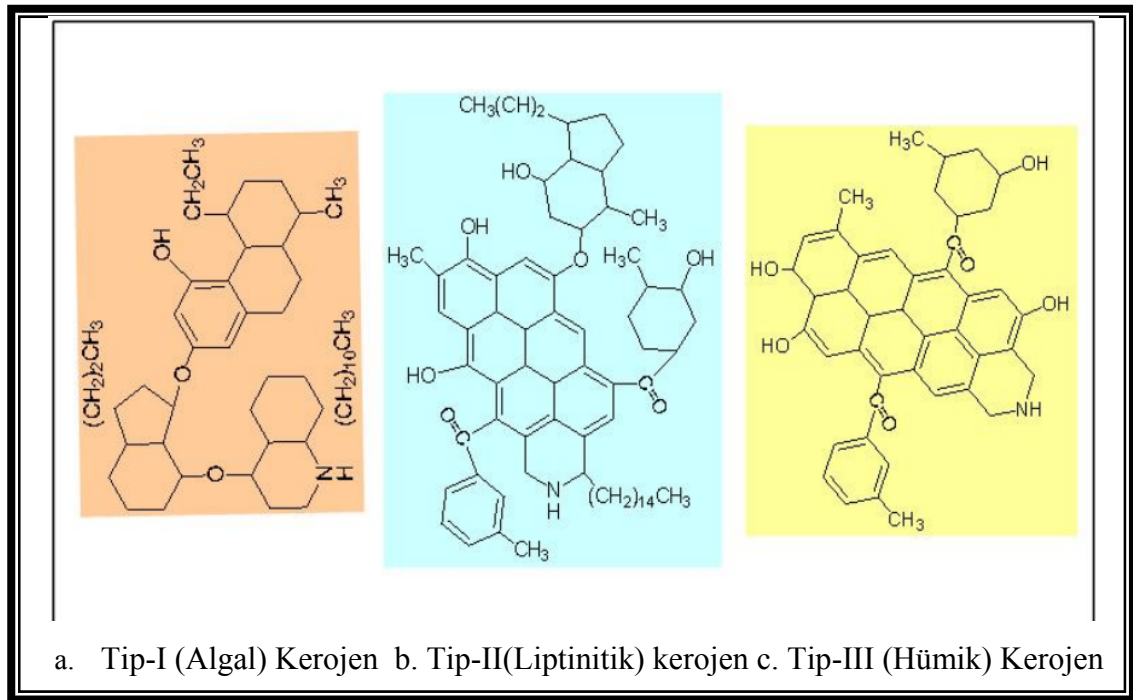
Şekil 4.21 İncelenen örneklerin TOC(%) verilerinin frekans dağılımları

4.6.3 Organik madde tipi/kerojen tipi

Hidrokarbon oluşumunu etkileyen önemli faktörlerden biride organik madde tipidir. Bir havzada üretilebilecek hidrokarbonların petrol ve/veya gaz olması mevcut organik maddenin tipiyle ve onların kimyasal bileşimleriyle alakalıdır. Sedimanlar içinde yer alan organik madde karasal ve denizel olmak üzere başlıca iki tiptedir. Karasal organik madde (odunsu) genellikle gaz, denizel organik madde (planktonik) ise petrol türetmektedir. Bunun nedeni, organik maddeyi oluşturan organizmanın kimyasal yapısı ile yakından ilgilidir. Denizel veya sucül (aquatic) organizmaların vücut ağırlığının büyük bir kısmını, ısı etkisiyle parafinik-naftanik ve normal petroleri türeten lipidler oluşturur. Karasal bitkiler kendi ağırlıklarını taşıyabilmek için yapısal desteğe ihtiyaç duyarlar. Bu yapısal destek, lignin ve selüloz tarafından sağlanır. Selüloz biyolojik bozunmaya karşı dirençli değildir, fakat, lignin çok fazla dayanıklıdır. Lignin molekülü bir aromatik halkaya bağlı kısa yan zincirlerden oluşur. Gömülmeyele birlikte artan sıcaklık etkisiyle bu kısa yan zincirler koparak metan ve etan gibi gazlar oluşturur. Ayrıca, buharlaşma ile su kaybını önlemek için özellikle yaprak yüzeyleri mumsu (waxy) materyal ile kaplanmıştır. Bu mumlar, uzun zincirli asit ve alkol esterlerinden oluşur ve ısısal bozunma ile çok uzun zincirli n-parafinleri verir. Bu nedenle, waxy petroler (parafinik petroler), kıyı yakını sedimantasyon ile, özellikle deltayık çökellerle yakından ilişkilidir.

Kerojenler C, H ve O içeriklerine göre Tip-I, Tip-II, Tip III ve Tip-IV olarak sınıflandırılırlar. Tip-I kerojenler (Şekil 4.22a), genellikle yüksek oranda alkanlar ve yağ asitleri içerirler. Bu tip kerojenlerin H/C oranı yüksek olup algal kerojenler olarak da adlandırılırlar. Bu kerojenler, lignin ve selüloz içermeyen fitoplanktonlardan oluşurlar ve petrol-gaz oluşturma potansiyelleri yüksektir. Tip-II (Şekil 4.22b), kerojenler, yağ ve mumsu maddeden oluşan lipid bileşenlerinden meydana gelir. Özellikle polen parçalarının dışını örten mumlu kısımlar, sporlar ve yaprakların oluşturduğu bu tip kerojenlerin H/C oranı düşük olup, gaz-petrol oluşturma potansiyeli Tip-I kerojene göre daha düşüktür. Tip-III (Şekil 4.22c), kerojen odunsu bitkilerin

yüksek oranda içerdiği oksijen bakımından zengin lignin ve selülozun bozunmasıyla oluşur. O/C oranı yüksek olup kömürlerin çoğu bu tip kerojenlerden oluşmuştur. H/C oranı ise düşüktür ve petrol oluşturma potansiyeli orta düşük düzeyde olup çok derinlerde gaz oluşturabilir. Bunların dışında kalan ve Tip-IV kerojen olarak tanımlanan kerojenler ise çok fazla oksidasyon koşulları altında kalan, önceki depolanma ortamından aşınarak yeniden bir araya gelen değişik kökenli organik maddelerdir ve jeokimyasal incelemelerde önem arzetmezler.



Şekil 4.22 Kerojen tipleri

Hidrojen indeksi (HI), S_2 hidrokarbonların (mg HC/g kaya) TOC (wt.%) değerine oranıdır. Organik maddenin hidrojen içeriği, hidrokarbon üretim tipini kontrol eder. 200 (mg HC/g TOC) den az olan HI değerleri organik maddenin gaz ve kandanseyt petrol (Tip-III kerojen) üretimi için uygun olduğunu göstermektedir (Şekil 4.4). Rock-Eval analizinden elde edilen Hidrojen İndeksi verilerine (Peters ve Cassa 1994) göre örneklerin kerojen tipleri belirlenmiştir (Çizelge 4.5).

Çalışma alanına ait araziden derlenen örnekler genel olarak Tip I ve Tip II kerojen tiplerini işaret etmektedir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.5 Hidrojen İndeksi parametresine göre kerojen tipi

Peters ve Cassa (1994)	
HI (mg HC/g Corg)	Kerojen Tipi
>600	Tip I
300-600	Tip II
200-300	Tip II – Tip III
50-200	Tip III
< 50	Tip IV

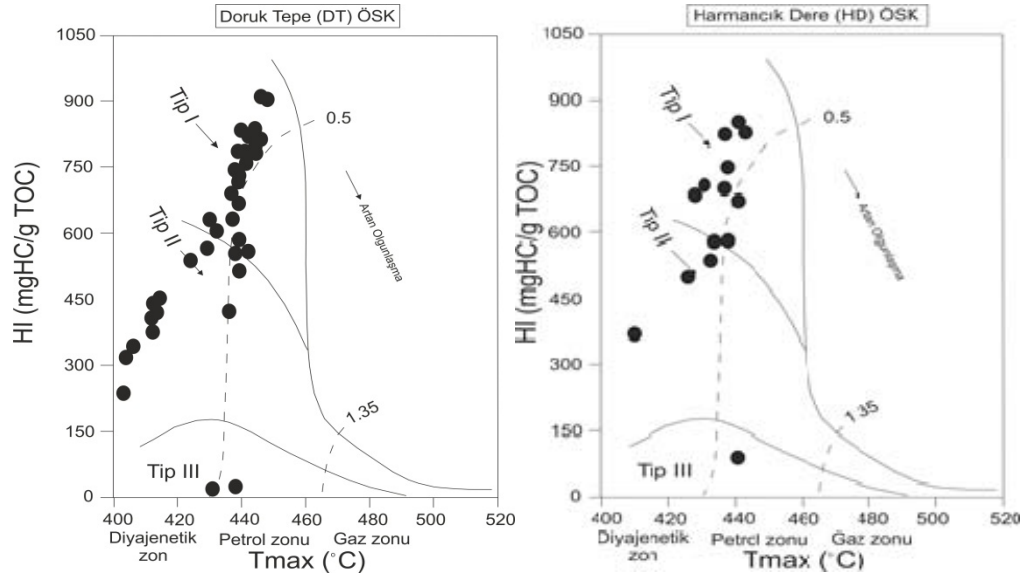
Çizelge 4.6 Çalışma alanı örneklerinin Hidrojen İndeksine göre kerojen tipi

BÖLGE	Örnek No	HI (mg HC/g kaya)	Kerojen Tipi
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT7	783	Tip I
	DT9	785	Tip I
	DT12	783	Tip I
	DT15	818	Tip I
	DT17	420	Tip II
	DT20	714	Tip I
	DT23	629	Tip I
	DT25	809	Tip I
	DT27	757	Tip I
	DT28	829	Tip I
	DT29	601	Tip I
	DT31	234	Tip II-Tip III
	DT32	723	Tip I
	DT33	659	Tip I
	DT35	665	Tip I
	DT38	339	Tip II
	DT40	779	Tip I
	DT42	403	Tip II
	DT44	901	Tip I
	DT50	788	Tip I
	DT53	555	Tip II
	DT54	582	Tip II

Çizelge 4.6 Çalışma alanı örneklerinin Hidrojen İndeksine göre kerojen tipi (devam)

BÖLGE	Örnek No	HI (mg HC/g kaya)	Kerojen Tipi
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT56	907	Tip I
	DT57	823	Tip I
	DT65	687	Tip I
	DT68	22	Tip IV
	DT70	549	Tip II
	DT72	563	Tip II
	DT73	416	Tip II
	DT74	511	Tip II
	DT76	437	Tip II
	DT77	14	Tip IV
	DT82	450	Tip II
	DT84	314	Tip II
	DT85	627	Tip I
	DT88	739	Tip I
	DT90	372	Tip II
	DT92	832	Tip I
	DT98	535	Tip II
	DT-99	293	Tip-II Tip-III
Harmancık Dere (HD) ÖSK	HD-03	89	Tip-III
	HD-14	710	Tip I
	HD-17	826	Tip I
	HD-21	538	Tip II
	HD-22	584	Tip II
	HD-23	702	Tip I
	HD-25	688	Tip I
	HD-27	752	Tip I
	HD-29	372	Tip II
	HD-32	674	Tip I
	HD-38	580	Tip II
	HD-45	501	Tip II
	HD-47	854	Tip I
	HD-50	830	Tip I

Çalışılan örneklerin kerojen tipleri ayrıca Hidrojen indeksi - Tmax grafiği kullanılarak da belirlenmiştir (Şekil 4.23). Şekil 4.23'den de görüldüğü üzere incelenen örneklerin kerojen tipleri genel olarak Tip I kerojen ve Tip II kerojendir.



Şekil 4.23 Hidrojen İndeksi – Tmax grafiği (Mukhopadyay vd. 1995)

S_2/S_3 oranı, hidrokarbon tipi indeksi, Peters ve Cassa (1994) tarafından kerojen tipini tanımlamada kullanılmıştır (Çizelge 4.7). Farklı araştırmacılara göre S_2/S_3 oranlarına göre kerojen tipi değerlendirmeleri Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. İncelenen örneklerin genel olarak kerojen tiplerinin çoğunlukla Tip I olduğu, petrol potansiyeline sahip oldukları ve bunun yanında bir miktar örneğin Tip II/III kerojen tipine ve yine petrol üretme potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir. İncelenen örneklerin çok az bir kısmı ise Tip III ve Tip-IV kerojen tipine ve gaz üretme potansiyeline sahiptir.

Çizelge 4.7 S_2/S_3 değerlerine göre kerojen tipi belirlenmesi (Peters ve Cassa 1994)

Peters ve Cassa (1994)	
S_2/S_3^b	Kerojen tipi
> 15	I
10 – 15	II
5 – 10	II/III
1 – 5	III
< 1	IV

^b Isısal olarak olgunlaşmamış kaynak kayalardaki tahmini değerleri

Çizelge 4.8 İnceleme alanına ait örneklerin S_2/S_3 değerlerine göre kerojen tipi tayini

BÖLGE	Örnek No	S_2/S_3	Kerojen Tipi Peters ve Cassa (1994)
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT7	18,57	Tip-I
	DT9	22,52	Tip-I
	DT12	16,65	Tip-I
	DT15	53,38	Tip-I
	DT17	7,69	Tip II/III
	DT20	13,71	Tip-II
	DT23	10,71	Tip-II
	DT25	34,05	Tip-I
	DT27	18,12	Tip-I
	DT28	22,73	Tip-I
	DT29	28,36	Tip-I
	DT31	2,97	Tip-III
	DT32	28,94	Tip-I
	DT33	13,95	Tip-II
	DT35	12,43	Tip-II
	DT38	4,67	Tip-III
	DT40	54,72	Tip-I
	DT42	11,41	Tip-II
	DT44	75,00	Tip-I
	DT50	16,23	Tip-I
	DT53	13,27	Tip-II
	DT54	20,07	Tip-I
	DT56	78,86	Tip-I
	DT57	34,92	Tip-I
	DT65	16,3	Tip-I
	DT68	0,18	Tip-IV
	DT70	10,72	Tip-II
	DT72	9,93	Tip II/III
	DT73	6,73	Tip II/III
	DT74	10,96	Tip-II
	DT76	7,40	Tip II/III
	DT77	0,06	Tip-IV
	DT82	8,72	Tip II/III
	DT84	4,83	Tip-III
	DT85	18,75	Tip-I
	DT88	17,14	Tip-I
	DT90	8,47	Tip II/III
	DT92	29,63	Tip-I
	DT98	14,72	Tip-II
	DT99	10,6	Tip-II

Çizelge 4.8 İnceleme alanına ait örneklerin S_2/S_3 değerlerine göre kerojen tipi tayini (devam)

BÖLGE	Örnek No	S_2/S_3	Kerojen Tipi Peters ve Cassa (1994)
Harmancık Dere (HD) ÖSK	HD-03	0,98	Tip-IV
	HD-14	28,08	Tip-I
	HD-17	51,19	Tip-I
	HD-21	8,83	Tip II/III
	HD-22	16,81	Tip-I
	HD-23	15,17	Tip-I
	HD-25	69,54	Tip-I
	HD-27	66,20	Tip-I
	HD-29	4,45	Tip-III
	HD-32	29,70	Tip-I
	HD-38	17,91	Tip-I
	HD-45	8,26	Tip-II
	HD-47	42,99	Tip-I
	HD-50	39,68	Tip-I

4.6.4 Organik petrografik analizlere göre kerojen tipleri

Organik petrografik incelemeler, kayaçlar içindeki ilksel organik maddenin fiziksel ve optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılmaktadır. Optik mikroskopi teknikleri kullanarak organik maddenin, özellikle gömülme sürecindeki gelişimini incelemek mümkün olmaktadır. SCI (Spor Renk İndeksi) analiz tekniği palinomorflarda ısı/derinlik artışına bağlı olarak ortaya çıkan renk değişim evrelerinin tanımlanmasına dayalıdır.

Floresan tekniği mikroskoba monte edilmiş bir floresan kaynağından, örnek üzerine gönderilen floresan ışığının yansıtılması özelliğine dayalıdır ve görsel olarak test edilir. Orijinal olarak veya az değişmiş organik maddenin, renksiz, açık sarı-açık kahverengi olan rengi gömülme sürecince siyahlaşır ve opaklaşır. Amorf veya amorf

materyalce çok zengin olan organik madde genellikle koloidal, algal, sapropelik veya denizel olarak tanımlanır (Çizelge 4.9).

Sapropelik terimi “yosundan türeyen” anlamında kullanılmakla beraber, organik birikimden oluşmuş, havasız bir ortamda fosilleşmiş bir jel olarak tanımlanmaktadır. Amorf materyalin tanımında; sapropelik, algal ve denizel terimleri aynı zamanda kullanılmalıdır. Çünkü çok miktarda algal birikim gözlenebilse bile, bu durum ne denizel orijine yorulabilir ne de sadece amorf karaktere dayalı algal bir orijin önerilebilir. Opak hale gelmiş organik madde birikimi özellikle odunsu birikim açısından zengin organik maddeleri ifade eder. Opak birikimler genellikle; odunsu, kömürümsü, humik veya karasal olarak tanımlanmaktadır. Teorik olarak, bu terimler organik maddenin kömür veya karasal bir çökelme ortamından kaynaklanmakta olduğu anlamını taşırlar (Durand 1980).

Çizelge 4.9 Kerojen tiplerinin alttan ve üstten aydınlatma teknikleri ile genel sınıflamasında kullanılan terminoloji (Geze 2007)

Ortam	Altan Aydınlatma Mikroskopisi	Üstten Aydınlatma Mikroskopisi		Genel Sınıflama	
Sucul	Algal Amorf	Liptinit	Alginit Eksinit Sporinit	Tip-I	
				Tip-II	
Karasal	Otsu			Vitrinit	Tip-III
	Odunsu				
	Kömürsü			İnertninit	Tip-IV

Çalışma alanımızdan ölçülen ölçülü stratigrafik kesitlere ait bitümlü şeylerden örnekler seçilerek organik petrografik analizleri yapılmıştır (Çizelge 4.10). Organik petrografi yöntemi ile kerojen tipi tanımlamasına göre Doruk Tepe (DT) ÖSK ve Harmancık Dere

(HD) ÖSK (HD-32 nolu örnek hariç: % 85 Amorf + Alg, %15 otsu)’larına ait örneklerin tamamının kerojen tipi % Amorf + Alg olup, bu bize incelenen örneklerin kerojen tiplerinin Tip-I ve Tip-II eşdeğeri olduğuna işaret eder.

Çizelge 4.10 Organik petrografik analiz sonuçları

BÖLGE	Örnek No	% Amorf + Alg	% Otsu	% Odunsu	% Kömürsü
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT-20	100			
	DT-25	100			
	DT-27	100			
	DT-32	100			
	DT-35	100			
	DT-44	100			
	DT-57	100			
	DT-65	100			
	DT-73	100			
	DT-82	100			
	DT-85	100			
	DT-90	100			
	DT-99	100			
Harmancık Dere (HD) ÖSK	HD-14	100			
	HD-17	100			
	HD-21	100			
	HD-23	-			
	HD-25	100			
	HD-27	100			
	HD-29	100			
	HD-32	85	15		
	HD-38	100			
	HD-45	100			
	HD-50	100			

4.6.5 Organik maddenin olgunluğu

Kaynak kayaların, petrol ve/veya gaz üretimi için yeterli organik madde içeriğine ve uygun kerojen tipine sahip olmasına rağmen, yeterli derinlikte gömölme olmadıkça hidrokarbon üretebilmek için uzun bir zamana ihtiyaçları vardır.

Diğer sedimanlarla birlikte çökelen organik maddeler, sıcaklık, basınç ve zaman etkenleri altında diyajenez ve katajenez gibi çeşitli başkalaşım evreleri geçirirler. Bu başkalaşım evrelerinde gelişen koşullar, organik maddelerin fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirirler. Organik maddenin yapısındaki uzun moleküllerin sıcaklık etkisi ile parçalanarak daha küçük boyutlu moleküllerin oluşumuna organik olgunlaşma denir.

Organik maddenin ısısal olgunluğu piroliz analizleri (T_{max} , PI) ve organik petrografik yöntemler (Spor-renk indeksi ve vitrinit yansıması) ile belirlenebilmektedir. Üretim indeksinin ve T_{max} ın düşük değerleri ($PI < 0.1$, $T_{max} < 435$ °C) olgun olmayan organik maddeyi gösterirken, Üretim indeksinin ve T_{max} ın yüksek değerleri ($PI > 0.4$), $T_{max} > 465$ °C) aşırı olgun organik maddeyi gösterir (kuru gaz zonu) (Espitalie vd. 1977; Peters 1986).

T_{max} , S_2 hidrokarbonlarının maksimum gelişme hızının sıcaklığıdır (Tissot ve Espitalle 1975). Düşük organik madde içeriği S_2 piklerinin alçak ve kalın şekiller yapmasına ve böylelikle S_2 piklerinin birbirlerine girmesine neden olmaktadır (Jarvie ve Tobey 1999) T_{max} değerleri de dolayısıyla bu durumdan etkilenmektedir. S_2 değerinin 0.50' den az olduğu ve S_2 pikinin tanımlanmasının zor olduğu durumlarda T_{max} değerleri genellikle güvenilir olmaz. Ayrıca S_2 değerlerinin 2.00 gibi yüksek olduğu organik maddece zayıf killi sedimanların T_{max} değerleri de güvenilir olmayabilir (Espitalie vd. 1985). T_{max} organik maddenin tipine bağlıdır (Peters 1986). Petrolün oluştuğu T_{max} sıcaklık aralıkları organik maddenin türüne göre değişiklik göstermektedir (Çizelge 4.11; Çizelge 4.12).

Çizelge 4.11 Espitalié vd'ne (1985) göre Tmax olgunlaşma parametreleri

Éspitalié vd. (1985) Tmax değerlerine göre				
Tip I	Tip II-S	Tip II	Tip III	Olgulaşma Derecesi
	< 425 °C	< 430 °C	< 435 °C	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
440 – 448 °C	425 – 450 °C	430-460 °C	435 – 465 °C	Petrol penceresi
	>450 °C	>460 °C	>465 °C	Gaz penceresi

Çizelge 4.12 Farklı araştırmacılara göre Tmax değerleriyle belirlenen olgunlaşma seviyeleri

Espitalié vd. (1984)		Peters (1986)		Peters ve Cassa (1994)	
Tmax (°C)	Olgunluk Derecesi	Tmax (°C)	Olgunluk Derecesi	Tmax (°C)	Olgunluk Derecesi
<430-435 °C	Olgunlaşmamış Ro < 0,50	435-445	Petrol penceresi	< 435	Olgun değil
430-460 °C	Petrol penceresi 0,50 <Ro<1,30	470	Petrol penceresi	435-445	Erken Olgun
>455-465 °C	Gaz penceresi			445-450	Olgun
				450-470	İleri olgun

Üretim indeksi (PI), gömülmeye dayalı ısısal evrim sırasında, olgunlaşma öncesindeki toplam hidrokarbon potansiyelinin (S_1+S_2), ne kadarının henüz kayaktan atılmamış serbest hidrokarbonlara (S_1) dönüşmüş olabileceğinin göstergesidir (Bordenave 1993). Çizelge 4.13'te PI değerlerine göre araştırmacıların belirlediği olgunlaşma seviyeleri görülmektedir.

Çizelge 4.13 PI (S_1/S_1+S_2) (mg HC/g Kaya) olgunlaşma Parametreleri (Peters ve Cassa 1994)

Peters ve Cassa (1994)	
PI (S_1/S_1+S_2) (mg HC/g Kaya)	Olgunlaşma Düzeyi
< 0.10	Olgun değil
0.10 – 0.15 (?)	Erken Olgun
0.25 – 0.40	Olgun
>0.40	İleri Olgun

Organik maddenin olgunluğunun belirlenmesinde kullanılan bir diğer parametre ise organik petrografi yöntemlerinden elde edilen palinomorf rengi değerleridir. Bitkilerin üreme hücrelerini oluşturan palinomorfların (spor ve polen) renginin ısıya duyarlı olması yöntemin temelini oluşturur. Bir çökel havzasında, gömülmenin artması sonucu artan sıcaklık nedeniyle spor renklerinde değişimler meydana gelmektedir. Belirlenen palinomorf renkleri değerleri ile ana kayanın hangi olgunlaşma zonunda olduğu bulunabilmektedir (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14 Palinomorf renkleri/hidrokarbon olgunluğu (Batten 1980)

Gözlenen Palinomorf Rengi ve değerleri	Hidrokarbonlar İçin Önemi (Olgunlaşma düzeyi)
(1) Renksiz, açık sarı, sarımsı yeşil	Kimyasal değişim yok denilebilecek kadar az; Organik madde olgun değil. Hidrokarbon için kaynak kaya
(2) Sarı	Kimyasal değişim çok az ancak organik madde hala olgun değil.
(3) Açık kahverengimsi sarı, sarımsı turuncu	Kimyasal değişim çok az. Kısmen olgun ancak ekonomik bir kaynak olarak muhtemel potansiyele sahip değil.
(4) Açık orta kahverengi	Olgun, etkin değişkenlik, petrol oluşumu.
(5) Koyu kahverengi	Olgun, ıslak gaz ve kondanseyt üretimi, kuru gaz sevimesine geçiş.
(6) Çok koyu kahverengi-siyah	Aşırı olgun; kuru gaz için kaynak potansiyeli
(7) Siyah (Opak)	Yalnız kuru gaz izleri

Analizler sonucu elde edilen Tmax ($^{\circ}\text{C}$), üretim indeksi (PI) ve palinomorf renkleri parametreleri kullanılarak örneklerimizin olgunlaşma seviyeleri belirlenmiş olup kayaç örneklerinin bu değerlerine ait olgunluk değerlendirmeleri Çizelge 4.15’de görülmektedir.

Çizelge 4.15 Çalışma alanı örneklerinin Tmax, üretim indeksi ve palinomorf rengi değerlendirmeleri

BÖLGE	Örnek	Tmax	PI	SCI	Éspitalié vd. (1985) Tmax'a göre	Peters ve Cassa (1994) PI'a göre olgunlaşma	(Batten 1980) Palinomorf rengine göre
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT-7	439	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-9	444	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-12	441	0,00		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-15	442	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-17	436	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-20	439	0,03	2,5 - 3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Olgun değil, kısmen olgun
	DT-23	437	0,00		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-25	446	0,01	3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Kısmen olgun
	DT-27	441	0,02	2,5 - 3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Olgun değil, kısmen olgun
	DT-28	440	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-29	432	0,01		Olgunlaşmamış -Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-31	403	0,07		Olgunlaşmamış -Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-32	439	0,01	2,5 - 3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Olgun değil, kısmen olgun
	DT-33	439	0,00		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-35	439	0,01	3 - 3,5	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Kısmen olgun, Olgun
	DT-38	406	0,09		Olgunlaşmamış -Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-40	444	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-42	412	0,03		Olgunlaşmamış -Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-44	448	0,01	3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Kısmen olgun

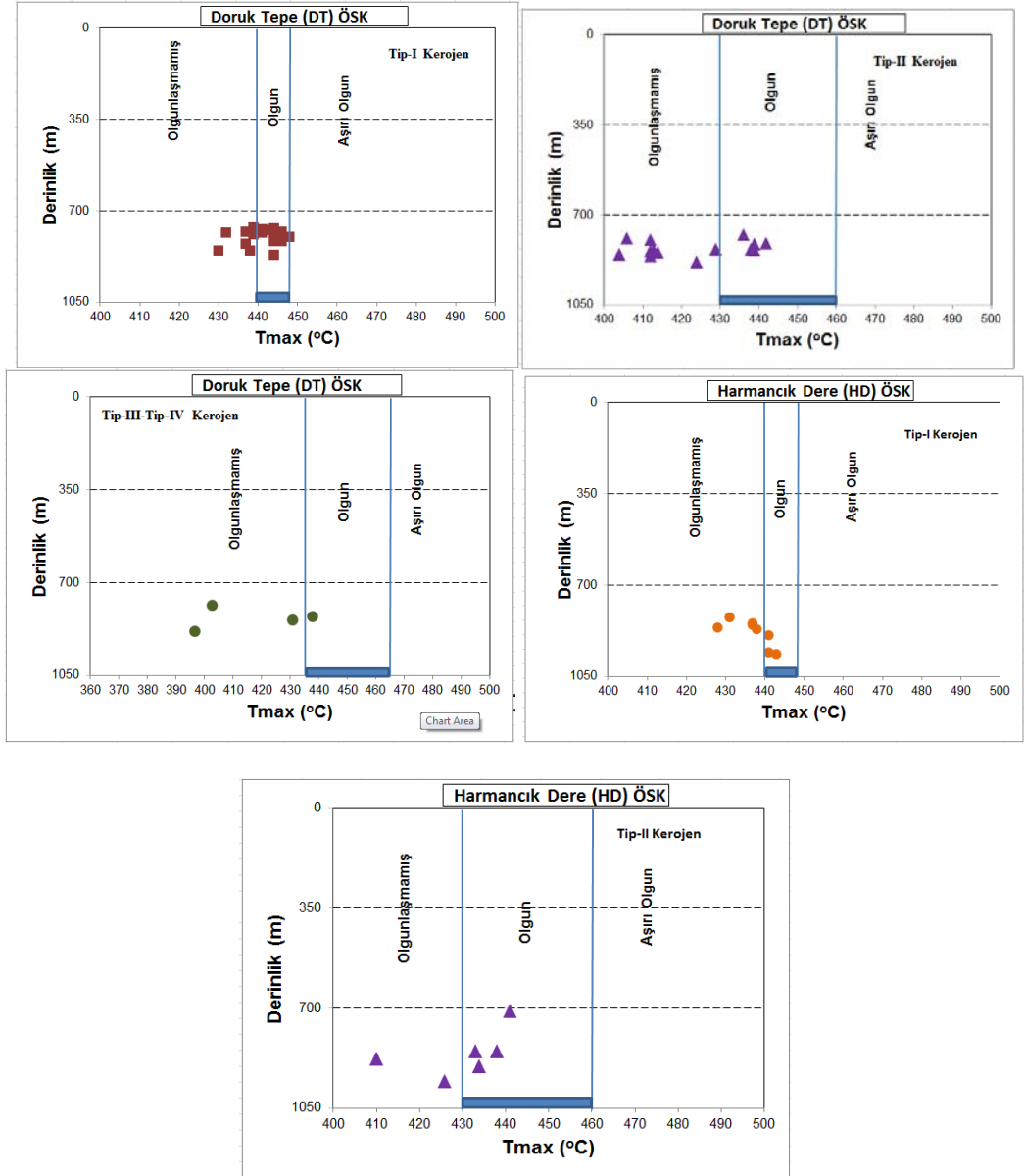
Çizelge 4.15 Çalışma alanı örneklerinin Tmax, üretim indeksi ve palinomorf rengi değerlendirmeleri (devam)

BÖLGE	Örnek	Tmax	PI	SCI	Éspitalié vd (1985) Tmax'a göre	Peters ve Cassa (1994) PI'a göre	(Batten 1980) Palinomorf rengine göre
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT-50	444	0,00		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-53	442	0,00		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-54	439	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-56	446	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-57	444	0,01	3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Kısmen olgun
	DT-65	437	0,02		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-68	438	0,07		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-70	438	0,00		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-72	429	0,03		Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-73	413	0,04		Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-74	439	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-76	412	0,04		Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-77	431	0,20		Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun	
	DT-82	414	0,05	3	Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun Değil	Kısmen olgun
	DT-84	404	0,07		Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-85	430	0,03	3	Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun Değil	Kısmen olgun
	DT-88	438	0,02		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-90	412	0,07	3	Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun Değil	Kısmen olgun
	DT-92	444	0,02		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	DT-98	424	0,03		Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Olgun Değil	
	DT-99	397	0,13	3	Olgunlaşmamış- Erken Olgun	Erken Olgun	Kısmen olgun

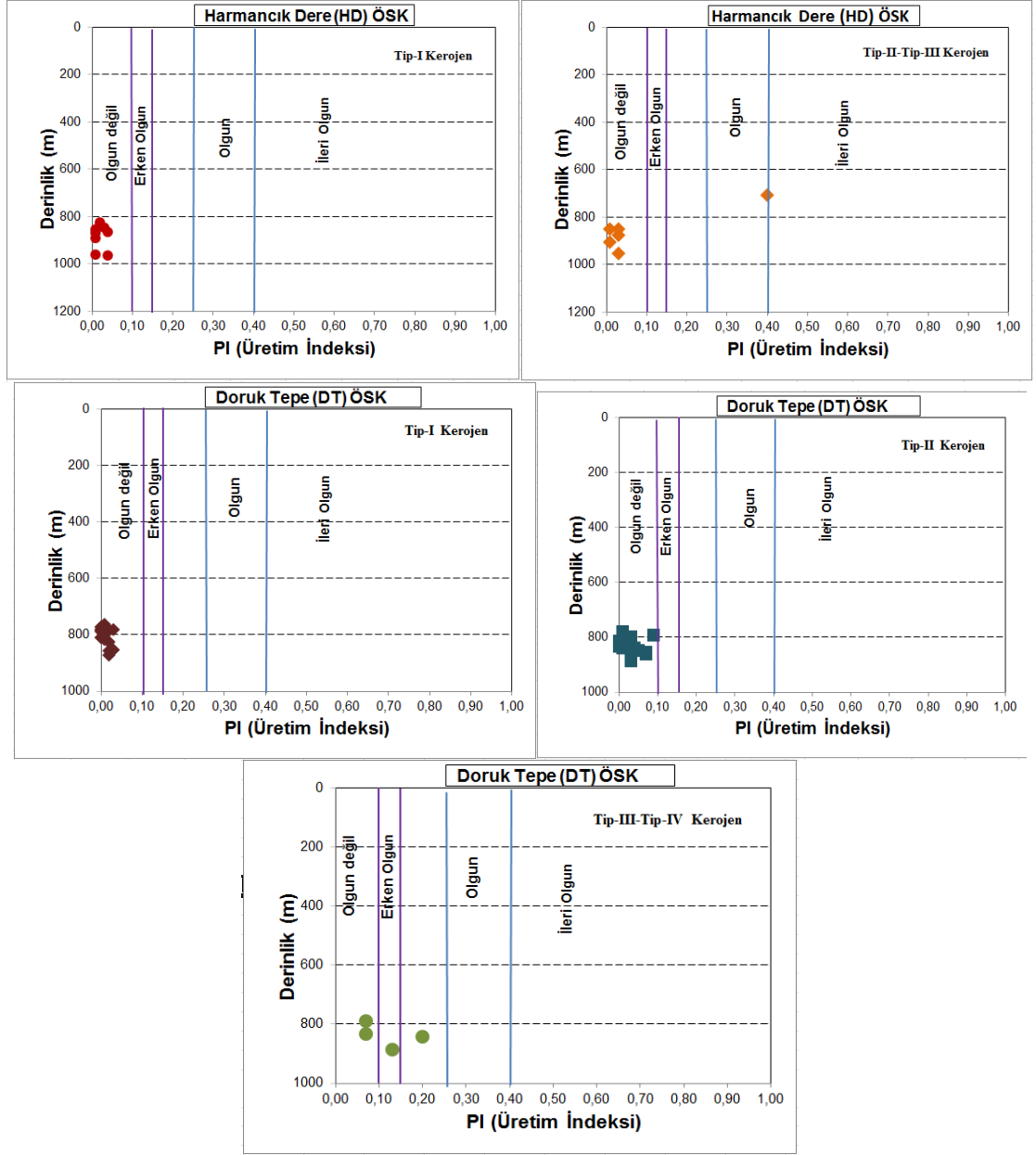
Çizelge 4.15 Çalışma alanı örneklerinin Tmax, üretim indeksi ve palinomorf rengi değerlendirmeleri (devam)

BÖLGE	Örnek	Tmax	PI	SCI	Éspitalié vd (1985) Tmax'a göre	Peters ve Cassa (1994) PI'a göre olgunlaşma	(Batten 1980) Palinomorf rengine göre
Harmancık Dere (HD) ÖSK	HD-03	441	0,40		Petrol Penceresi	Olgun	
	HD-14	431	0,02	3	Olgunlaşmamış-Erken Olgun	Olgun Değil	Kısmen olgun
	HD-17	437	0,03	3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Kısmen olgun
	HD-21	433	0,01	3	Olgunlaşmamış-Erken Olgun	Olgun Değil	Kısmen olgun
	HD-22	438	0,03		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	HD-23	437	0,01	2,5	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Olgun değil, kısmen olgun
	HD-25	428	0,04	2,5-3	Olgunlaşmamış-Erken Olgun	Olgun Değil	Olgun değil, kısmen olgun
	HD-27	438	0,01	3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Kısmen olgun
	HD-29	410	0,03	3	Olgunlaşmamış-Erken Olgun	Olgun Değil	Kısmen olgun
	HD-32	441	0,01	3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Kısmen olgun
	HD-38	434	0,01	3	Petrol Penceresi	Olgun Değil	Kısmen olgun
	HD-45	426	0,03	3	Olgunlaşmamış-Erken Olgun	Olgun Değil	Kısmen olgun
	HD-47	441	0,01		Petrol Penceresi	Olgun Değil	
	HD-50	443	0,04		Petrol Penceresi	Olgun Değil	

İncelenen bitümlü kayaç örneklerinin (Doruk Tepe ve Harmancık Dere ÖSK) Üretim indeksi değerlerine göre olgunlaşmamış, palinomorf renklerine göre olgun değil ve kısmen olgun oldukları tespit edilmiştir. Piroliz analizinden elde edilen Tmax değerlerine göre ise örneklerin büyük bir kısmının petrol penceresi aralığında olduğu, çok azında Olgunlaşmamış-Erken Olgun seviyesinde olduğu görülmektedir.



Şekil 4.24 İncelenen örneklerin kerojen tiplerine göre derinlikle ilişkilendirilmiş Tmax grafikleri



Şekil 4.25 İncelenen örneklerin derinlikle ilişkilendirilmiş PI değerleri

Derinlikle ilişkilendirilmiş Tmax değerleri grafiğinde Tip-I kerojen tipine sahip olan örneklerin genellikle olgun, Tip-II ve Tip-III kerojen tipine sahip olan örneklerin ise genellikle olgunlaşmamış seviyelerde olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.24). Derinlikle ilişkilendirilmiş Üretim İndeksi (PI) değerleri grafiklerinde ise örneklerimizin büyük bir çoğunluğunun olgunlaşmamış olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.25).

4.6.6 Hidrokarbon potansiyelinin belirlenmesi

Çalışma alanındaki bitümlü kayaç örneklerinin kerojen tiplerini ve hidrokarbon üretme kapasitelerini belirlemek için S_2/S_3 , S_1 ve S_2 değerlerinin incelenmesinin yanısıra HI-TOC, HC-TOC ve S_2 -TOC grafikleri kullanılmıştır.

Farklı araştırmacıların S_2/S_3 sınır değerlerine göre (Çizelge 4.16) incelenen bitümlü kayaç örneklerinin hidrokarbon potansiyelleri belirlenmiştir (Çizelge 4.17).

Çizelge 4.16 S_2/S_3 parametrelerine göre hidrokarbon tipi belirlenmesi

Clementz (1979)		Peters (1986)	
S_2/S_3	HC tipi	S_2/S_3^a	HC tipi
0 – 2.5	Gaz	0 – 3	Gaz
2.5 – 5.0	Gaz ve Petrol	3 – 5	Gaz ve Petrol
> 5.0	Petrol	> 5	Petrol

^a $R_0 = \% 0.6$ 'da tahmin edilen değerlerdir

Çizelge 4.17 Çalışma alanına ait örneklerin S_2/S_3 oranlarına göre hidrokarbon potansiyelleri

BÖLGE	Örnek No	S_2/S_3	Clementz (1979)	Peters (1986)
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT7	18,57	Petrol	Petrol
	DT9	22,52	Petrol	Petrol
	DT12	16,65	Petrol	Petrol
	DT15	53,38	Petrol	Petrol
	DT17	7,69	Petrol	Petrol
	DT20	13,71	Petrol	Petrol
	DT23	10,71	Petrol	Petrol
	DT25	34,05	Petrol	Petrol
	DT27	18,12	Petrol	Petrol
	DT28	22,73	Petrol	Petrol

Çizelge 4.17 Çalışma alanına ait örneklerin S_2/S_3 oranlarına göre hidrokarbon Potansiyelleri (devam)

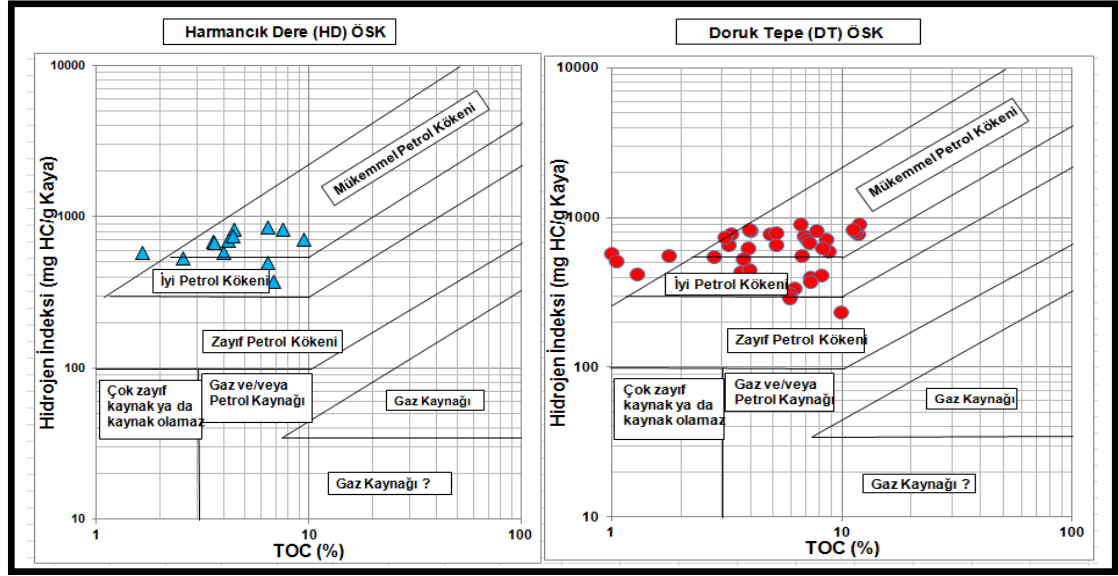
BÖLGE	Örnek No	S_2/S_3	Clementz (1979)	Peters (1986)
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT29	28,36	Petrol	Petrol
	DT31	2,97	Gaz ve Petrol	Gaz
	DT32	28,94	Petrol	Petrol
	DT33	13,95	Petrol	Petrol
	DT35	12,43	Petrol	Petrol
	DT38	4,67	Gaz ve Petrol	Gaz ve Petrol
	DT40	54,72	Petrol	Petrol
	DT42	11,41	Petrol	Petrol
	DT44	75,00	Petrol	Petrol
	DT50	16,23	Petrol	Petrol
	DT53	13,27	Petrol	Petrol
	DT54	20,07	Petrol	Petrol
	DT56	78,86	Petrol	Petrol
	DT57	34,92	Petrol	Petrol
	DT65	16,30	Petrol	Petrol
	DT68	0,18	Gaz	Gaz
	DT70	10,72	Petrol	Petrol
	DT72	9,93	Petrol	Petrol
	DT73	6,73	Petrol	Petrol
	DT74	10,96	Petrol	Petrol
	DT76	7,40	Petrol	Petrol
	DT77	0,06	Gaz	Gaz
	DT82	8,72	Petrol	Petrol
	DT84	4,83	Gaz ve Petrol	Gaz ve Petrol
	DT85	18,75	Petrol	Petrol
	DT88	17,14	Petrol	Petrol
	DT90	8,47	Petrol	Petrol
	DT92	29,63	Petrol	Petrol
	DT98	14,72	Petrol	Petrol
	DT99	10,60	Petrol	Petrol

Çizelge 4.17 Çalışma alanına ait örneklerin S_2/S_3 oranlarına göre hidrokarbon potansiyelleri (devam)

BÖLGE	Örnek No	S_2/S_3	Clementz (1979)	Peters (1986)
Harmancık Dere (HD) ÖSK	HD-03	0,98	Gaz	Gaz
	HD-14	28,08	Petrol	Petrol
	HD-17	51,19	Petrol	Petrol
	HD-21	8,83	Petrol	Petrol
	HD-22	16,81	Petrol	Petrol
	HD-23	15,17	Petrol	Petrol
	HD-25	69,54	Petrol	Petrol
	HD-27	66,20	Petrol	Petrol
	HD-29	4,45	Gaz ve Petrol	Gaz ve Petrol
	HD-32	29,70	Petrol	Petrol
	HD-38	17,91	Petrol	Petrol
	HD-45	8,26	Petrol	Petrol
	HD-47	42,99	Petrol	Petrol
	HD-50	39,68	Petrol	Petrol

İncelenen örneklerin genel olarak petrol potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir (Çizelge 4.17). Bu bölümde incelenen örneklerin çok az bir kısmı ise gaz üretme potansiyeline sahiptir.

Çalışılan örneklere ait Hidrojen İndeksi (HI) - TOC diyagramı hazırlanmış ve incelenen tüm örneklerin mükemmel, iyi ve zayıf petrol potansiyellerinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26 Hidrojen İndeksi ve TOC diyagramı (Jackson vd. 1985'ten geliştirilerek)

Bitümlü şeyl örneklerinin hidrokarbon potansiyelleri ayrıca Peters ve Cassa'nın (1994) S_1 , S_2 hidrokarbonları yardımıyla da incelenmiştir (Çizelge 4.18). Dağhacılar sahasına ait bitümlü şeyl örneklerinin S_1 hidrokarbonlarına göre zayıftan çok iyi'ye kadar değişen petrol potansiyelleri vardır (Çizelge 4.19).

Çizelge 4.18 S_1 ve S_2 hidrokarbonlarının petrol Potansiyeli (Peters ve Cassa 1994)

Peters ve Cassa (1994)		
Petrol Potansiyeli	Rock-Eval Piroлиз	
	S_1 (mg HC/g kaya)	S_2 (mg HC/g kaya)
Zayıf	0-0.5	0-2.5
Orta	0.5-1	2.5-5
İyi	1-2	5-10
Çok İyi	2-4	10-20
Mükemmel	>4	>20

Çizelge 4.19 Çalışma sahasına ait örneklerin Peters ve Cassa'ya (1994) göre S₁ hidrokarbon potansiyelleri

BÖLGE	Örnek No	S ₁ (mg HC/g kaya)	Hidrokarbon Potansiyeli
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT7	0,46	Zayıf
	DT9	0,69	Orta
	DT12	0,18	Zayıf
	DT15	0,21	Zayıf
	DT17	0,08	Zayıf
	DT20	2,04	Çok İyi
	DT23	0,09	Zayıf
	DT25	0,50	Zayıf
	DT27	1,17	İyi
	DT28	0,24	Zayıf
	DT29	0,59	Orta
	DT31	1,85	İyi
	DT32	0,76	Orta
	DT33	0,07	Zayıf
	DT35	0,52	Orta
	DT38	2,21	Çok İyi
	DT40	0,29	Zayıf
	DT42	0,87	Orta
	DT44	0,84	Orta
	DT50	0,13	Zayıf
	DT53	0,04	Zayıf
	DT54	0,04	Zayıf
	DT56	0,42	Zayıf
	DT57	0,49	Zayıf
	DT65	1,04	İyi
	DT68	0,03	Zayıf
	DT70	0,07	Zayıf
	DT72	1,01	İyi
	DT73	1,30	İyi
	DT74	0,07	Zayıf
	DT76	0,64	Orta
	DT77	0,01	Zayıf
	DT82	0,96	Orta
	DT84	1,32	İyi
	DT85	1,59	İyi
	DT88	0,44	Zayıf
	DT90	1,92	İyi
	DT92	2,03	Çok İyi
	DT98	0,53	Orta
	DT99	2,58	Çok İyi

Çizelge 4.19 Çalışma sahasına ait örneklerin Peters ve Cassa'ya (1994) göre S₁ hidrokarbon potansiyelleri (devam)

BÖLGE	Örnek No	S ₁ (mg HC/g kaya)	Hidrokarbon Potansiyeli
Haramancık Dere (HD) ÖSK	HD-03	0,39	Zayıf
	HD-14	1,18	İyi
	HD-17	1,12	İyi
	HD-21	0,12	Zayıf
	HD-22	0,28	Zayıf
	HD-23	0,20	Zayıf
	HD-25	1,06	İyi
	HD-27	0,32	Zayıf
	HD-29	0,68	Orta
	HD-32	0,17	Zayıf
	HD-38	0,30	Zayıf
	HD-45	0,95	Orta
	HD-47	0,61	Orta
	HD-50	2,56	Çok İyi

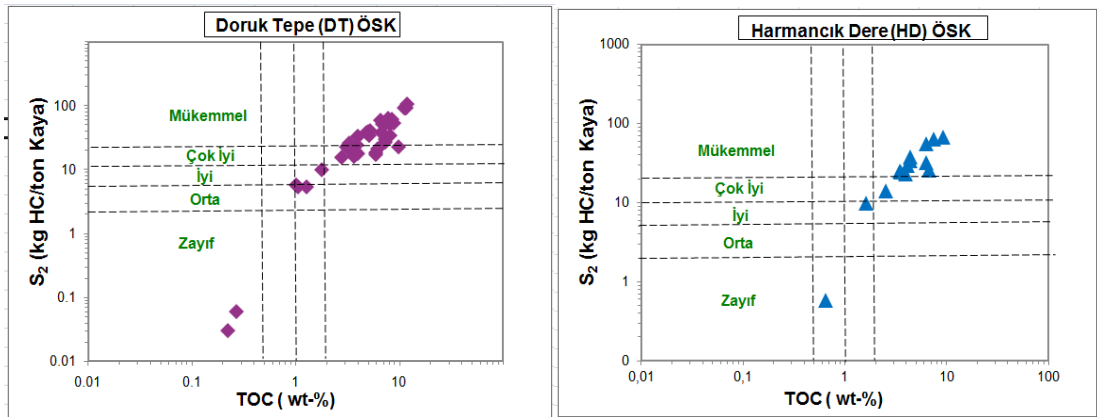
Hatıldağ (Bolu) sahasına ait örneklerin S₂ hidrokarbon değerlerine göre genellikle çok iyi ve mükemmel petrol potansiyellerinin oldukları belirlenmiştir (Çizelge 4.20). Bilindiği üzere S₂ hidrokarbon değerleri kayaçta şu anda mevcut üretilmeye hazır petrol ve gaz potansiyelini gösterdiği için son derece önemlidir. Bu açıdan bakıldığında Dağhacılar sahasına ait örneklerin son derece potansiyelli oldukları görülmektedir.

Çizelge 4.20 Çalışma sahasına ait örneklerin Peters ve Cassa'ya (1994) göre S₂ hidrokarbon potansiyelleri

BÖLGE	Örnek No	S ₂ (mg HC/g kaya)	Hidrokarbon Potansiyeli
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT7	39,56	Mükemmel
	DT9	91,65	Mükemmel
	DT12	37,96	Mükemmel
	DT15	32,56	Mükemmel
	DT17	5,38	İyi
	DT20	60,58	Mükemmel
	DT23	24,64	Mükemmel
	DT25	91,93	Mükemmel
	DT27	51,83	Mükemmel
	DT28	32,73	Mükemmel
	DT29	52,75	Mükemmel
	DT31	22,99	Mükemmel
	DT32	50,93	Mükemmel
	DT33	21,21	Mükemmel
	DT35	34,17	Mükemmel
	DT38	21,16	Mükemmel
	DT40	25,72	Mükemmel
	DT42	29,43	Mükemmel
	DT44	107,25	Mükemmel
	DT50	40,91	Mükemmel
	DT53	9,82	İyi
	DT54	5,82	İyi
	DT56	59,93	Mükemmel
	DT57	63,55	Mükemmel
	DT65	49,23	Mükemmel
	DT68	0,06	Zayıf
	DT70	15,33	Mükemmel
	DT72	37,75	Mükemmel
	DT73	33,66	Mükemmel
	DT74	5,37	İyi
	DT76	15,90	Mükemmel
	DT77	0,03	Zayıf
	DT82	17,88	Mükemmel
	DT84	18,65	Mükemmel
	DT85	51,56	Mükemmel
	DT88	22,97	Mükemmel
	DT90	27,1	Mükemmel
	DT92	92,75	Mükemmel
	DT98	20,02	Mükemmel
	DT99	17,39	Çok İyi

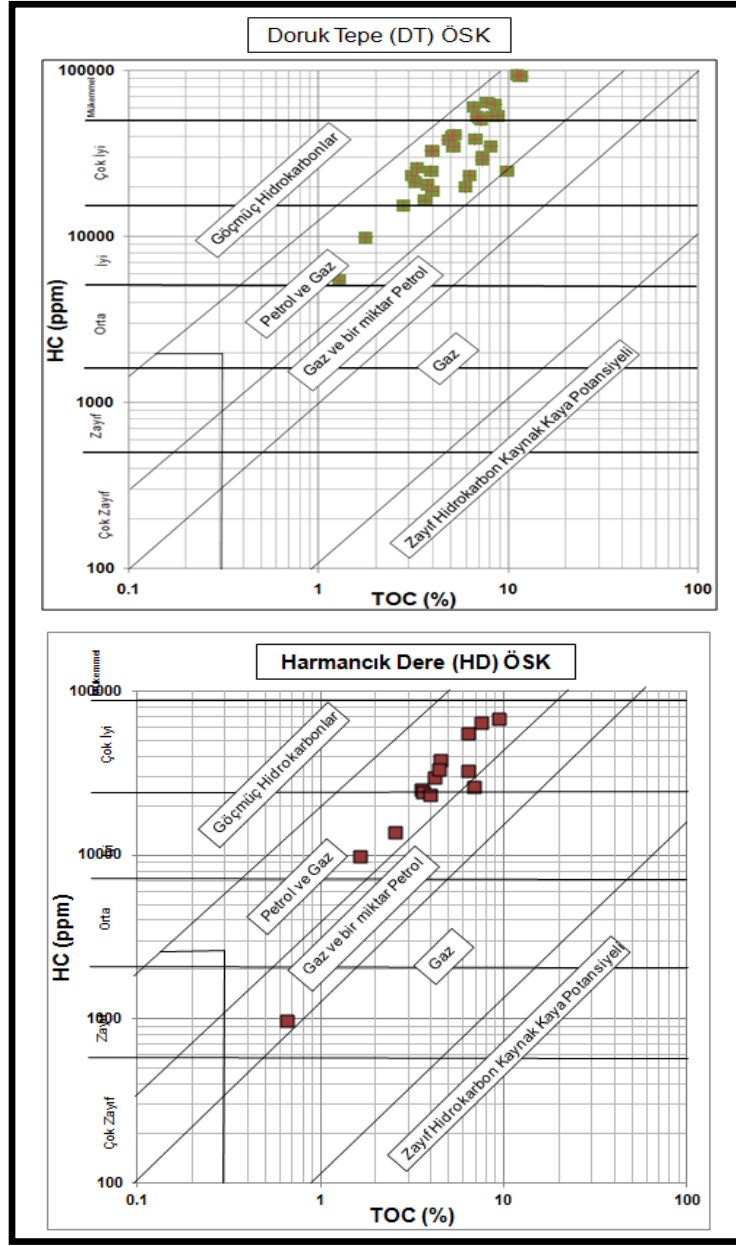
Çizelge 4.20 Çalışma sahasına ait örneklerin Peters ve Cassa'ya (1994) göre S₂ hidrokarbon potansiyelleri (devam)

BÖLGE	Örnek No	S ₂ (mg HC/g kaya)	Hidrokarbon Potansiyeli
Harmancık Dere (HD) ÖSK	HD-03	0,58	Zayıf
	HD-14	66,84	Mükemmel
	HD-17	36,86	Mükemmel
	HD-21	13,77	Çok İyi
	HD-22	9,58	İyi
	HD-23	29,43	Mükemmel
	HD-25	24,34	Mükemmel
	HD-27	33,10	Mükemmel
	HD-29	25,30	Mükemmel
	HD-32	24,06	Mükemmel
	HD-38	22,92	Mükemmel
	HD-45	31,98	Mükemmel
	HD-47	54,60	Mükemmel
	HD-50	62,30	Mükemmel



Şekil 4.27 İncelenen örneklerin S₂ ve TOC değerlerine dayanan kaynak kaya potansiyelleri (Othman 2003)

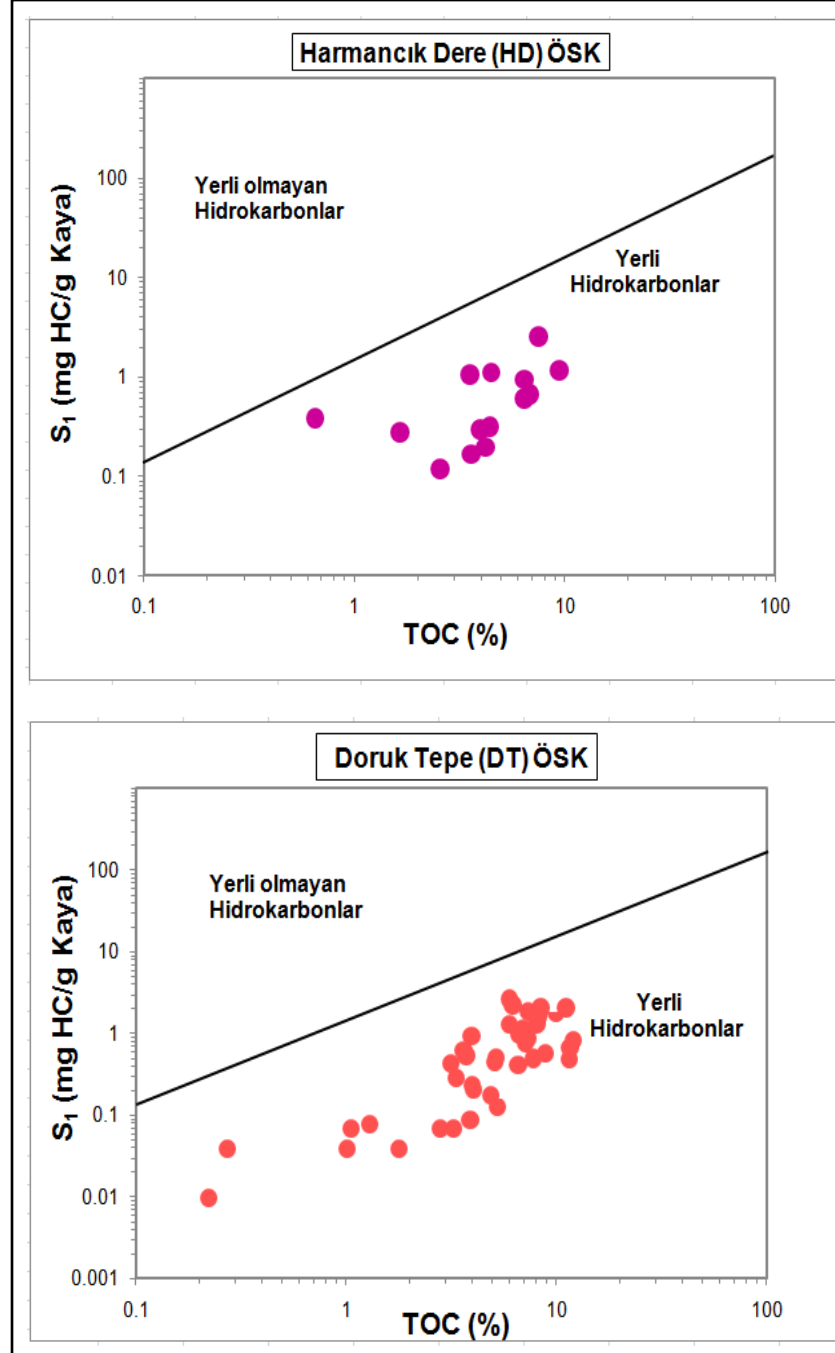
İncelenen örneklerin hidrokarbon potansiyelleri ayrıca Hidrokarbon (HC) - %TOC ve S₁-TOC diyagramlarında incelenmiştir (Şekil 4.28; Şekil 4.29). Dağhacılar (Bolu) sahasına ait örneklerin çoğunluğunun çok iyi, mükemmel hidrokarbon potansiyeline sahip olduğu, petrol ve gaz, gaz ve bir miktar petrol üretmiş oldukları görülmektedir.



Şekil 4.28 Hidrokarbon ve TOC diyagramına göre kaynak kaya potansiyelleri (Wehner 1989)

İncelenen örneklere ait belirlenen S_1 türü hidrokarbonlar kaynak kayanın kendisinden türeyebileceği gibi dışardan göç yoluyla gelerek de kaynak kayayı kirletmiş olabilirler. Bu tür bir organik kirlenme kaynak kaya değerlendirmelerinde olumsuzluk teşkil eder.

İncelediğimiz örneklerin tamamının yerli hidrokarbon bölgesine düşmüş olması çalışma havzamızda herhangi bir organik kirliliğin olmadığını göstermektedir (Şekil 4.29).



Şekil 4.29 Bitümlü şeyllerden atılan hidrokarbonların kökenlerinin belirlenmesi (Hunt 1985)

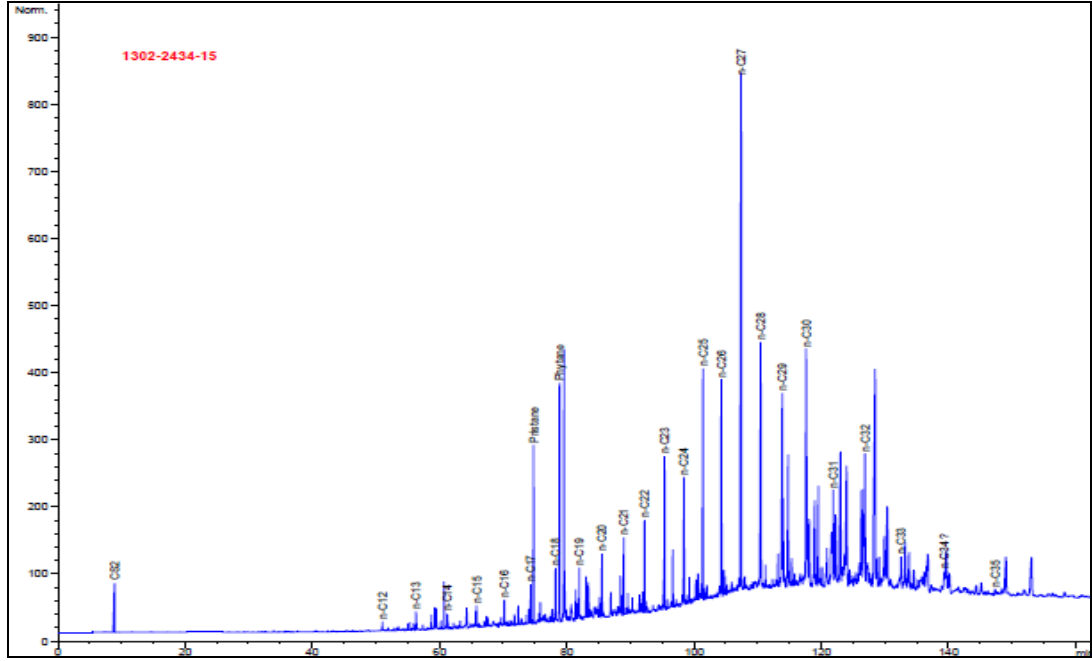
4.6.7 Gaz kromatografi analizleri (GC)

Gaz Kromatografik ayrılmanın esası bir örneğin iki faz arasında dağılımıdır. Bu fazlar geniş bir yüzey alanına sahip sabit faz ile, bu fazdan akan bir gaz fazıdır. Gaz kromatografisi, ayrılan uçucu elementlerin bir sabit fazda tutulmasıdır. Eğer kullanılan sabit faz bir katı ise, bu tip kromatografiye gaz-katı kromatografisi, sabit faz bir sıvı ise bu tip kromatografiye gaz-sıvı kromatografisi adı verilir.

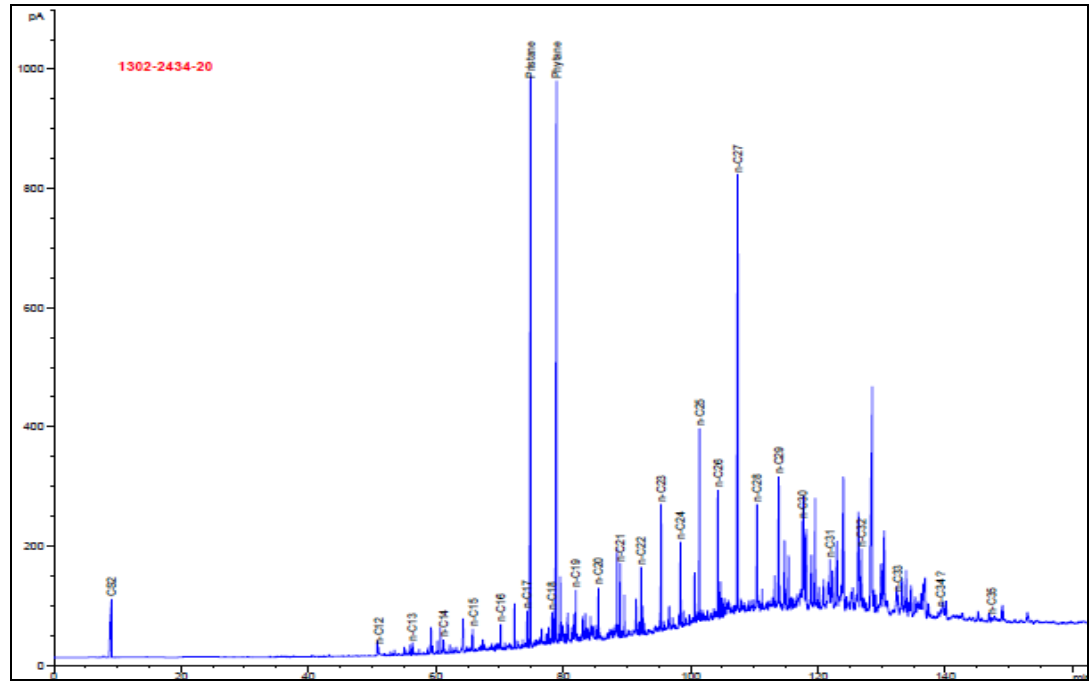
Ekstrakte olmuş hidrokarbonların gaz kromatografisi yapılarak, alkanların dağılımı, izoprenoid oranları (C_{15} ve yukarısı) ve C_{17} (Pristan)/ C_{18} (Fitan) oranları belirlenebilir. Gaz Kromatografi analizinin yapılma amacı, petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımlarını görmektir. Gaz kromatografi analizleri ile olgunluk, çökme ortam koşulları ve organik madde tipi tayin edilebilmektedir. GC analizleri aynı zamanda organik maddenin kaynağı ve depolanma sürecindeki ortamsal koşulların yorumlanmasında da kullanılabilmektedir (Tissot ve Welte 1984; Moldowan vd. 1985; Killops ve Killops 1993; Hunt 1996). Pristan, fitan izoprenoidleri ile pristan/n- C_{17} ve fitan/n- C_{18} bollukları farklı ortamsal koşulları temsil etmektedir (Dydik vd. 1978; Leythaeuser ve Schwarzkopf 1986).

N-alkanların yanında gaz kromatogramlarında i-alkanlarda çıkmaktadır. Genelde, gaz kromatogramında doymuş hidrokarbonlar değerlendirilir. Gaz kromatogramlarında C_{27} , C_{29} ve C_{31} hidrokarbonlar karasal bitkilerden oluşurken, C_{15} , C_{17} ve C_{19} hidrokarbonlar ise planktonlar tarafından oluşturulur (Tissot ve Welte 1978).

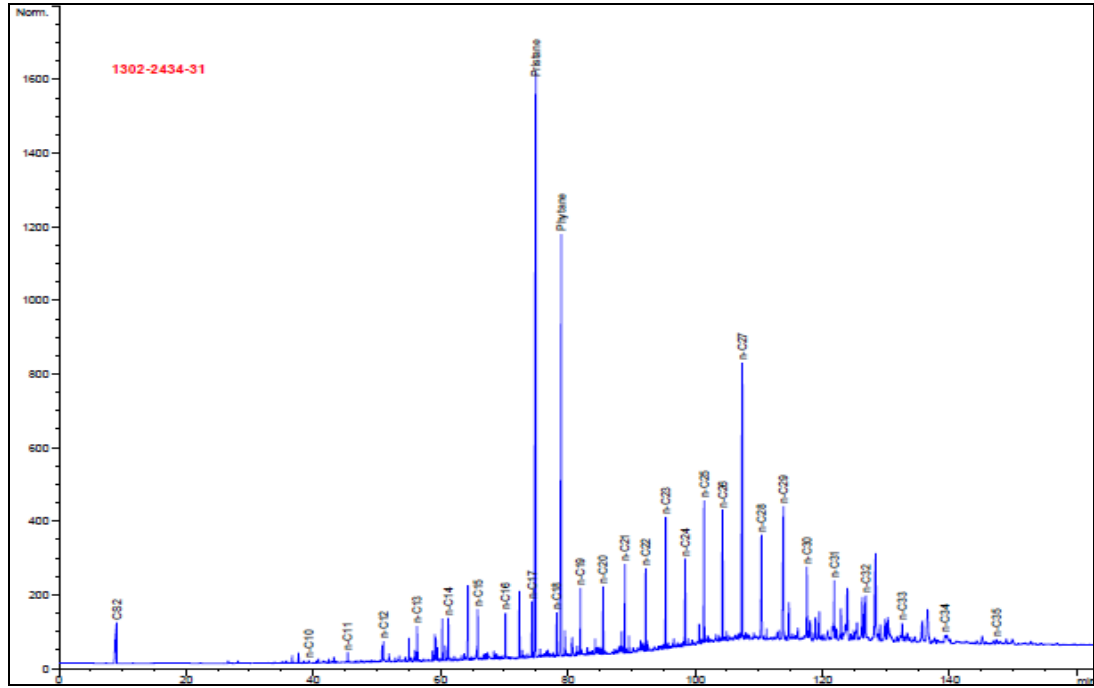
Çalışma alanında ölçülü kesit yapılan bölgelere ait seçilen 8 adet bitümlü şeyl örneğinin gaz kromatogramları (DT-25, DT-32, DT-57, DT-82, HD-22, HD-27, HD-38 ve HD-45 örneklerine ait) aşağıda verilmiştir (Şekiller 4.30-4.37).



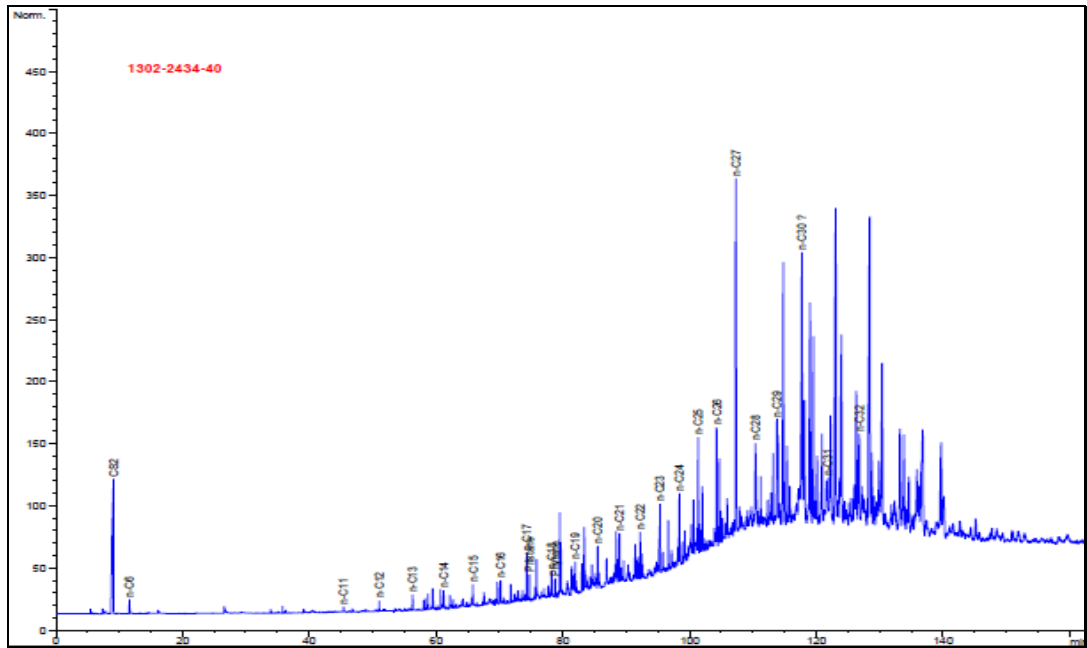
Şekil 4.30 Doruk Tepe-25'ye ait gaz kromatogramı



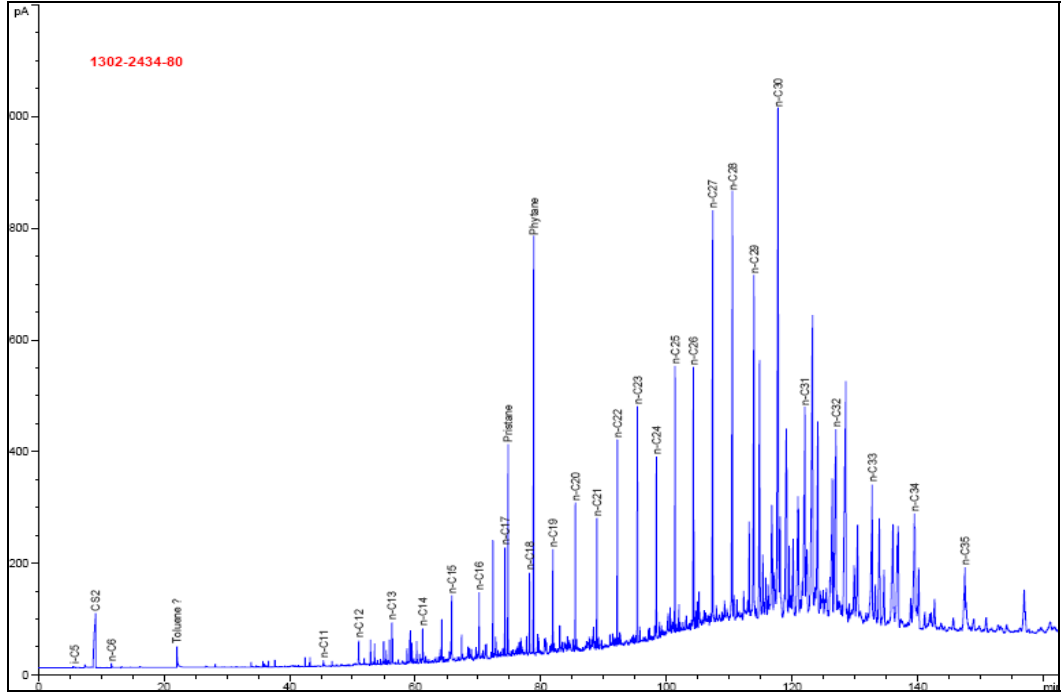
Şekil 4.31 Doruk Tepe-32'ye ait gaz kromatogramı



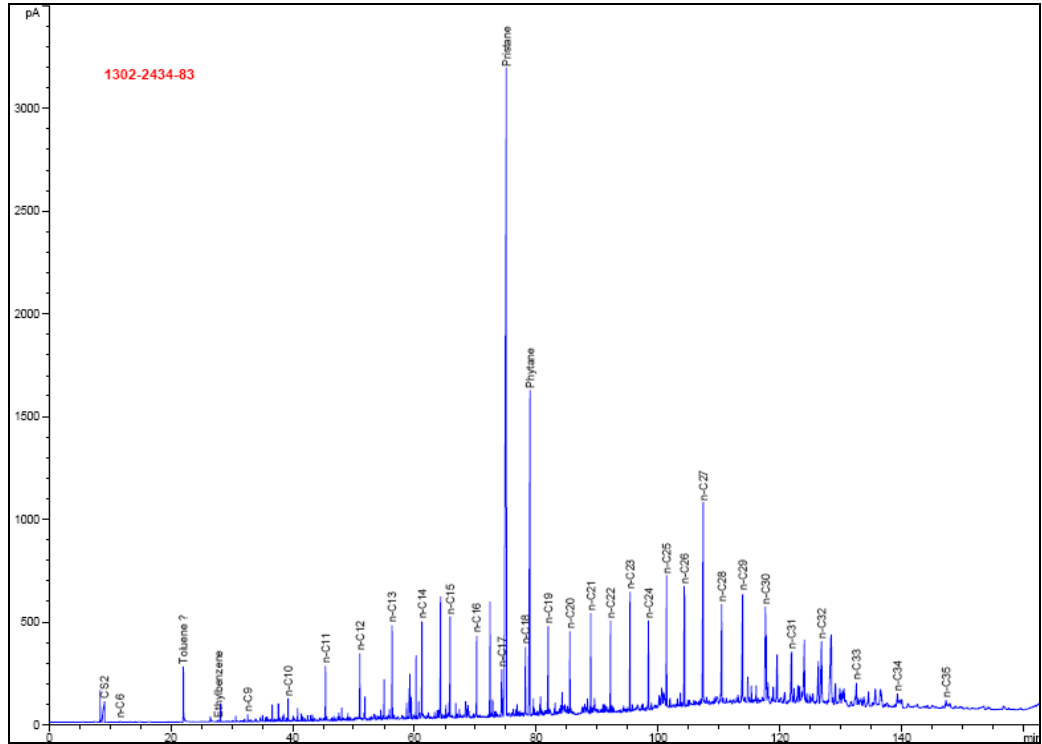
Şekil 4.32 Doruk Tepe-57'ye ait gaz kromatogramı



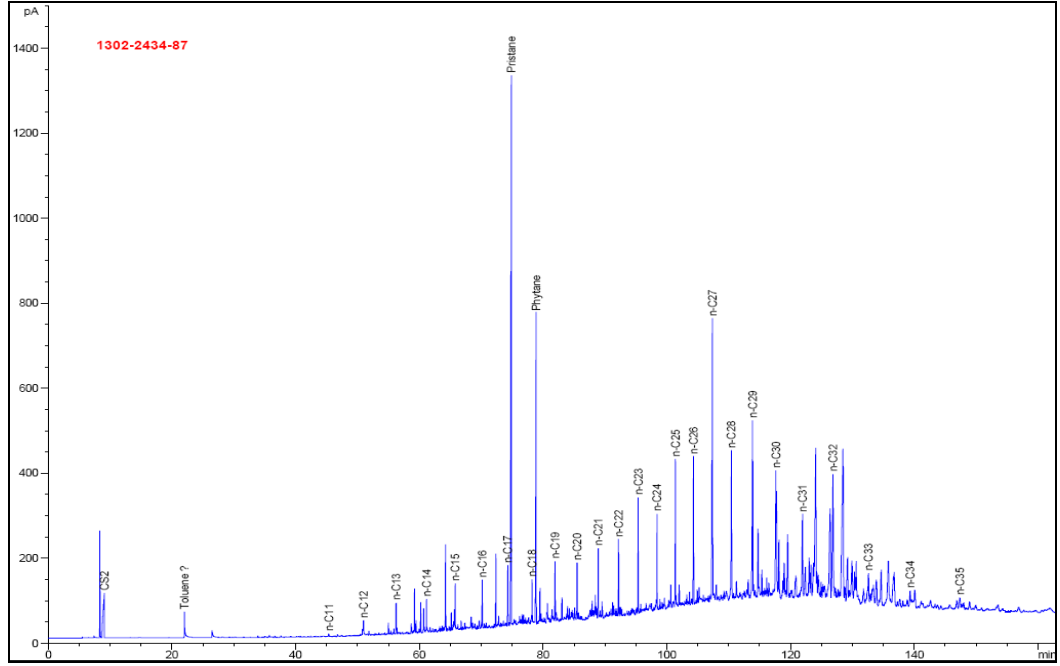
Şekil 4.33 Doruk Tepe-82'ye ait gaz kromatogramı



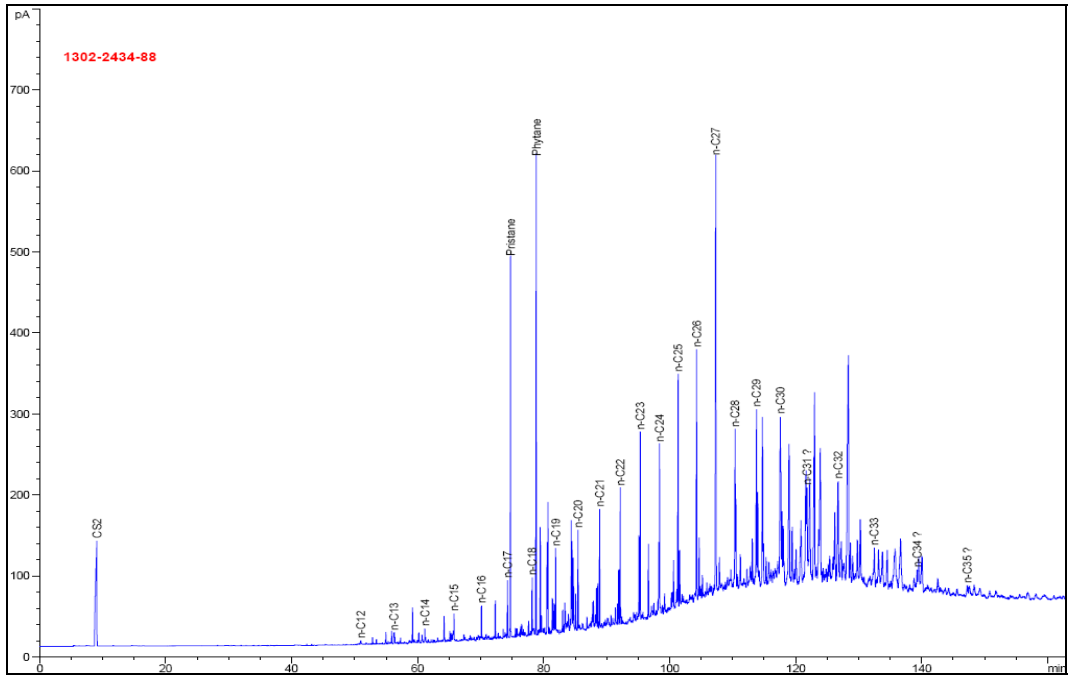
Şekil 4.34 Harmancık Dere-22'ye ait gaz kromatogramı



Şekil 4.35 Harmancık Dere-27'ye ait gaz kromatogramı



Şekil 4.36 Harmancık Dere-38'ye ait gaz kromatogramı



Şekil 4.37 Harmancık Dere-45'ye ait gaz kromatogramı

İzoprenoidler dallanmış hidrokarbonların çok ilginç ve çok kullanışlı grubudur. Gaz kromatogramlarında izoprenoidlerden gelen Pristan (Pr) $n-C_{17}$ ile ve Fitan $n-C_{18}$ ile çift pik verir. Pr/ $n-C_{17}$ ve Ph/ $n-C_{18}$ oranlarının her ikisinde, n-parafinlerin hakimiyetindeki artışa bağlı olarak olgunlaşma ile azalmaktadır. Her iki oran, n-parafinlerdeki kayıba bağlı olarak biyodegradasyon ile artmaktadır.

Çalışma alanından alınan bitümlü şeyl örneklerinin Ph/ $n-C_{18}$ ve Pr/ $n-C_{17}$ değerleri hesaplanarak bulunan değerler Ph/ $n-C_{18}$ -Pr/ $n-C_{17}$ diyagramında değerlendirilerek kaynak kayaların litolojisi, çökelme ortamları ve organik madde tipleri belirlenmiştir.

İncelenen örnekler Ph/ $n-C_{18}$ -Pr/ $n-C_{17}$ diyagramında yorumlandıklarında Tip I-Tip II, Tip-III ve Tip-II/Tip-III karışık kerojenleri içerdikleri ve farklı ısısal olgunlaşma seviyelerinde oldukları tespit edilmiştir (Çizelge 4.21; Şekil 4.38).

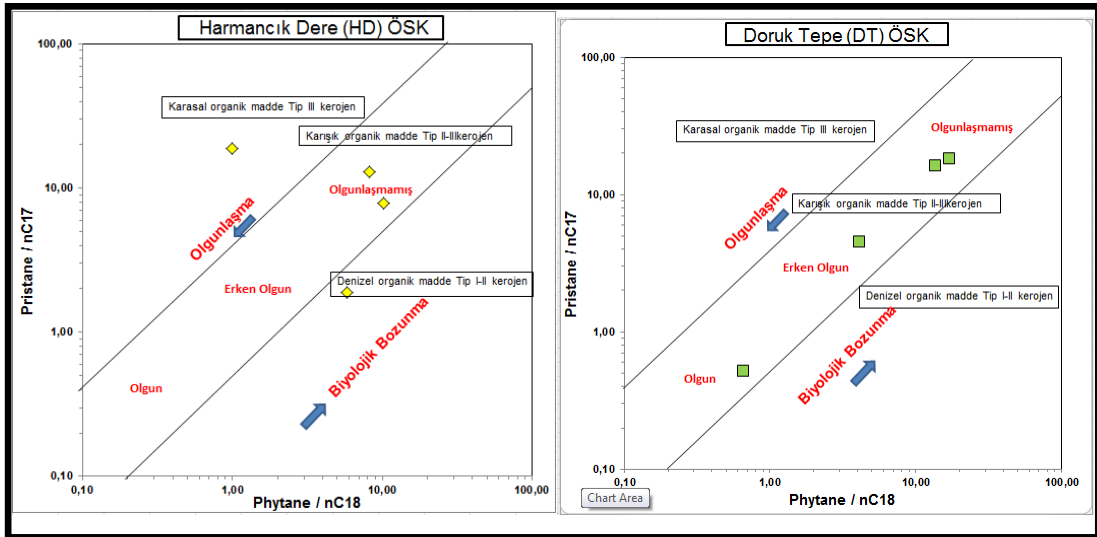
Harmancık Dere ÖSK'sına ait örneklerin gaz kromatogramından elde edilen Pr/ $n-C_{17}$ değerleri (1,89-18,95) arasında ve Ph/ $n-C_{18}$ değerleri ise (5,80-10,14) arasında değişirken, Doruk Tepe ÖSK'sına ait örneklerde ise Pr/ $n-C_{17}$ değerleri (0,52-18,05) arasında ve Ph/ $n-C_{18}$ değerleri ise (0,67- 17,01) arasında değişmektedir.

Bu değerler Şekil 4.39 ile verilen Pr/ $n-C_{17}$ -Ph/ $n-C_{18}$ diyagramında yorumlandıklarında incelenen örneklerin kaynak kayalarının karbonat litolojisinde olduğunu ve çökelme ortamlarının da bataklık ortamından açık deniz ortamına kadar değişen jeokimyasal koşullara karşılık geldiği görülmektedir.

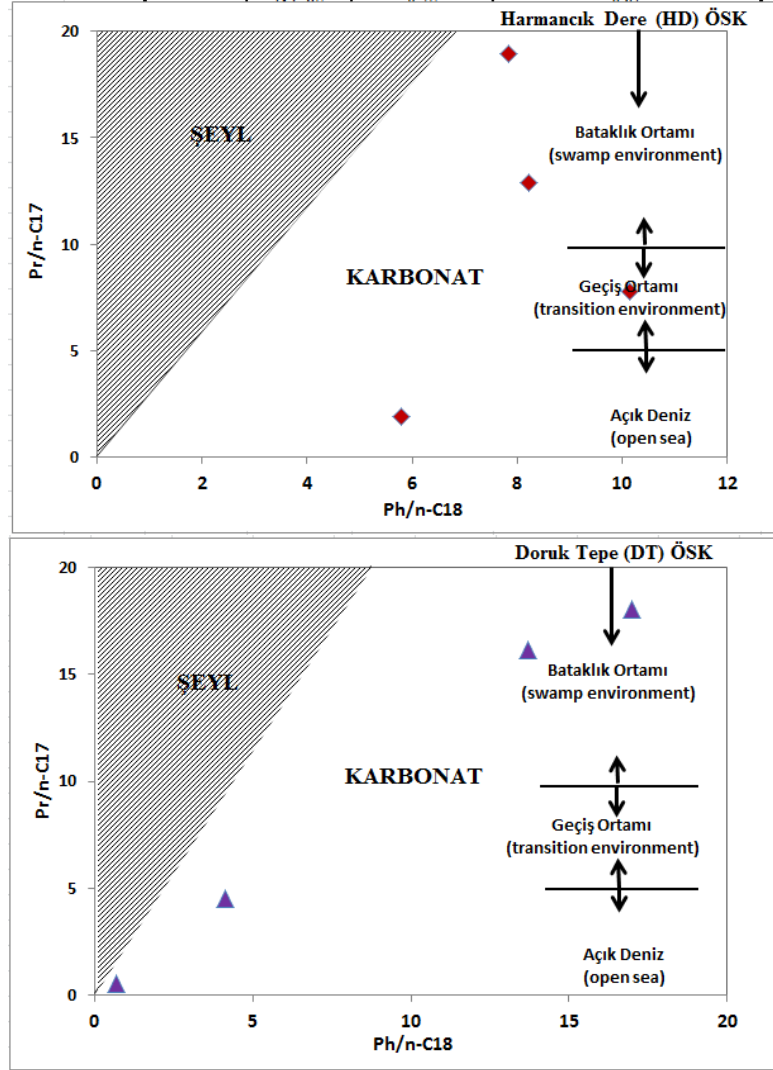
Çizelge 4.21 Bölgelere ait bitümlü kayaç örnekleri için hesaplanan Pr/nC17 ve Ph/nC18 parametreleri

BÖLGE	Örnek No	Pr/nC17	Ph/nC18
Harmancık Dere ÖSK	HD-22	1,89	5,80
	HD-27	18,95	7,84
	HD-38	12,89	8,22
	HD-45	7,79	10,14
Doruk Tepe ÖSK	DT-25	4,53	4,12
	DT-32	18,05	17,01
	DT-57	16,12	13,72
	DT-82	0,52	0,67

*: Özüt alınamadı



Şekil 4.38 Bölgelere ait örneklerin Ph/n-C₁₈-Pr/n-C₁₇ diyagramındaki konumları (Shanmunga 1985'ten değiştirilerek alınmıştır)



Şekil 4.39 Pr/n-C17-Ph/n-C18 diyagramı (Sarı ve Sonel 2004)

Gaz kromatogramlarında görülen en önemli iki izoprenoid pristan ve fitan olup, çok amaçlı olarak kullanılırlar. Fitan, pristan ve daha küçük izoprenoidler klorofil molekülü parçası olan fitolden türerler. Pristan ve fitanın muhtemel kaynağı Karasal bitkilerin baskın olduğu organik maddedeki klorofildir, Pr/Ph oranları Markic ve Sachsenhofer (1997) ve Bechtel vd.'ne (2003b) göre redoks koşullarındaki değişimleri yansıtmasıyla yorumlanabilmektedir.

Pr/Ph oranı organik maddenin depolanma ortamını hakkında bilgi verir. Düşük Pr/Ph oranı ($Pr/Ph < 1$) sedimantasyon sürecindeki anaoksik koşulları, 1'in üzerindeki değerler ise oksik koşulları göstermektedir (Peters ve Moldowan 1993).

Pristan (Pr)/fitan(Ph) oranları biyodegradasyon ve göç ile değişmediği için iyi bir korelasyon parametresidir. Pristan/fitan oranı birden büyük ($Pr/Ph > 1$) olduğu durumlarda ise genellikle çökelme ortamı oksik ve organik madde türü de karasal olarak yorumlanır. Oksik koşullarda genellikle işlevselleştirmenin baskın ürünü pristan, anoksik koşullardaki baskın ürün ise fitandır. Çünkü pristan dekarboksilasyonun bir ürününü temsil eder, Pr/Ph oranı turba bataklıkları gibi daha fazla oksidasyon olan ortamlarda yüksek, güçlü indirgen ortamlarda ise düşük olmaya meyillidir (Powel ve Mc Cardy 1970). Pr/Ph oranı aynı zamanda bir olgunluk parametresi olarak bilinir (Tissot ve Welte 1984).

Dağhacılar sahasında ölçülü stratigrafik kesit yapılan bölgelere ait seçilen 8 adet bitümlü şeyl örneğinin gaz kromatografi analizi yapılmıştır. Doruk Tepe ÖSK'sına ait 25,32,57,82 ve Harmancık Dere ÖSK'sına ait 22,27,38,45 nolu örneklerin Pr/Ph oranları hesaplanmıştır (Çizelge 4.22). Harmancık Dere ÖSK'sına ait örneklerden HD-22 ve HD-45'in Pr/Ph oranları 1'den küçük olup, çökelme ortamı anoksik şartları gösterirken, HD-27 ve HD-38 nolu örneklerin Pr/Ph oranları 1'den büyük olup, çökelme ortamı oksik şartları gösterir.

Doruk Tepe ÖSK'sına ait örneklerden Doruk Tepe-25,32 nolu örneklerin Pr/Ph oranları 1'den küçük olup, çökelme ortamı anoksik, Doruk Tepe-57 ve 82 nolu örneklerin Pr/Ph oranları 1'den büyük olup, çökelme ortamı oksiktir. Ancak bilimsel çalışmalarda tek bir sonuca göre kesin yorum yapmak yerine birden fazla verinin işaret ettiği sonuçlar genellikle doğru olarak kabul edilir. Bu nedenle aynı havzaya ait yapılan çok sayıda farklı çalışmalara göre ortam değerlendirmesi daha sağlıklı olarak yapılacaktır.

Çizelge 4.22 Bölgelere ait bitümlü şeyl örnekleri için hesaplanan gaz kromatografi parametreleri

BÖLGE	Örnek No	Pr/Ph	Çökelme Ortamının Redoks Koşulları
Harmacık Dere ÖSK	HD-22	0,43	Anoksik
	HD-27	3,04	Oksik
	HD-38	2,16	Oksik
	HD-45	0,73	Anoksik
Doruk Tepe ÖSK	DT-25	0,68	Anoksik
	DT-32	0,97	Anoksik
	DT-57	1,59	Oksik
	DT-82	1,26	Oksik

C₂₅-C₃₄ aralığındaki tek karbon numaralı n-alkanların çift karbon numaralı n-alkanlara oranının miktarı Karbon Tercih İndeksi (CPI) olarak tanımlanmıştır. CPI değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.

$$CPI = \left[\frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right] / 2 \quad (\text{Bray ve Evens 1961}).$$

CPI, kaynak kaya depolanma ortamı, olgunluk ve organik madde tipi hakkında bilgi vermektedir. CPI < 1 çift karbon numaralı n-alkanların, CPI > 1 ise tek karbon numaralı n-alkanların gaz kromatogramlarında hakim olduklarını gösterir. Karbon Tercih İndeksi 1.0'den büyük ise düzenli eşit sayılı alkanlardan ziyade daha çok tek sayılı hidrokarbonları işaret eder. Olgun bir petrolün CPI değeri 1 civarındayken bu değer erken olgun petrolerde 1'den küçüktür. Ayrıca 1'den küçük değerler karbonat

kayalardan türeyen petrollerde sıkça rastlanır. CPI değeri organik maddenin türüne göre değişiklik gösterir. Denizel organizmaların CPI değerleri 1.1 ile 1.2 arasındadır (Çizelge 4.23).

Çizelge 4.23 Karasal bitkiler ve denizel organizmalarda CPI'nın değerlendirmesi (Bray ve Evens 1961)

Kıtasal Bitkiler	CPI	Denizel/Gölsel Organizmalar	CPI
Karasal Bitkilerde	4-7	Sponges	1.2
Kıyı açığı Sedimentlerde	2.5-5.5	Coral	1.1
		Plankton	1.1
		Derin Deniz Sedimentleri	1.0

Hatıladağ sahasında ölçülü kesit yapılan bölgelere ait seçilen örneklerden: Doruk Tepe-25,32,57,82; Harmancık Dere-22,27,38,45 nolu örneklerin CPI (25-33) oranları hesaplanmıştır (Çizelge 4.24). Harmancık Dere ÖSK'sına ait örneklerden HD-22 (0.80)'nin CPI oranı 1'den küçük olup, kromatogramda çift karbon numaralı n-alkanların hakim olduklarını, HD-22 (0.80) örneğinin erken olgun olduğunu ve ayrıca kaynak kaya litolojisinde karbonat kaya olduğuna işaret eder. HD-27 (1.20), HD-38 (1.14) ve HD-45 (1,16)'in CPI oranları 1'den büyük olup, incelenen örneklerde düzenli eşit sayılı alkanlardan ziyade daha çok tek sayılı hidrokarbonları işaret eder. 1.20, 1.14 ve 1,16'lık CPI değerleri ayrıca incelenen örneklerin erken olgun olduklarını da göstermektedir. Bu örneklerin aynı zamanda denizel organik maddeden türemiş petrole işaret ettiği de söylenebilir.

Doruk Tepe-25,32,57,82 nolu örneklerinden CPI(25-33) DT-25, DT-32 ve DT-57 nolu örneklerin oranları 1'den büyük olup sırasıyla 1.16, 1.87 ve 1.62'dir. Bu durum incelenen örneklerde düzenli eşit sayılı alkanlardan ziyade daha çok tek sayılı hidrokarbonları işaret eder. 1.87 ve 1.62'lik CPI değerleri incelenen Doruk Tepe-32 ve 57 nolu örneklerinin erken olgun olduklarını işaret etmektedir. Bu örneklerin aynı zamanda denizel olmayan kaynak kayadan, karasal organik maddeden türemiş petrole işaret ettiği söylenebilir. 1,16'lık CPI değeri ile DT-25 nolu örneğin denizel organik

maddeden türediği söylenebilir. Doruk Tepe ÖSK'sına ait örneklerden DT-82 (0.79)'nin CPI oranı ise 1'den küçük olup, kromatogramda çift karbon numaralı n-alkanların hakim olduklarını, DT-82 (0.79) örneğinin erken olgun olduğunu ve ayrıca kaynak kaya litolojisinde karbonat kaya olduğuna işaret eder.

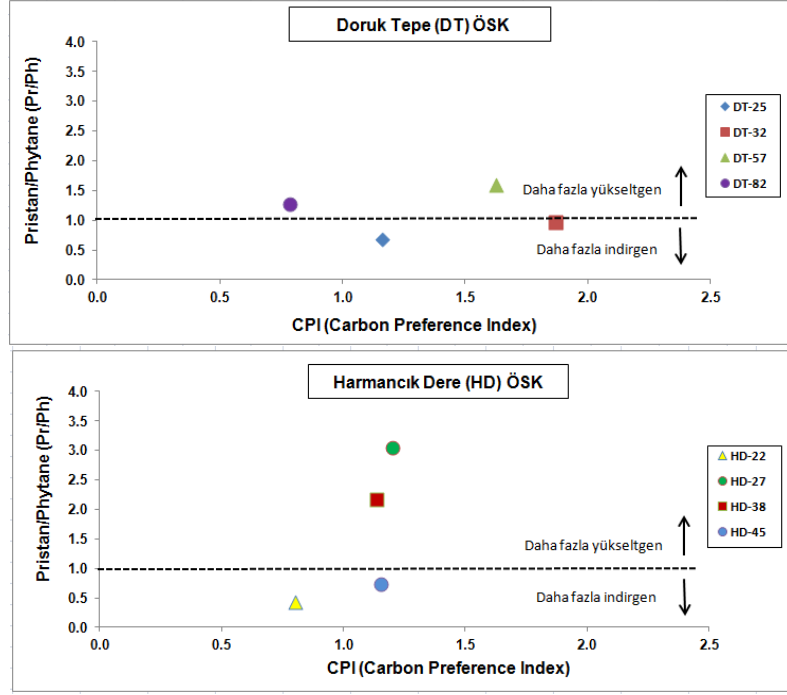
Çizelge 4.24 Bölgelere ait bitümlü şeyl örnekleri için hesaplanan CPI (25-34) parametreleri

BÖLGE	Örnek No	CPI (25-34)
Harmancık Dere ÖSK	HD-22	0.80
	HD-27	1.20
	HD-38	1.14
	HD-45	1.16
Doruk Tepe ÖSK	DT-25	1.16
	DT-32	1.87
	DT-57	1.62
	DT-82	0.79

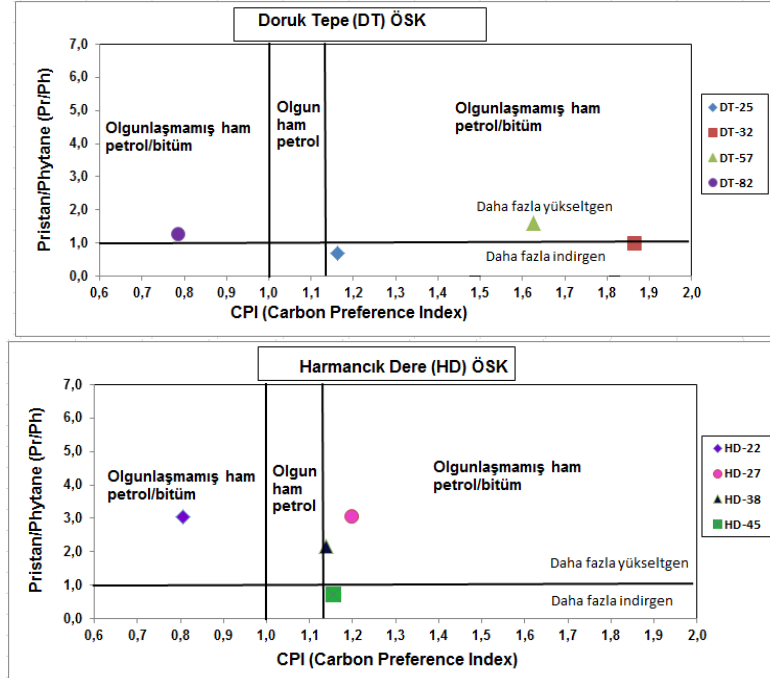
*: Özüt alınamadı

Pr/Ph - CPI grafiğine göre; Doruk Tepe ÖSK'sının taban seviyelerine ait örneklerden DT-25 ve DT-32 nolu örneklerin indirgen ortamda depolandığı, kesitin tavanına doğru ise su kolunun gittikçe oksijenlendiği, Harmancık Dere ÖSK'sına ait örneklerden HD-22 nolu örnek indirgen bir su kolunda depolanırken kesitin tavanına doğru su kolunun gittikçe oksijenlendiği ve HD-27, HD-38 nolu örneklerin depolandığını, kesitin en üstüne doğru da su kolunun tekrar oksijensizleştiği ve HD-45 nolu örneğin yine indirgen su kolunu şartlarında depolandığını görmekteyiz (Şekil 4.40).

Yine CPI-Pr/Ph grafiğine göre, Doruk Tepe ve Harmancık Dere ÖSK'sına ait örneklerin olgunlaşmamış oldukları görülmektedir (Şekil 4.41).



Şekil 4.40 Doruk Tepe ve Harmancık Dere örneklerinin CPI-Pr/Ph grafiğindeki konumları (Akinlua ve Smith 2009)

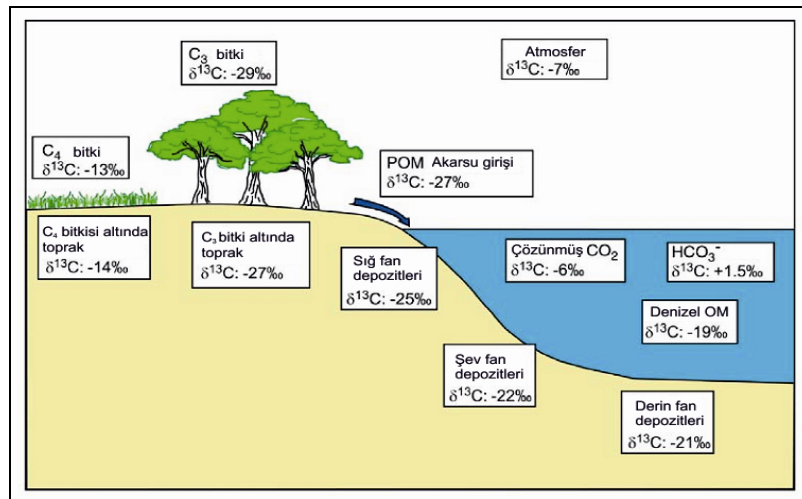


Şekil 4.41 Doruk Tepe ve Harmancık Dere örneklerinin CPI-Pr/Ph grafiğindeki konumları (Akinlua vd. 2007)

4.6.8 Kararlı karbon izotopu ($\delta^{13}\text{C}$)

İzotoplar, nötron sayılarının farklılığına bağlı kütledeki küçük değişiklikler sebebiyle çok az farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip, kimyasal elementin bir, iki veya daha fazla türleridir. İzotoplar duraylı (radyoaktif olmayan) veya duraysız (radyoaktif) olabilir. Duraylı izotoplara sahip beş element çamurtaşlarını incelemek ve yorumlamak için geniş çapta kullanılmaktadır. Bunlar C, O, H, S ve N'dur.

Duraylı karbon izotop analizi güncel ortamlarda organik maddenin kaynağını belirlemek için en çok kullanılan tekniklerden bir tanesidir. Genellikle nehir ağzı, denizel ve gölsel koşullardaki sedimanlarda organik maddenin fitoplankton ve karasal bağıl oranını belirlemekte kullanılmıştır. Bunun dışında biyologlar, jeologlar ve jeokimyacılar çeşitli konularda duraylı karbon izotop analiz tekniğinden yararlanmaktadır (Sackett 1964; Maynard 1981; DeLaune 1986; Pratt ve Threlked 1984; Fontugne ve Calvert 1992; Tyson 1995). Karbon biyosferdeki majör elementlerden birini oluştururken aynı zamanda atmosfer, litosfer ve hidrosferde de bulunmaktadır (Şekil 4.42). Çamurtaşlarında organik maddenin ve karbonat minerallerinin ana bileşiklerinden birini oluşturmaktadır. Karbon ^{12}C ve ^{13}C olmak üzere iki duraylı form ve ^{14}C duraysız form izotop şeklinde bulunmaktadır.



Şekil 4.42 Kıtasal kenar ortamında farklı bölgelerdeki duraylı karbon izotopu verileri (Rullkötter 2006)

^{12}C ve ^{13}C karbonun iki duraylı izotopu çamurtaşlarında karbon kaynağını ayırt etmek amacıyla sıkça kullanılmaktadır (Çizelge 4.25). Karbon izotopunun fraksiyonasyonu (farklılaşma, kısımlara ayrılma) atmosferle dengede olan karbondan (^{13}C 'ca zengin) biyojenik kökene (^{13}C 'ca tüketilmiş) sahip karbonu ayırt eder. Fotosentez süresince daha ağır olan ^{13}C 'dan daha çok hafif ^{12}C 'u kullanmaktadır. Bunun sonucunda da biyojenik materyalin $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ oranı atmosferik CO_2 'inkinden daha düşük bir oranına sahip olacaktır (Tyson 1995).

Çizelge 4.25 Çeşitli rezervuarlardaki $\delta^{13}\text{C}$ değerleri (Degens 1989)

Rezervuar/Materyal	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Atmosferik CO_2	-6'den -10
Tatlı su H_2CO_3	-4'den -14
Kerojen	-22 -27 arası
Denizel karbonatlar (inorganik)	+2 +7 arası
Denizel karbonatlar (biyojenik)	-4 +3,5 arası
Tatlı su karbonatları	-2 -12,5 arası
Metan (Mesozoyik)	-32 -54 arası
Metan (Kuaterner)	-56 -82 arası

$\delta^{13}\text{C}$ değeri, binde (‰) şeklinde ifade edilip, aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır;

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left\{ \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{örnek}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{standart}}} \right] - 1 \right\} \times 100$$

Standart olarak kullanılan uluslararası bazda PDB (Pee Dee Belemnite) standardıdır. $\delta^{13}\text{C}$ değeri ^{12}C 'ye bağlı ^{13}C tüketilmesini ifade etmektedir. Standart olarak PDB standardı yaklaşık olarak denizel karbonatlarının değerine yakın olan 0 ‰ $\delta^{13}\text{C}$ değerine sahiptir. -1 ‰ değerli $\delta^{13}\text{C}$, örneğin PDB standardına oranla 1 ‰ daha az ağır ^{13}C izotopa sahip ve böylece daha hafif olduğunu işaret eder. Pozitif $\delta^{13}\text{C}$ değerleri ise örnekte PDB standardından daha yüksek ^{13}C içerdiğini işaret edip izotopik olarak daha ağır olduğunu gösterir.

Çeşitli araştırmacılar karbon materyalini farklı $\delta^{13}\text{C}$ değer aralıklarına göre ayırmışlar (Çizelge 4.26, 4.27; Şekil 4.43, 4.44). Duraylı karbon izotopları değişken

biyojeokimyasal sistemlerdeki hem yaşı hem de genç organik maddelerin incelenmesinde kullanılır. Bu anlamda bu data değişimi sayesinde karbonun kökeni hakkında yorum yapılabilir. Tyson'a (1995) göre genç ve yaşı sedimanlar arasında değişim olduğu görülmektedir (Çizelge 4.26).

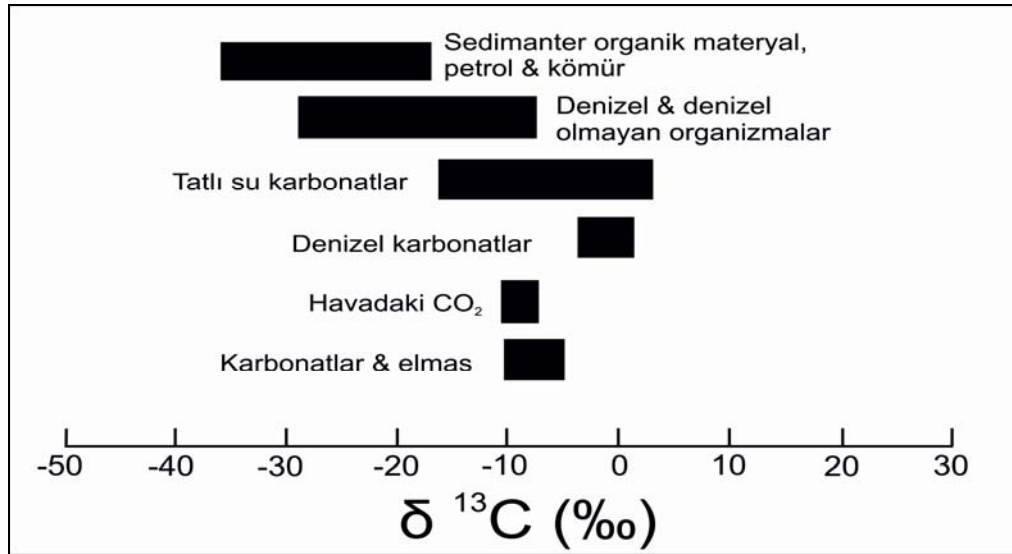
Çizelge 4.26 Organik madde, sediman ve kerojenler için tipik $\delta^{13}C$ aralıkları (Prasolov 1990; Tyson 1995)

Kategori	Toplam aralık (‰)	Modal aralık (‰)
Karasal C4 bitkiler	-6'den -23	-10'den -14
Karasal C3 bitkiler	-23'den -35	-23'den -31
Karasal CAM bitkiler	-11'den -33	
Bataklık bitkileri	-11'den -27	
Mangrovlar	-21'den -28	
Deniz yosunu	-3'den -24	-6'den -13
Bentik mikroalg	-11'den -24	-11'den -20
Denizel plankton	-13'den -31	
• Düşükten orta enleme		-18'den -24
• Yüksek enlemler (Antarktik)		-25'den -31
Siyanobakteri (tatlı su ve denizel)	-3'den -31	-10'dan -22
Siyanobakteri olmayan tatlı su bakterileri	-22'den -47	
Genç flüviyal sedimanlar	-20'den -29	
Genç gölsel sedimanlar	-15'den -30	
Genç denizel sedimanlar	-14'den -35	
• Deniz yosunu çim sedimanları		-14'den -19
• Düşük boşalma/dış şelf sedimanları		-19'den -23
• Genç disoksik-anoksik fasiyesler		-20'den -23
• Yüksek boşalma/iç şelf sedimanları		-23'den -27
• Antarktik-Güney Atlantik ve Güney Hindistan Okyanusu sedimanları		-27'den -35
Yaşı sedimanlar		
• Tip I tatlı su kerojenleri	-16'den -31	
• Tip I denizel kerojenler (Neojen öncesi)	-27'den -34	
• Tip II (Neojen-Genç) kerojenler	-20'den -24	
• Tip II (Neojen öncesi) kerojenler	-24'den -34	
• Tip III kerojenler (Paleozoyik-Mesozoyik)	-22'den -29	-22'den -26

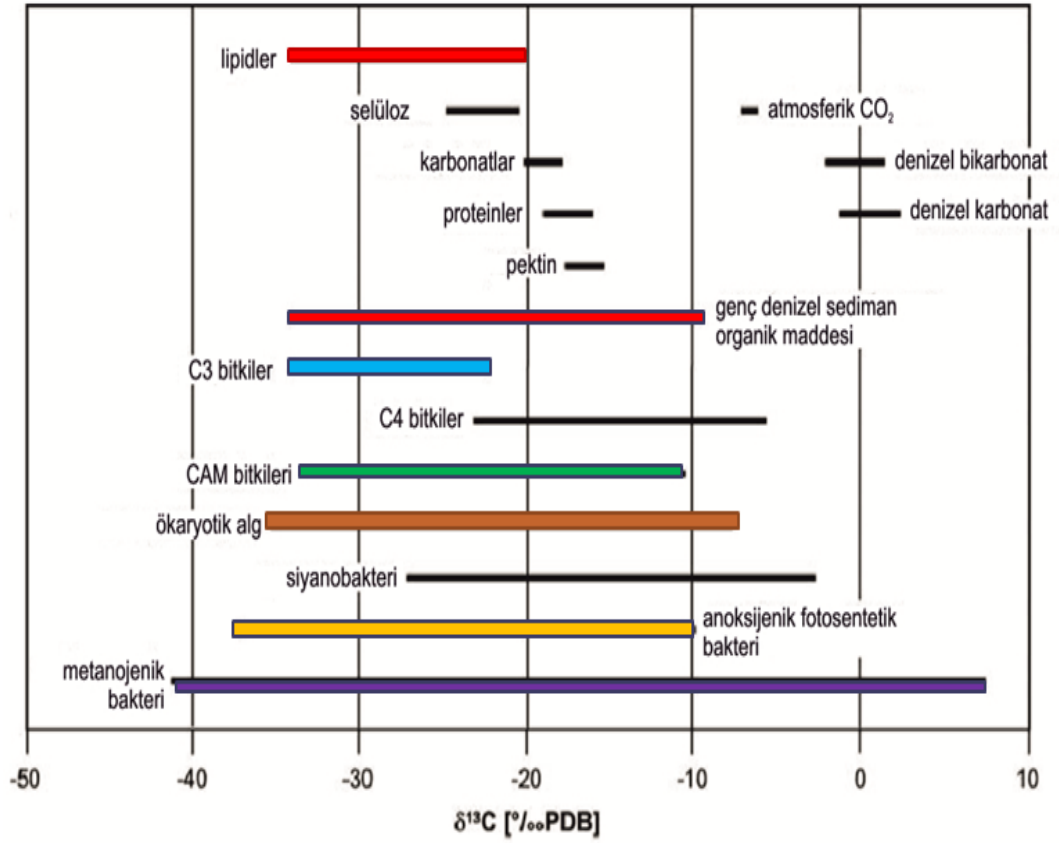
Çizelge 4.27 Çeşitli organik bileşiklerdeki tipik $\delta^{13}\text{C}$ aralıkları

Bileşik	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
Karbonatlar	-0,1
CO ₂ birikimleri	-8,7
Kerojen	-25,0
Bitümlerdeki organik madde	-27,0
Ham petrol	-29,7
Propan	-27,0
Etan	-31,3
Metan	-42,6
Metan (biyokimyasal)	-75,0

Çoğu kerojenin $\delta^{13}\text{C}$ değeri -25‰ ve -26 ‰'ya yakın değerler sunmaktadır (Degens 1969; Prasolov 1990). Prekambriyen kerojenler daha negatif değerler gösterirken daha genç denizel örnekler daha pozitif sonuçlar vermektedir.

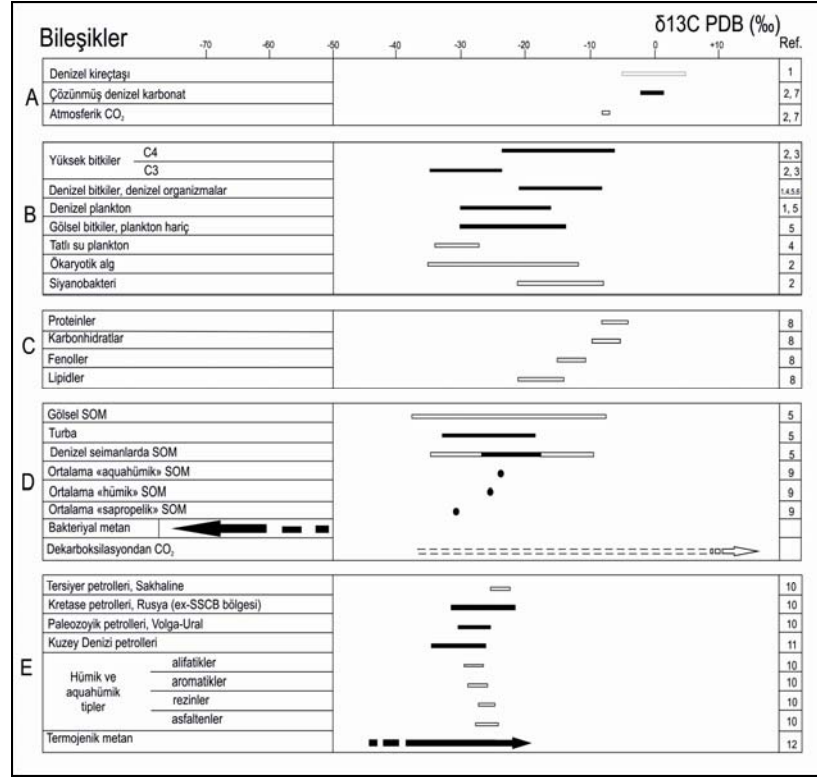


Şekil 4.43 Çeşitli materyallerdeki $\delta^{13}\text{C}$ (‰) aralıkları (Hoefs 1997). C izotopları karbonat mineralleri ve organik madde için biyolojik etkilerini belirlemeye yardımcı olur.



Şekil 4.44 Anorganik bileşiklerin, organik bileşiklerin, denizel ve karasal organizmaların karbon izotop kompozisyonlarının karşılaştırmaları (Schidlowski vd. 1983; Degens 1989).

Bitkilerin karbon izotop kompozisyon sonuçları fotosentez sürecindeki hem CO_2 kaynağı hem de izlediği metabolik yollara bağlı olarak değişmektedir. Bu sebeple bu şekilde bir yüksek karasal bitkiler ana sınıflaması $\delta^{13}\text{C}$ -20 ile -35 ‰ arasında değişirken, diğer karasal bitkilerin $\delta^{13}\text{C}$ değerleri -10 ile -20 ‰ arasında değişmektedir. Sucul bitkiler de aynı aralıkta yer almaktadır (-10 ile -35 ‰ arası), fakat gölsel bitkilerin ortalaması denizel bitkilerin ortalamasına oranla daha düşük $\delta^{13}\text{C}$ olması gibi çeşitli farklar olabilmektedir. Bu durum muhtemelen CO_2 kaynağının tatlı sularda izotopik olarak daha hafif olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.45 Karbonat, organizmalar, kerojen ve petrol ürünlerinin izotopik karbon kompozisyonu (Bordenave, 1993); (1) Fuex 1977; (2) Schidlowski vd. 1983; (3) Hillaire-Marcel 1986; (4) Stahl 1977; (5) Deines 1980; (6) Sackett 1989; (7) Weizer 1983; (8) Galimov 1980; (9) Galimov 1986; (10) Galimov 1973; (11) Bailey vd. 1990; (12) Schoell 1988.

- A. CO₂ ve karbonatlar: inorganik karbon
- B. Canlı organik madde. C₄ ve C₃ fotosentezin ana metabolik yollarıdır. Tuzlu bataklık bitkileri ve tropikal çimler C₄ bitkilere örnektir (Stahl 1977). Denizel planktonların δ¹³C organizmanın yaşadığı deniz suyu sıcaklığı işaret eder
- C. Biyolojik sistemdeki kimyasal bileşikler.
- D. Kerojenler ve diyajenetik organik ürünler
- E. Petrol, fraksiyonları ve termojenik metan örnekleri.

Çalışma alanından alınan 7 adet bitümlü şeyl örneği üzerinde yapılan karbon izotop analizine göre örneklerimizin δ¹³C (Doymuş Hidrokarbon) izotop değerleri -36,72 ile -30,69 arasında ve δ¹³C (Aromatik Hidrokarbon) izotop değerleri de -33,89 ile -30,71 ‰ arasında değerler sunmaktadır (Çizelge 4.28).

Karbon izotop değerlerinin sonuçlarına ve çeşitli araştırmacıların belirlemiş olduğu aralıklara göre örneklerimizin değerleri: Hoefs'e (1997) göre sedimanter organik

materyal, petrol ve kömür; Bordenave'a (1993) göre tatlı su plankton, ökaryotik alg, gölsel sedimanter organik madde (SOM) aralıklarını; Degens'e (1989) göre genç denizel sediman organik maddesi, lipidler, C₃ bitkiler, CAM bitkileri, ökaryotik alg, anoksijenik/fotosentetik bakteri, metanojenik bakteri aralıklarını işaret etmektedir. Çeşitli araştırmacıların parametreleri neticesinde incelenen örneklerimizin farklı $\delta^{13}\text{C}$ aralıklarını işaret ettiği belirlenmiştir. Burada $\delta^{13}\text{C}$ tek başına net yada kesin bir organik madde köken yorumu yapılmasını güçleştirmektedir. Bu nedenle piroliz analizi sonucunda belirlenen organik madde tipimiz olan Tip I ve TipII/TipIII kerojen tipi göz önüne alınarak yorumlama yapılabilir. Bunun sonucunda da $\delta^{13}\text{C}$ aralıkları açısından bakıldığında denizel/gölsel organik madde, ökaryotik alg, denizel sedimanter materyal, C₃ bitkiler şeklinde izotop sonuçları sınırlandırılabilir.

Çizelge 4.28 İnceleme alanına ait örneklerin $\delta^{13}\text{C}$ değerleri ve kerojen tipleri

BÖLGE	Örnek No	Kerojen Tipi (HI değerlerine göre)	$\delta^{13}\text{C}$		
			SAT (Doymuş Hidrokarbon)	ARO (Aromatik Hidrokarbon)	CV
Harmancık Dere ÖSK	HD-27	Tip I	-34.29	#	-
	HD-38	Tip I	-36.72	-33.73	5,27
	HD-45	Tip II/III	-30.69	-31.97	-5,90
Doruk Tepe ÖSK	DT-25	Tip I	-36,47	-31,45	9,75
	DT-32	Tip I	-34,54	-32,09	3,46
	DT-57	Tip I	-33,95	-33,89	-2,01
	DT-82	Tip II	-33,11	-30,71	2,99

: Özüt alınamadı/Ölçüm yapılamadı

Petrollerin türediği organik maddenin tipini (denizel/karasal) belirlemek amacıyla Sofer (1984) tarafından önerilen CV (Canonical Variable) olarak adlandırılan istatistiksel bir parametre kullanılır. Denklem ile hesaplanan CV değeri 0,47'den büyükse karasal organik maddeyi, küçükse denizel organik maddeyi gösterir.

$$\text{CV (Canonical Variable)} = - 2.5 * \delta^{13}\text{C}_{\text{doymuş}} + 2.22 * \delta^{13}\text{C}_{\text{aromatik}} - 11.65$$

GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazında 6 adet örnek için yapılan analiz sonucunda elde edilen değerlere göre hesaplanan CV değerlerine göre, DT-57, HD-45 nolu örneklerin CV değeri 0,47'den küçük olduğundan bu örnekler denizel organik maddeye işaret ederken, DT-25, DT-32, DT-82, HD-38 nolu 4 adet örneğin CV değeri ise 0,47'den büyük olduğundan bu örnekler karasal organik maddeyi işaret etmektedir (Çizelge 4.28).

HD-27 nolu örneğin aromatik hidrokarbon değeri dedeksiyon limiti altında olduğundan, dolayısıyla CV değerleri de hesaplanamamıştır.

4.6.9 Gaz kromatografi kütle spektrometre analizleri (GC/MS)

Doymuş ve aromatiklerin GC-MS analizleri, petrol ve kaya ekstraktlarının alterasyon derecesi, ısısal olgunluk seviyesi ve organik fasiyeslerde dahil jeokimyasal özelliklerinin değerlendirilmesinde kullanılmaktadır.

Petrollerin GC/MS analizleri sonucunda, petrol içindeki kompleks moleküllerin parçalanarak iyonlaşması sonucunda elde edilen iyon fragmentogramları, jeokimyasal korelasyonlar, kaynak kaya çökelme ortamı, litolojisi ve olgunluğu hakkında önemli ipuçları sağlamaktadır. Biyolojik belirteçler GC ve GC-MS yoluyla analiz edilirler. Jeokimyasal fosiller veya “biyomarker” olarak da adlandırılan bu moleküller, denizel organik madde (fitoplankton, zooplankton bakterisi) ve karasal organik maddede (sporlar, polen ve mumsu malzeme) bulunan moleküllerdir. Bu bileşikler daha önce yaşayan organizmalardan kaynaklanan kimyasal fosillerdir. Biyomarkırlar karbon, hidrojen ve diğer elementlerden oluşan kompleks organik bileşikler olup kaynak kayalarda bulunurlar. Onlar ısısal olgunlaşma, biyolojik bozunma ve göç gibi alterasyonlara karşı dirençlidirler ve orijinal kimyasal yapılarını korurlar. Bu nedenle biyomarkırlar paleo-ortam, kaynak ve depolanma belirteci olarak kullanılırlar.

Çoğu biyomarkırlar petrol-petrol ilişkileri, petrol kaynak kaya korelasyonları ve kaynak kaya depolanma ortamının belirlenebilmesi için de kullanılır. Bazı biyomarkırların oranı ısısal olgunluk göstergesi olarak yaygın şekilde kullanılırlar. En çok kullanılan iki oran, %22S Hopanlardaki C₂₂ atomlarını içerenler ve %20S Steranlardaki C₂₀ atomlarıdır.

Hopanlar sedimanter organik maddede her zaman bulunan parçalardır. Onlar bozunmuş bir bakterihopan C₃₅'den türemişlerdir (Ourisson vd. 1979). C₃₀ un fazla olması, C₃₁ in üzerindeki hopanların bolluğunun azalıyor olması bataklıkta bakterilerin varlığını (Ourisson vd. 1979) ve oksik-tip paleoortamla ilişkili bir dağılımı (Philp ve Mansuy 1997) gösterir. Hopan/Steran oranını kullanarak, bakteri (hopanlar) vs. alg (C₂₇ ve C₂₈ steranlar) varlığı ve yüksek bitki varlığı (C₂₉ steranlar) tahmin edilebilir.

Sedimanlardaki lipid biyomarkırların araştırılması, n-alkanlar ve n-yağ asitlerinin analizlerinden denizel ve karasal organik maddenin dağılımının tanımlanmasını sağlamaktadır (Silliman vd. 1996; Wilkes vd. 1999; Brincat vd. 2000; Fuhrmann vd. 2003). Genellikle karasal bitkilerin n-alkanları C₂₅-C₃₅ karbon numaraları aralığında baskınlık göstermesiyle karakterize edilir (Castillo vd. 1967; Rieley vd. 1991; Collister vd. 1994; Chikaraishi ve Naraoka 2003), denizel bitkiler ise C₂₃ ve C₂₅ n-alkanlarca baskınlığıyla karakterize edilir (Baas vd. 2000; Ficken vd. 2000). Kısa zincirli n-alkanlar (C₁₅, C₁₇ ve C₁₉) alg ve siyanobakteri ile ilişkilidir (Han vd. 1968; Gelpi vd. 1970).

Yüksek kara bitkilerinden gelen yağ asitleri C₂₂ ve C₃₂ aralığında C₂₄ veya C₂₆ maximum bir dağılım gösterirken C₁₂ ve C₂₀ aralığında alg ve bakterilerden gelen C₁₆ maximum bir pik verir (Simoneit 1978; Xie vd. 2003). Karasal organik maddede tek karbon atomlu alkanlar çift karbon atomlu alkanlara göre daha fazladır ve olgunlaşma ile bu değerler eşitlenir (Tissot vd. 1977).

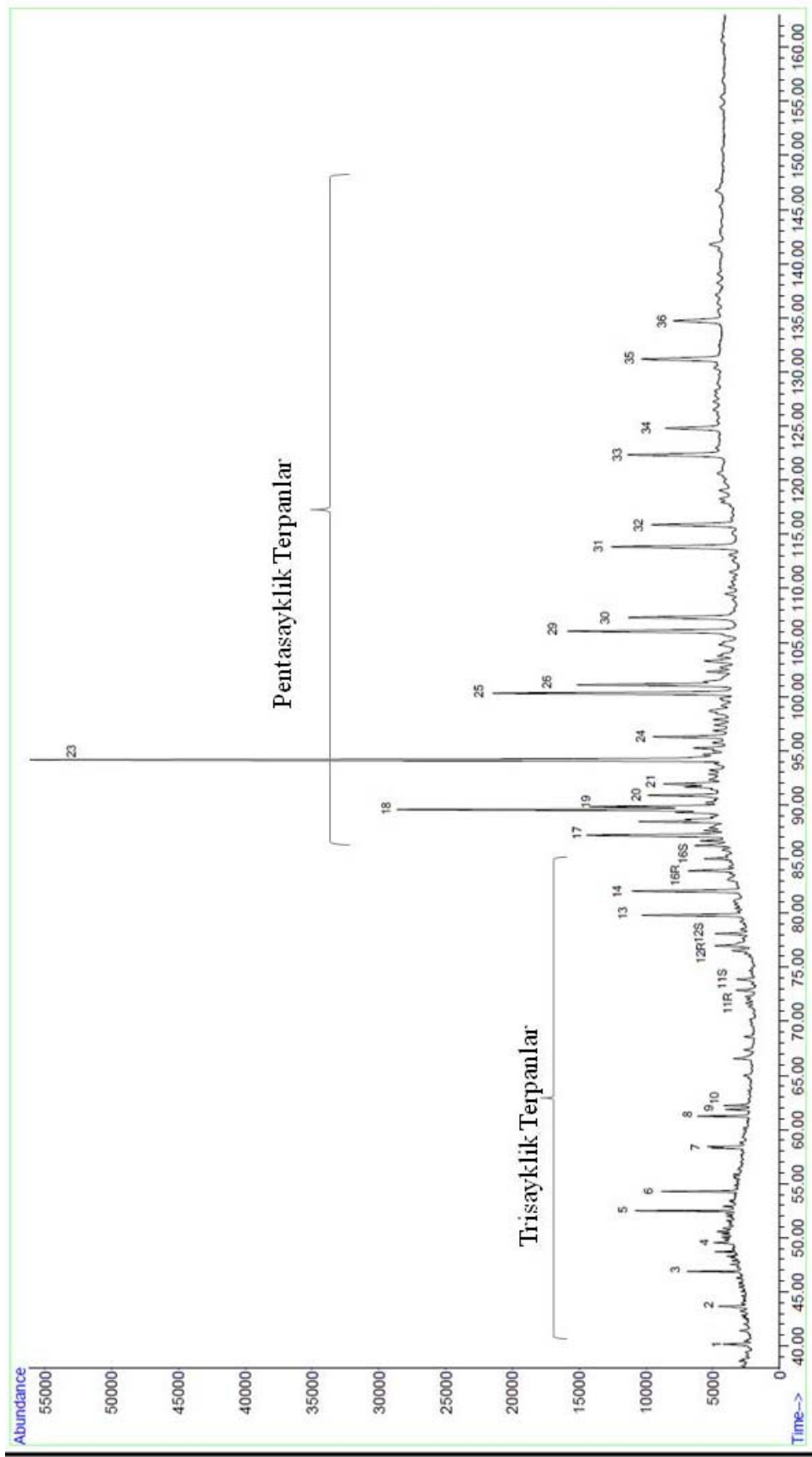
4.6.9.1 Terpan fragmentogramları (m/z 191)

Pentasiklik terpanlar kaynak kayanın litolojisi, organik madde tipi ve olgunlaşma hakkında bilgi vermektedir. Trisayklik terpan dağılımı ise petrolerin kaynak kayalarının tespit edilmesinde kullanılan basit fakat en yararlı terpan serisini oluşturur. Şekil 4.46 Norveç Standart Petrolüne ait terpan dağılımını gösteren m/z 191 kütle fragmentogramı trisayklik ve pentasayklik terpan dağılımları, GC/MS analizleri sonucu elde edilen m/z 191 iyon fragmentogramı kullanılarak incelenebilmektedir (Çizelge 4.29).

Yaygın C₃₀ hopanlar yüksek bakteri içeriğini gösterir. C₁₉-C₂₀ trisiklik miktarının C₂₃'den daha yüksek olması karasal organik madde olarak yorumlanabilir (Zumberge 1987; Mello 1988; Clark 1989). Seifert ve Moldowan, C₂₇ 18 α (H)-22,29,30 Trisnorhopane (Ts) and C₂₇ 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopane (Tm) oranını olgunlaşma göstergesi olarak kullanmıştır.

Tm biyolojik olarak oluşurken, Ts sedimanlardaki termal veya diyajenetik değişimler yoluyla oluşur. Tm ve C₃₁-C₃₅ aralığı pentasiklik terpanlar olgunluk ile azalır (Seifert 1981). Yüksek Tm/Ts oranı olgunlaşmamış organik maddeyi gösterirken, düşük pentasiklik terpan konsantrasyonu (C₃₁-C₃₅) biyolojik bozunmayı gösterir.

Düşük trisayklik terpan konsantrasyonu, trisayklik terpan alanında C₂₃ trisayklik (pik no: 5) ve C₂₄ (pik no:8) tetrasayklik terpanların baskın pikler olması, düşük C₂₈ ve C₂₉ trisayklik terpan konsantrasyonu, yüksek Tm/Ts, yüksek NH/H (>1.0) ve C₃₅/C₃₄ (>1.0) oranları ile gamaseran (Pik no:27) molekülünün mevcudiyeti tüm petrolerin terpan fragmentogramlarında gözlenen önemli ortak özelliklerdir (Şekil 4.46) .



Şekil 4.46 Norveç Standart Petrolüne ait terpan dağılımını gösteren m/z 191 kütle fragmentogramı

Çizelge 4.29 GC-MS analizlerinde kullanılan tanımlanmış m/z 191 terpan iyonları

BİLEŞİK İSMİ
C ₁₉ TRICYCLICTERPANE
C ₂₀ TRICYCLICTERPANE
C ₂₁ TRICYCLICTERPANE
C ₂₂ TRICYCLICTERPANE
C ₂₃ TRICYCLICTERPANE
C ₂₄ TRICYCLICTERPANE
C ₂₅ (22S+22R) TRICYCLICTERPANE
C ₂₄ TETRACYCLICHOPANE (SECO)
C ₂₆ 22 (S) TRICYCLICTERPANE
C ₂₆ 22(R) TRICYCLICTERPANE
C ₂₈ TRICYCLICTERPANE (R)
C ₂₈ TRICYCLICTERPANE (S)
C ₂₉ TRICYCLICTERPANE (R)
C ₂₉ TRICYCLICTERPANE (S)
C ₂₇ 18 α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Ts)
C ₂₇ 17 α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Tm)
17 α (H)-29,30-BISNORHOPANE
C ₃₀ TRICYCLIC TERPANE (R)
C ₃₀ TRICYCLIC TERPANE (S)
17 α (H)- 28,30- BISNORHOPANE
C ₂₉ 17 α (H), 21 β (H)-30- NORHOPANE
C ₂₉ Ts (18 α (H)-30-NORHOPANE
C ₃₀ (17 α (H)-DIAHOPANE)
C ₂₉ 17 β (H), 21 α (H)-30 NORMORETANE
OLEANANE
C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-HOPANE
C ₃₀ 17 β (H), 21 α (H)-MORETANE
C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-HOMOHOPANE (22S)
C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-HOMOHOPANE (22R)
GAMMACERANE
HOMOMORETANE
C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31-BISHOMOHOPANE (22S)
C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31-BISHOMOHOPANE (22R)
C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-TRISHOMOHOPANE (22S)
C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-TRISHOMOHOPANE (22R)
C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 TETRAKISHOMOHOPANE
C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 TETRAKISHOMOHOPANE
C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 PENTAKISHOMOHOPANE
C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 PENTAKISHOMOHOPANE

Yüksek C₂₃ trisayklik terpan denizel ortamı vurgularken gamaseran molekülünün önemli miktarlarda gözlenmesi, çökelme ortamında deniz suyunun oldukça tuzlu ve kaynak kaya litolojisinin karbonat olduğuna işaret etmektedir (Haven 1985; Albaiges vd. 1986; Connan 1993; Peters ve Moldowan 1993; Hunt 1995; Sinninghe Damsté vd. 1995; Peters vd. 2005).

4.6.9.2 Steran fragmentogramları (m/z 217)

Petrollerin steran dağılımları, tipik olarak m/z 217 kütle fragmentogramı üzerinde izlenebilmektedir (Şekil, 4.47; Çizelge 4.30). Huang ve Meinchein (1976) C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steranların kaynak kaya çökelme ortamlarının yorumlanmasında kullanılabileceğini göstermişlerdir. C₂₇-C₂₉ düzenli steran dağılımı organik maddenin kökeninin karışık olduğunu gösterir. Organik madde tipinin değerlendirilmesinde 14a(H)17a(H)20(R) C₂₇-C₂₉ düzenli steranların kullanımı bazı gözlemlere dayanmaktadır. C₂₇ steranların kökeninin denizel planktonlar (Volkman 2003), C₂₈ steranların plankton ve algler (Volkman 1986) ve C₂₉ steranların da daha yüksek bitkileri kahverengi ve gri algler olduğu belirlenmiştir (Volkman 2003). Ancak bu, denizel algin 27-29 karbonlar ile steroller ürettiği bilindiği kabul edilerek sınırlı bir şekilde kullanılır (Volkman 2003).

C₂₉ steranlar, karasal yüksek bitkilerin kabuk kısmında var olduğu bilinen C₂₉ sterollerden gelirken, C₂₇ ve C₂₈ steranlar algal materyalden ve bataklıklardan kaynaklanmaktadır. C₂₇ ve C₂₈ aynı zamanda heterotrofik organizmalar (protozoa, fungi vb.)'dan kaynaklanmaktadır ki bu organizmalar besin olarak bataklıklardaki kabuksu kısımları kullanırlar. C₂₇ ve C₂₈ steranlar bakteri etkisi ile C₂₉ sterol zincirlerinin kopmasından da kaynaklanabilmektedir (Huang ve Meinschein 1976). Buna göre C₂₉ steranların C₂₇ steranlara baskınlığı karasal bir kaynağı gösterirken, C₂₇ steranların C₂₉ steranlardan daha baskın olması denizel bir kaynak kayayı işaret etmektedir.

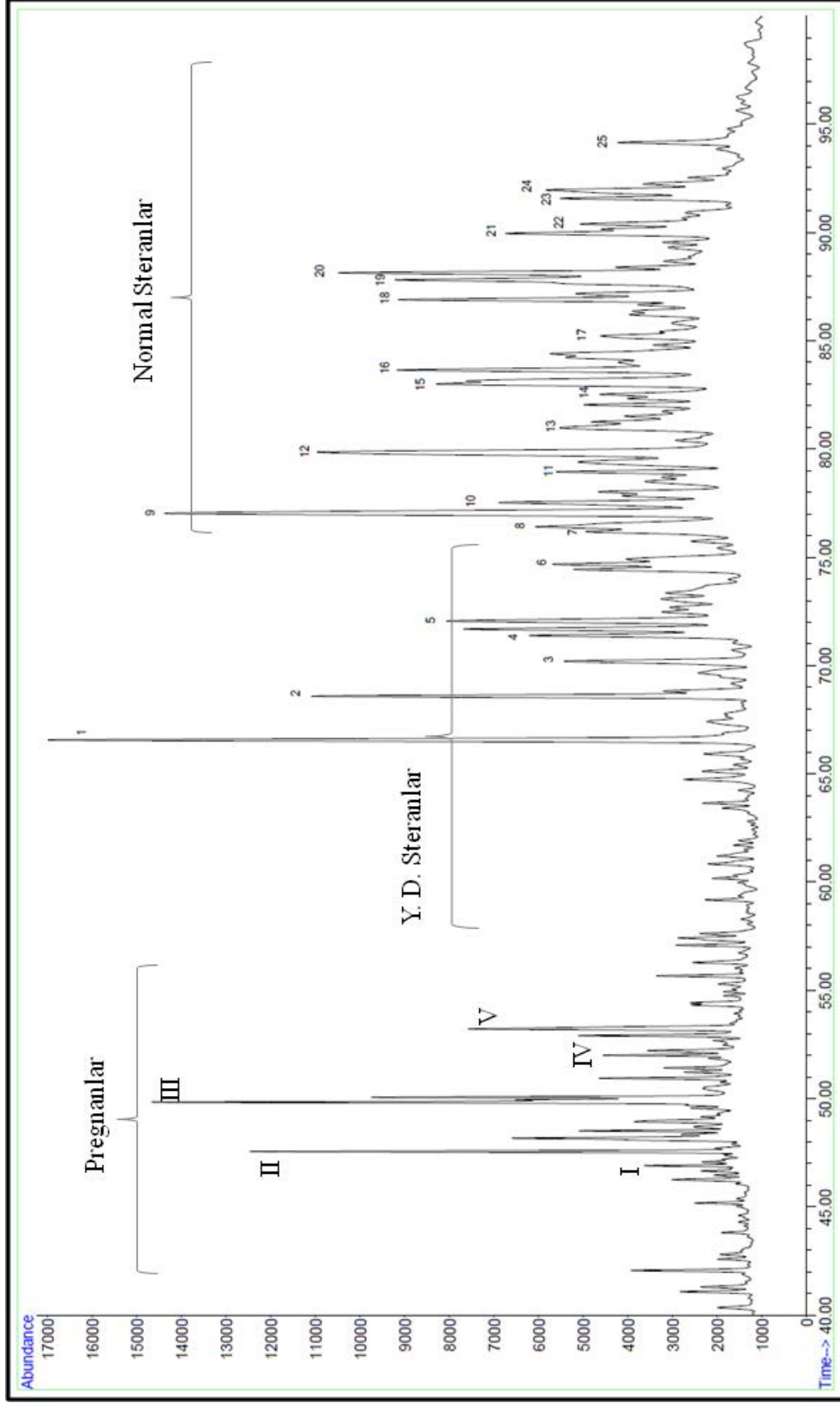
C₂₉ baskınlığı karasal, şeyl kaynak kayalardan türeyen petroller için genellikle doğru olmakla beraber, bazen denizel karbonat kaynak kayalardan türeyen petrollerde de yüksek oranlarda C₂₉ steranlara rastlanmıştır. Bunun nedeni kahverengi ve mavi-yeşil

alglerin çökelme ortamda bol miktarda bulunmasıdır (Albaiges vd. 1986). Dünyada karbonat kaynak kayalardan türeyen ve C_{29} steranların yüksek konsantrasyonlarda gözlemlendiği petroler mevcuttur (Örn. Sunniland Kçt., G. Florida Baseni, ABD) (Palacas vd. 1984).

Düşük konsantrasyonlarda görülen yeniden düzenlenmiş steranlar ise petrolerin kaynak kayasının karbonat olduğuna işaret eden bir veridir (Rullkötter vd. 1985). Çünkü, yeniden düzenlenmiş steranlar, kaynak kayalar içerisindeki kil minerallerinin asit-katalitik etkisiyle sterol moleküllerinden itibaren oluşturulmaktadır. Şeyl veya kil minerallerince zengin kaynak kayalardan türeyen petroler yüksek miktarlarda yeniden düzenlenmiş steranları içerirler (Rubenstein vd. 1975; Sieskind vd. 1979).

Çoğu zaman normal steranlarla eşit miktarda, bazen de onları aşan yüksek konsantrasyonlarda gözlenen pregnanlar, denizel, karbonat/evaporit litolojide bir kaynak kayayı işaret eder (Peters ve Moldowan 1993; Fu Jiamo vd. 1986). Ayrıca, petrolerin tümünde gözlenen C_{30} steran varlığı da, kaynak kaya çökelme ortamının denizel olduğunu destekleyen diğer bir parametreyi oluşturur (Moldowan vd. 1985). $\beta\beta$ steranların, $\alpha\alpha$ ve $\alpha\beta$ steranlara göre yüksek oranlarda mevcudiyeti ise çökelme ortamının çok tuzlu, evaporitik bir ortam olduğuna işaret eder (Haven vd. 1985).

Jeolojik zaman içerisinde, denizel petrolerde C_{29} steranların azaldığı, C_{28} steranların ise düzenli olarak arttığı gözlemlenmiştir (Moldowan vd. 1985; Grantham ve Wakefield 1988; Peters vd. 2005). Böylece C_{28}/C_{29} oranı kullanılarak petroleri türeten kaynak kayanın yaşına yaklaşım yapılabilir.



Şekil 4.47 Norveç Standart Petrolüne ait terpan dağılımını gösteren m/z 191 kütle fragmentogramı

Çizelge 4.30 GC-MS analizlerinde kullanılan tanımlanmış m/z 217 steran iyonları

II	C ₂₁ 5 α (H), 14 β (H),17 α (H)-PREGNANE C ₂₁ 13 α (H), 17 β (H)-DIAPREGNANE
III	C ₂₁ 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-PREGNANE C ₂₁ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)-PREGNANE
IV	C ₂₂ 4 α -METHYL- 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-PREGNANE C ₂₂ 4 α -METHYL- 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-PREGNANE
V	C ₂₃ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-HOMOPREGNANE C ₂₃ 13 β (H), 17 α (H) BISHOMODIAPREGNANE
1	C ₂₇ 13 β (H), 17 α (H)-DIASTERANE (20S)
2	C ₂₇ 13 β (H), 17 α (H)-DIASTERANE (20R)
3	C ₂₇ 13 α (H), 17 β (H)-DIASTERANE (20S)
4	C ₂₇ 13 α (H), 17 β (H)-DIASTERANE (20R)
5	C ₂₈ 13 β (H), 17 α (H)-DIASTERANE (20S)
6	C ₂₈ 13 β (H), 17 α (H)-DIASTERANE (20R)
7	C ₂₈ 13 α (H), 17 β (H)-DIASTERANE (20S)
8	C ₂₇ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-STERANE (20S)+C ₂₈ 13 α (H), 17 β (H)- DIASTERANE (20S)
9	C ₂₇ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-STERANE (20R)+C ₂₉ 13 β (H), 17 α (H)- DIASTERANE (20S)
10	C ₂₇ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-STERANE (20S)+C ₂₈ 13 α (H), 17 β (H)- DIASTERANE (20R)
11	C ₂₇ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-STERANE (20R)
12	C ₂₉ 13 β (H), 17 α (H)-DIASTERANE (20R)
13	C ₂₉ 13 α (H), 17 β (H)-DIASTERANE (20S)
14	C ₂₈ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-STERANE (20S)
15	C ₂₈ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-STERANE (20R)+C ₂₉ 13 α (H), 17 β (H)- DIASTERANE (20R)
16	C ₂₈ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-STERANE (20S)
17	C ₂₈ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-STERANE (20R)
18	C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-STERANE (20S)
19	C ₂₉ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-STERANE (20R)
20	C ₂₉ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-STERANE (20S)
21	C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-STERANE (20R)
22	C ₃₀ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-STERANE (20S)
23	C ₃₀ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-STERANE (20R)
24	C ₃₀ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-STERANE (20S)
25	C ₃₀ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-STERANE (20R)

4.6.9.3 Dağhacılar güneyi bitümlü kayaçlarına ait gaz kromatografi kütle spektrometre analizleri (GC/MS)

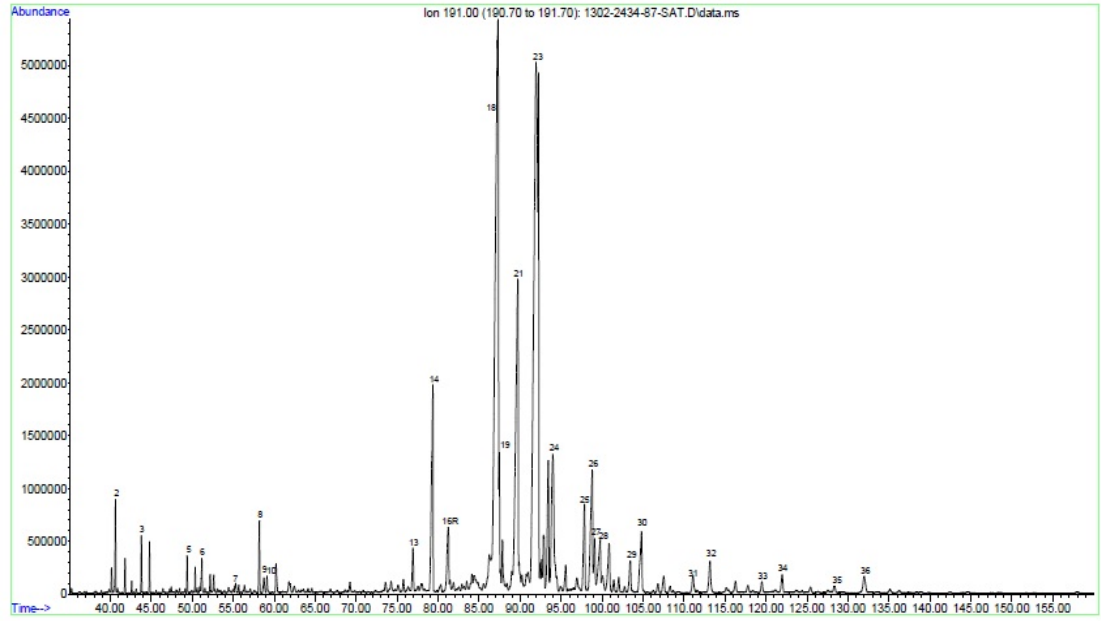
Aromatik hidrokarbonlara ait iyon fragmentogramları elde edilemediği için bu çalışmada, sadece doymuş hidrokarbonlara ait terpan (m/z 191) ve steranların (m/z 217) iyon fragmentogramları kullanılmış ve tüm yorumlar bu iki önemli iyon fragmentogramı üzerinden yapılmıştır.

Çalışma sahası bitümlü kayaçlarına ait terpan fragmentogramları Şekil 4.48' deki fragmentogramlar üzerinden hesaplanan çeşitli parametre ve oranlar Çizelge 4.31'de sunulmuştur.

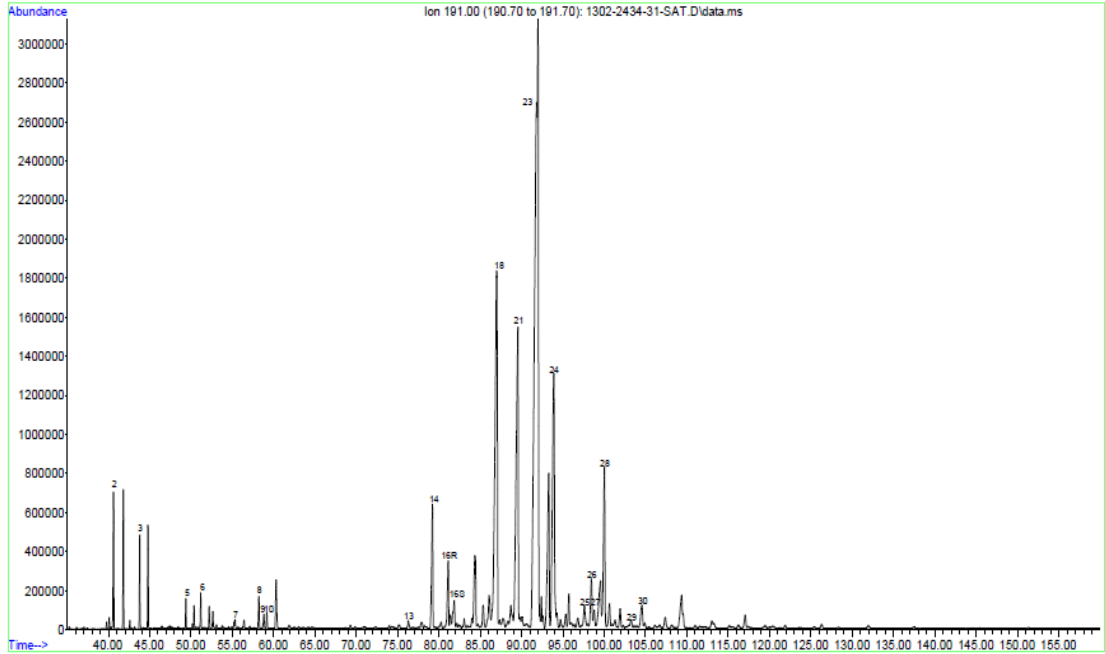
Çizelge 4.31 HD-38 ve DT-57 nolu örneklerin Terpan Moleküler Grubu (m/z 191) hesaplamaları

Örnek No	$C_{29}NH/C_{30}H$	T_m/ T_s	$C_{23}/ C_{30}H$	$C_{24}^* / C_{26} (S+R)$	$C_{35}+C_{36} / C_{33}+C_{34}$	Gamaseran İndeks
HD-38	1,09	4,82	0,07	2,35	0,77	0,09
DT-57	0.67	15.5	0.06	1.06	-	0.03

HD-38 m/z 191:



DT-57 m/z 191



Şekil 4.48 Çalışma alanı örneklerine ait m/z 191 difraktogramları

$C_{29}NH/C_{30}H$ oranı depolanma ortamı ve litolojiyi açıklamak için hassas bir orandır. Bu oran 1'den büyükse karbonat kaynaklı petrolü, 1'den küçükse klastik kökenli petrole işaret eder (Zumberge 1987; Mello vd. 1989; Clark ve Philip 1989).

Harmancık Dere ÖSK'ında HD-38 nolu örnekte; $C_{29}NH/C_{30}H$ oranı 1,09 dur. Buna göre petrolün/bitümün karbonat kaynak kayadan türediği söylenebilir. HD-38 nolu örneğin mineralojik özellikleri dikkate alındığında örneğimizin kaynak kayasının karbonatça zengin (% 82 Magnezyum Kalsit) bitümlü kireçtaşı olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum GC-MS verileri ile mineralojik verilerin uyumlu olduklarına işaret eder.

Doruk Tepe ÖSK'ında DT-57 nolu örnekte ; $C_{29}NH/C_{30}H$ oranı 0.67 dir. $C_{29}NH/C_{30}H$ oranına göre petrolün/bitümün klastik kaynak kayadan türediği söylenebilir, DT-57 nolu örneğin karbonatça zengin (% 70 Magnezyum Kalsit) bitümlü kireçtaşı/marn olduğunu söyleyebiliriz. Bu durumda GC-MS verileri ile mineralojik verilerin kısmen çeliştiği görülmektedir.

T_m/T_s oranı benzer kaynaklı petroller/bitümler için olgunluk parametresi olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda farklı kökene sahip petrollerin aynı olgunluğa sahip olduklarını da gösterir. T_m oranı olgunlaşma ile azalır (Seifert 1978; Palacas 1984). Bunun nedeni T_s 'nin T_m 'ye göre daha duraylı olmasıdır. Olgunlaşma ile T_m azalırken T_s göreceli olarak artar ve böylelikle T_m/T_s oranı düşer. Ancak bu oran olgunlaşmanın yanı sıra kayaç litolojisi ve organik madde tipi ile de değişebilmektedir. Bu nedenle değerlendirmede dikkatli olunması gerekmektedir.

Harmancık Dere ÖSK'ında HD-38 nolu örnekte T_m/T_s oranı 4,82 olup oldukça yüksektir. Buna göre HD-38 nolu örneğin olgunlaşma derecesinin düşük olduğunu söyleyebiliriz. HD-38 nolu örnek için T_{max} değeri de $434^{\circ}C$ olup, kerojen tipine göre olgun olmadığı görülmektedir.

Doruk Tepe ÖSK'ında DT-57 nolu örnekte T_m/T_s oranı 15.50 dır. Buna göre DT-57 nolu örneğin olgunlaşma derecesinin oldukça düşük olduğunu söyleyebiliriz. DT-57

nolu örnek için Tmax değeri de 444 °C olup, kerojen tipine göre olgun olduğu görülmektedir. Bu durum da GC-MS verisi ile piroliz verileri arasında uyumsuzluk söz konusudur.

C₂₃ trisayklik terpan / C₃₀ hopan oranının fazla olması denizel etkinin varlığıyla ifade edilir (Aquino Neto vd. 1983 ve Mello vd. 1988). Harmancık Dere ÖSK'ında HD-38 nolu örnekte C₂₃/C₃₀H değeri 0,07 dir. Birçok petrol örneğinde bu oran genellikle 1'den küçük çıkmaktadır. Doruk Tepe ÖSK'ında DT-57 nolu örnekte C₂₃/C₃₀H değeri 0.06'dır. Birçok petrol örneğinde bu oran genellikle 1'den küçük çıkmaktadır.

C₂₄^{*}/C₂₆(S+R) oranının yüksek değerleri evaporit/karbonat ortamına işaret eder. Bu oran karbonatlarda 1'in üzerinde, klastiklerde de 0,4 civarındadır. Aynı zamanda bu oranın yüksek değerleri bazı belirli karasal ortamlarda da gözlenmiştir. C₂₄ tetrasiklik içeriği olgunlukla da artış göstermektedir. Harmancık Dere ÖSK'ında HD-38 nolu örnekte; C₂₄^{*}/C₂₆(S+R) oranı 2,35 olarak bulunmuştur. Buna göre HD-38 nolu örneğin depolanma ortamının karbonat ortamı olduğunu ve diğer kimyasal ve mineralojik verilerle de uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz.

Doruk Tepe ÖSK'ında DT-57 nolu örnekte; C₂₄^{*}/C₂₆(S+R) oran 1.06 bulunmuştur. Buna göre DT-57 nolu örneğin depolanma ortamının karbonat ortamı olduğunu ve diğer kimyasal ve mineralojik verilerle de uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz.

C₃₅/C₃₄ oranı (> 1.0) büyük iken kaynak kayanın karbonat litolojisine sahip olduğunu vurgular (McKirdy 1981). Ayrıca C₃₅/C₃₄ (>1.0) oranları ise çökelme ortamının indirgen ve/veya evaporitik olduğunu gösteren önemli parametrelerdir (Haven 1985). Bu oranın 1.0'den küçük olması ise klastik kökenli petrole işaret etmektedir.

Harmancık Dere ÖSK'ında HD-38 nolu örnekte bu oran 0,77 bulunmuştur. Buna göre kaynak kayanın karbonat/kireçtaşı özelliğinde olmadığı, HD-38 nolu örneğin mineralojik analiz sonuçlarıyla karşılaştırıldığında da incelenen örneğin kireçtaşı litolojisinde olduğu görülmektedir. İncelenen örneğin kaynak kaya özellikleri ve redoks koşullarının depolanma şartları dikkate alındığında çökelme ortamının indirgen

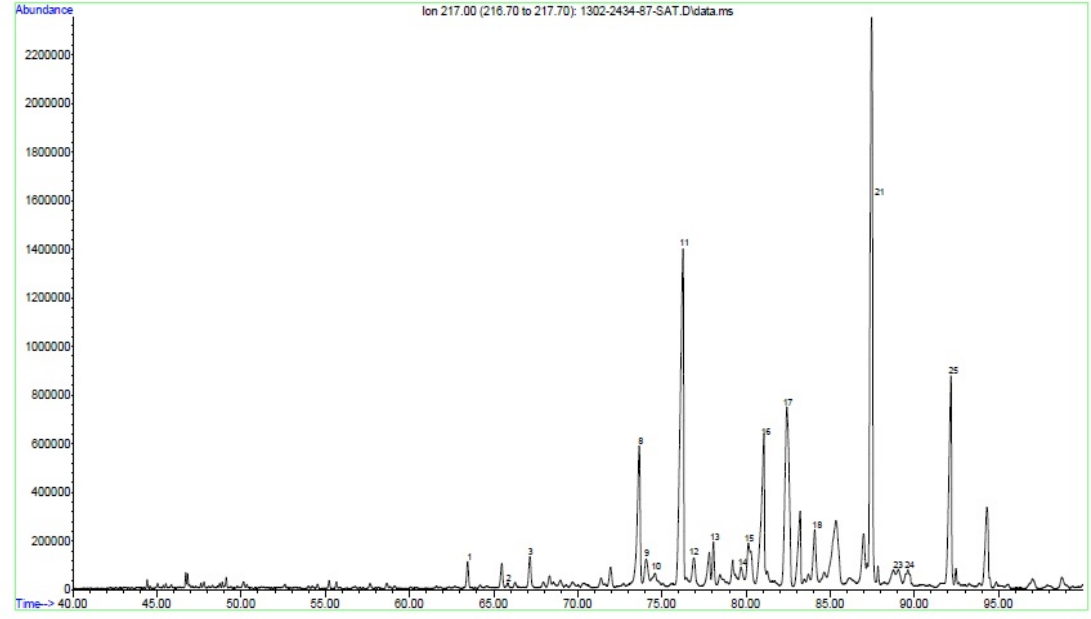
olmadığı, oksik-disoksik olduğu görülmektedir. DT-57 nolu örnek için alınan GC-MS sonuçlarında 35 ve 34 nolu pikler olmadığı için hesaplanamamıştır.

Gamaseran denizel girdinin göstergesidir (Moldowan vd. 1985) ve/veya organik maddenin anoksik su kononunda depolandığını gösterir (Sinninghe Damste vd. 1995). Gamaseran molekülünün önemli miktarlarda gözlenmesi, çökelme ortamında deniz suyunun oldukça tuzlu ve kaynak kaya litolojisinin karbonat olduğuna işaret etmektedir (Haven 1985; Albaiges vd. 1985; Connan 1993; Peters ve Moldowan 1993; Hunt 1995; Sinninghe Damsté vd. 1993; Peters vd. 2005).

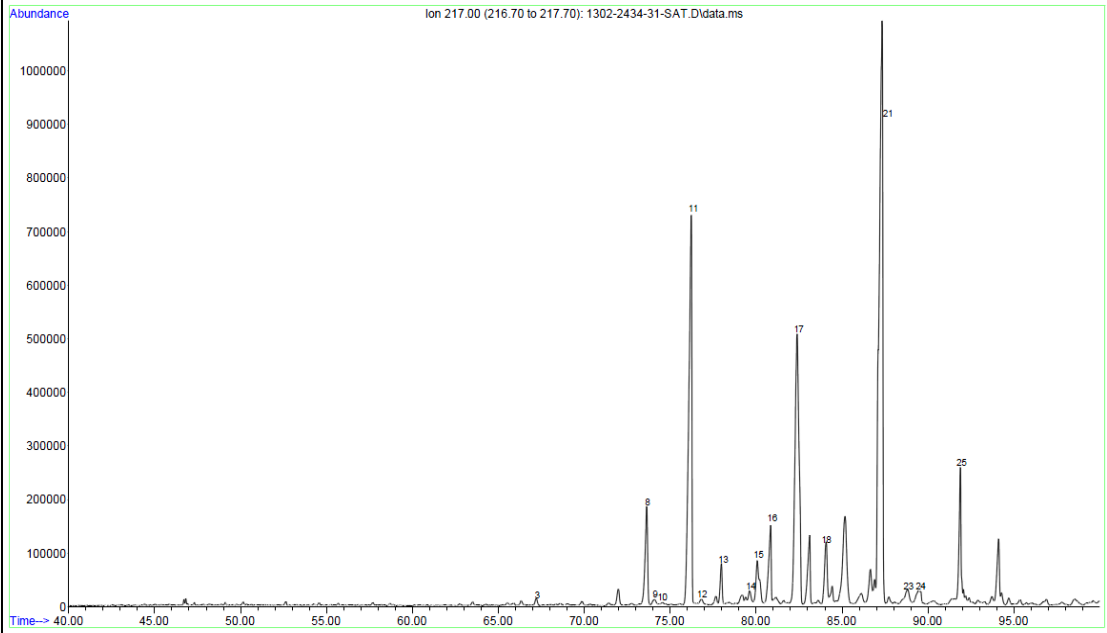
Harmancık Dere ÖSK' sında, incelenen HD-38 nolu örnekteki gamaseran değeri 0,09 olup, çok düşük olarak bulunmuştur. Bu nedenle HD-38 örneğin çökelme ortamında deniz suyunun tuzluluğundan söz edilemez. Doruk Tepe ÖSK' sında incelenen DT-57 örneğindeki gamaseran değeri 0.03 olup, düşüktür. Bu nedenle çökelme ortamımızda deniz suyunun tuzluluğundan söz edilmez.

Dağhacılar Güneyini bitümlü kayaçlarına ait m/z 217 fragmantoğramları Şekil 4.49'de görülmektedir.

HD-38 m/z 217:



DT-57 m/z 217



Şekil 4.49 Çalışma alanı örneklerine ait m/z 217 difraktogramları

Harmancık Dere ÖSK'sında HD-38 nolu örnek için C_{29} steranların C_{27} steranlarına baskınlığının gözlenmesi yukarıda da ifade edildiği gibi incelenen örnekte kahverengi ve mavi-yeşil alglerin baskın olduğuna işaret eder. HD-38 nolu örneğin kerojen tipinin Tip II olması örnekteki mavi yeşil alg baskınlığını desteklemektedir.

Doruk Tepe ÖSK'sında C_{29} steranların C_{27} steranlarına baskınlığının gözlenmesi yine incelenen örnekte kahverengi ve mavi-yeşil alglerin baskın olduğuna işaret eder. DT-57 nolu örneğin kerojen tipinin Tip I olması bu durumu desteklemektedir.

Düşük konsantrasyonlarda görülen yeniden düzenlenmiş steranlar ise petrolerin kaynak kayasının karbonat olduğuna işaret eden bir veridir (Rullkötter vd. 1985). Çünkü, yeniden düzenlenmiş steranlar, kaynak kayalar içerisindeki kil minerallerinin asit-katalitik etkisiyle sterol moleküllerinden itibaren oluşturulmaktadır. Şeyl veya kil minerallerince zengin kaynak kayalardan türeyen petroler yüksek miktarlarda yeniden düzenlenmiş steranları içerirler (Rubenstein vd. 1975; Sieskind vd. 1979).

Harmancık Dere ÖSK' sında HD-38 nolu örnekte; yeniden düzenlenmiş steranlar düşük konsantrasyonlarda görülmektedir ve kaynak kayanın karbonatlı/kireçtaşı olduğunu göstermektedir.

Doruk Tepe ÖSK' sında DT-57 nolu örnekte; yeniden düzenlenmiş steranlar düşük konsantrasyonlarda görülmektedir ve kaynak kayanın karbonatlı/kireçtaşı-marn olduğunu göstermektedir.

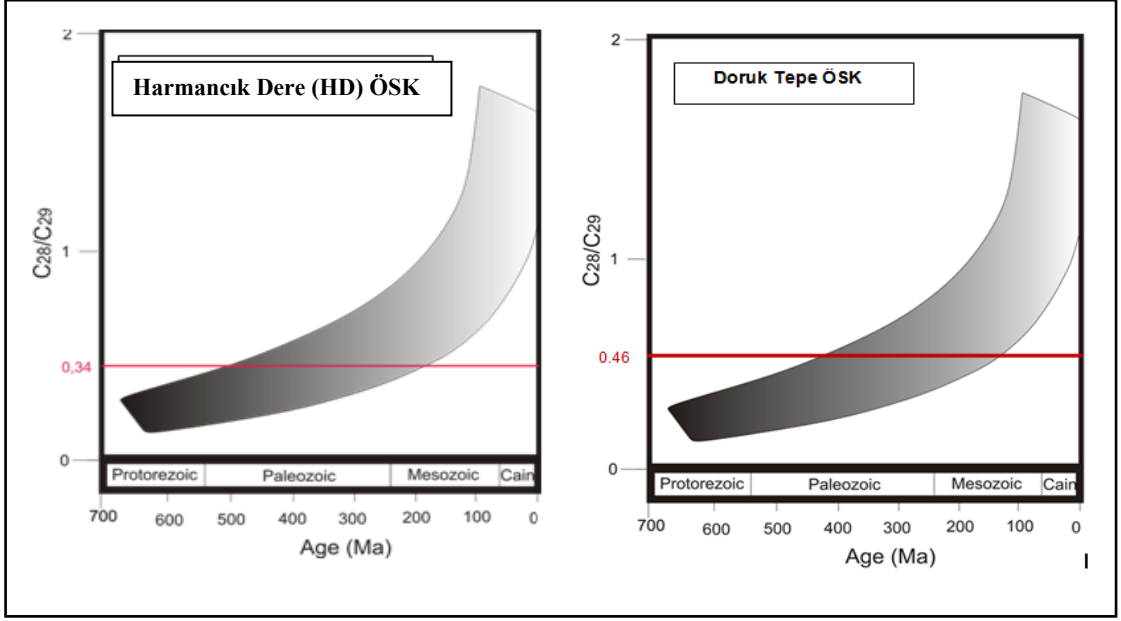
C_{28}/C_{29} oranı Jeolojik zaman içerisinde, denizel petrolerde C_{29} steranların azaldığı, C_{28} steranların ise düzenli olarak arttığı gözlemlenmiştir (Moldowan vd. 1985; Grantham ve Wakefield 1988; Peters vd 2005). Böylece C_{28}/C_{29} oranı kullanılarak petroleri türeten kaynak kayanın yaşına yaklaşım yapılabilmektedir. Bununla beraber, bu oranın tüm petrolerde yakın değerler sunması petrolerin ortak bir kaynak kayaya sahip olduklarının bir verisi olarak kabul edilip, korelasyon parametresi olarak değerlendirilmiştir.

Jeolojik zamanlar boyunca elde edilen veriler, denizel petrollerde C_{28} steran miktarında artışa karşılık C_{29} steran miktarında azalışı gösterirler (Moldowan vd. 1985; Grantham ve Wakefield 1988). Bu gösterge petrolerin kaynak kayasının yaşını belirleme açısından çok etkili bir yöntem olmamasına rağmen, Üst Kretase ve Tersiyer petrollerini, Paleozoik ve daha yaşlı petrollerden ayırmak için kullanılmaktadır (Grantham ve Wakefield 1988).

Bu yönteme göre, C_{28}/C_{29} steranlarının oranı $< 0,5$ ise petrol kaynak kayası yaşı Alt Paleozoik ve daha yaşlı, $0,4 - 0,7$ ise Üst Paleozoik'ten Alt Jura'ya kadar ve $>0,7$ ise Üst Jura'dan Miyosen'e kadar olduğu söylenebilir.

Bu yöntemi öneren çalışmacılar, yöntemden elde edilen bilginin diğer yaş verileri ile beraber yorumlanmasını önerirler. Grantham ve Wakefield (1988) tarafından yapılan petrol kaynak kayası yaşı belirleme yöntemi, sadece denizel kaynak kayaya sahip örnekler için yapılmıştır. Hatıldağ sahası bitümlü kayaçlarına ait C_{28}/C_{29} 'a karşılık yaş grafikleri düzenlenmiştir (Şekil 4.50).

Harmancık Dere ÖSK'sında HD-38 nolu örnekte; bu oran 0,34 olarak bulunmuştur. Doruk Tepe ÖSK'sında DT-57 nolu örnekte; bu oran 0,46 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.50 C_{28}/C_{29} steranlarının oranına göre yaş aralıkları

Dağhacılar güneyinde incelenen Harmancık Dere ÖSK'sında HD-38 nolu örnekte bu oran 0,34 bulunmuştur. Bu değere göre HD ÖSK'sının HD-38 nolu örneğinin petrol kaynak kayası yaşının Alt Paleozoik ve daha yaşlı olduğu söylenebilir.

Doruk Tepe ÖSK'sında DT-57 nolu örnekte ise bu oran 0,46 olarak bulunmuştur. Bu değere göre DT-57 nolu örneğin petrol kaynak kayası yaşının Üst Paleozoik-Alt Jura aralığında olduğu söylenebilir.

Bu durumda incelenen bitümlü kayaç örneklerine ait C_{28}/C_{29} steran değerlerine göre belirlenen yaş aralıklarının genel stratigrafik kesite uygun olmadığı görülmektedir.

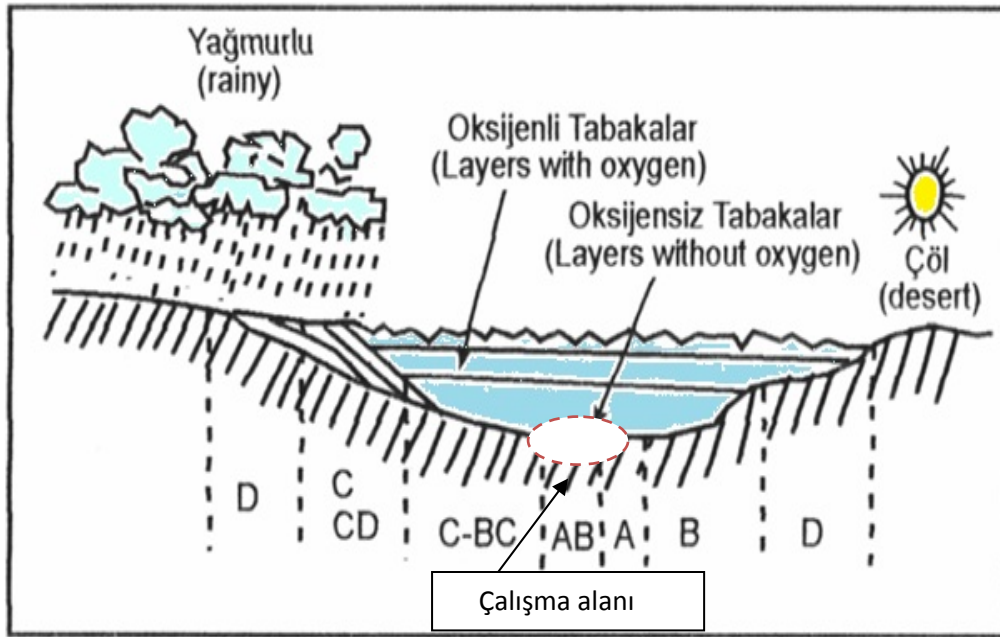
4.6.10 Organik fasiyes incelemeleri

Organik fasiyes terimi sedimentlerin inorganik özellikleri dikkate alınmadan belirli stratigrafik birimlerin haritalanabilir alt grupları olarak tanımlanmış ve organik özelliklerine göre alt gruplara ayrılmıştır (Jones ve Demaison 1982). İnceleme alanı

örnekleri için organik fasiyes değerlendirmesinde Jones (1987) organik fasiyes sınıflaması kullanılmıştır.

Jones (1987) organik fasiyesleri hidrojen indeksi (HI) ile oksijen indeksini (OI) içeren Rock-Eval pirolizi verileri ve egemen organik madde türlerine göre yedi gruba ayırarak incelemiştir (Çizelge 4.32; 4.33). Organik jeokimyasal ve mikroskobik özelliklerine göre bunlar A, AB, B, BC, C, CD ve D organik fasiyesleridir (Şekil 4.51).

Dağhacılar Güneyinden alınan Doruk Tepe (DT) ve Harmancık Dere (HD) ÖSK'lerinin organik fasiyes özellikleri Jones'a (1987) göre tanımlanmıştır.



Şekil 4.51 Organik fasiyeslerin şematik görünümü (Jones 1987)

Çizelge 4.32 Organik fasiyeslerin genelleştirilmiş mikroskobik ve kimyasal karakteristikleri (Jones 1987)

Organik Fasiyes	Ro % 0,5'te H/C	Piroliz Verileri		Egemen Organik Madde
		HI (mg HC/g kaya)	OI (mgCO ₂ /g kaya)	
A	1,45	>850	10-30-	Algal, amorf
AB	1,35-1,45	650-850	20-50	Amorf, çok az karasal
B	1,15-1,35	400-650	30-80	Amorf, yaygın karasal
BC	0,95-1,15	250-400	40-80	Karışık, bazen okside
C	0,75-0,95	125-250	50-150	Karasal, bazen okside
CD	0,60-0,75	50-125	40-150	Okside, taşınmış
D	0,60	50,00	20-200	Yüksek okside, taşınmış

Çizelge 4.33 Dağhacılar bölgesine ait bitümlü kayaç örneklerinin piroliz verileri ve organik fasiyesleri

BÖLGE	Örnek No	% Amorf+Alg	Piroliz Verileri			Organik Fasiyes
			HI (mg HC/g kaya)	OI (mgCO ₂ /g kaya)	TOC (%)	
Harmancık Dere (HD) ÖSK	HD-03	-	89	91	0,65	CD
	HD-14	100	710	25	9,41	AB
	HD-17	-	826	16	4,46	AB
	HD-21	100	538	61	2,56	B
	HD-22	-	584	35	1,64	B
	HD-23	-	702	46	4,19	AB
	HD-25	100	688	10	3,54	AB
	HD-27	100	752	11	4,40	AB
	HD-29	100	372	84	6,81	BC
	HD-32	85	674	23	3,57	AB
	HD-38	100	580	32	3,95	B
	HD-45	100	501	61	6,38	B
	HD-47	-	854	20	6,39	A
	HD-50	100	830	21	7,51	AB

Çizelge 4.33 Dağhacılar bölgesine ait bitümlü kayaç örneklerinin piroliz verileri ve organik fasiyesleri (devam)

BÖLGE	Örnek No	% Amorf+Alg	Piroliz Verileri			Organik Fasiyes
			HI (mg HC/g kaya)	OI (mgCO ₂ /g kaya)	TOC (%)	
Doruk Tepe (DT) ÖSK	DT7	-	783	44	5,05	AB
	DT9	-	785	35	11,68	AB
	DT12	-	783	47	4,85	AB
	DT15	-	818	15	3,98	AB
	DT17	-	420	55	1,28	B
	DT20	100	714	52	8,48	AB
	DT23	-	629	59	3,92	B
	DT25	100	809	24	11,37	AB
	DT27	-	757	42	6,85	AB
	DT28	-	829	36	3,95	AB
	DT29	-	601	21	8,78	AB
	DT31	-	234	79	9,83	C
	DT32	100	723	25	7,04	AB
	DT33	-	659	47	3,22	AB
	DT35	100	665	54	5,14	AB
	DT38	-	339	73	6,24	BC
	DT40	-	779	14	3,3	AB
	DT42	-	403	35	7,3	B
	DT44	100	901	12	11,91	A
	DT50	-	788	49	5,19	AB
	DT53	-	555	42	1,77	B
	DT54	-	582	29	1	B
	DT56	-	907	11	6,61	A
	DT57	100	823	24	7,72	AB
	DT65	100	687	42	7,17	AB
	DT68	-	22	122	0,27	D
	DT70	-	549	51	2,79	B
	DT72	-	563	57	6,71	B
	DT73	100	416	62	8,09	B
	DT74	-	511	47	1,05	B
	DT76	-	437	59	3,64	B
	DT77	-	14	245	0,22	D
	DT82	100	450	52	3,97	B
	DT84	-	314	65	5,94	BC
	DT85	100	627	33	8,22	B
	DT88	-	739	43	3,11	AB
	DT90	100	372	44	7,29	BC
	DT92	-	832	28	11,15	AB
	DT98	-	535	36	3,74	B
	DT99	100	293	28	5,93	BC

Harmancık Dere ÖSK'sının çökel istifı CD organik fasiyesiyle başlamaktadır. İstifte A ve B organik fasiyesi görülmektedir. Ancak Harmancık Dere ÖSK'sında AB organik fasiyesinin baskın olduğu görülmektedir.

Doruk Tepe ÖSK'ında çökel istifinin AB organik fasiyesle başladığı ve istifin aynı fasiyes özelliğiyle devam ettiği görülmektedir (Çizelge 4.33). Birimde A, B, BC ve D organik fasiyesleride belirlenmiştir. Doruk Tepe ÖSK'sının da baskın organik fasiyesinin AB olduğu belirlenmiştir.

Harmancık Dere ve Doruk Tepe ÖSK'larının bu değerlerine göre birimlerin genellikle AB organik fasiyesinde çökeldiği sonucuna varılabilir. AB organik fasiyesi, A organik fasiyesi ile B organik fasiyesi arasında geçiş oluşturur. Yüksek floresans özellik gösteren karışık kökenli alglerin meydana getirdiği kerojenler bulunmaktadır. Hidrojen indeksi (HI) 650-850 mg HC/g TOC, oksijen indeksi (OI) ise 20-50 mg CO₂ /g TOC dir. Toplam organik karbon oranı genellikle yüksektir. Egemen organik madde amorf olup karasal organik madde içeriği son derece azdır (Jones 1987). AB organik fasiyesinde çökelim denizel şeyl ve karbonatlarda olduğu kadar gölsel kayalarda da olmaktadır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İncelenen örneklerin Toplam Organik Karbon (TOC) içerikleri ortalamaları; Harmancık Dere (HD) %wt 4.68, Doruk Tepe (DT) %wt 5.64 olarak belirlenmiştir. TOC(%wt) değerlerinin çeşitli araştırmacıların kaynak kaya potansiyeline dair parametreleri ile kıyaslandığında incelenilen örneklerin oldukça zengin oldukları tespit edilmiştir.

İncelenen örneklerin kerojen tipleri genel olarak Tip I kerojen ve Tip II kerojen olarak belirlenmiştir.

İncelenen örneklerinin Üretim indeksi değerlerine göre olgunlaşmamış, palinomorf renklerine göre olgun değil ve kısmen olgun oldukları tespit edilmiştir. Tmax değerlerine göre ise örneklerin büyük bir kısmının petrol penceresi aralığında olduğu, çok azında Olgunlaşmamış-Erken Olgun seviyesinde olduğu görülmektedir.

Hidrojen İndeksi (HI) - TOC diyagramına göre incelenen tüm örneklerin mükemmel, iyi ve zayıf petrol potansiyellerinin olduğu belirlenmiştir. Örneklerin S_2 -TOC diyagramındaki konumlarına göre büyük bir kısmının çok iyi ve mükemmel hidrokarbon potansiyeline sahip olduğu, HC-TOC diyagramındaki konumlarına göre ise , petrol ve gaz, gaz ve bir miktar petrol üretmiş oldukları görülmektedir.

Çalışma alanına ait örneklerinin S_1 hidrokarbonlarına göre zayıftan çok iyi'ye kadar değişen petrol potansiyeline sahip iken, S_2 hidrokarbon değerlerine göre ise genellikle çok iyi ve mükemmel petrol potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. S_2/S_3 oranına göre ise İncelenen örneklerin genel olarak petrol potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir

İncelenen örneklerin Ph/n-C₁₈-Pr/n-C₁₇ diyagramına göre Tip I-Tip II ve Tip-II/Tip-III karışık kerojenleri içerdikleri ve farklı ısısal olgunlaşma seviyelerinde oldukları tespit edilmiştir.

Pr/Ph oranları'na göre HD-22, HD-45 ve DT-25, DT-32 örneklerinin çökelme ortamı anoksik şartları gösterirken, HD-27, HD-38 ve DT-57, DT-82 nolu örneklerinin çökelme ortamı oksik şartları göstermektedir.

İncelenilen örneklerden HD-22 ve DT-82 nolu örneğin CPI oranı 1'den küçük olup, kromatogramda çift karbon numaralı n-alkanların hakim olduğu, örneklerin erken olgun olduğu, ayrıca kaynak kaya litolojilerinde karbonat kaya olduğu belirlenmiştir. HD-27, HD-38, HD-45, DT-25, DT-32 ve DT-57 nolu örneklerin CPI oranları 1'den büyük olup örneklerde düzenli eşit sayılı alkanlardan ziyade daha çok tek sayılı hidrokarbonların olduğu ve örneklerin erken olgun oldukları belirlenmiştir.

Çalışma alanından alınan 7 adet bitümlü şeyl örneği üzerinde yapılan karbon izotop analizinden elde edilen değerler ile piroliz analizi sonucunda belirlenen organik madde tipi (Tip I ve TipII/TipIII) birlikte değerlendirildiğinde, izotop sonuçları denizel/gölsel organik madde, ökaryotik alg, denizel sedimanter materyal, C₃ bitkiler şeklinde sınırlandırılabilir.

Harmancık Dere ÖSK' sında HD-38 nolu örnekte; C₂₉NH/C₃₀H oranına göre petrolün/bitümün karbonat kaynak kayadan türediği, Doruk Tepe ÖSK sında DT-57 nolu örneğin C₂₉NH/C₃₀H oranına göre ise petrolün/bitümün klastik kaynak kayadan türediği söylenebilir.

İncelenen örneklerin Tm/Ts oranına göre olgunlaşma derecelerinin düşük olduğu belirlenmiştir.

Harmancık Dere ÖSK' sında $C_{24}^*/C_{26}(S+R)$ oranı 2,35 olarak bulunmuştur. Doruk Tepe ÖSK'sında bu oran 1.06 dır. Buna göre örneklerin depolanma ortamının karbonat ortamı olduğunu ve diğer kimyasal ve mineralojik verilerle de uyum içerisinde olduğunu söyleyebiliriz.

Harmancık Dere ÖSK' sında, incelenen HD-38 nolu örneğin ve Doruk Tepe ÖSK' sında incelenen DT-57 örneğin gamaseran değerleri çok düşük olarak bulunmuştur. Bu nedenle HD-38 ve DT-57 örneklerinin çökelme ortamında deniz suyunun tuzluluğundan söz edilemez.

Harmancık Dere ve Doruk Tepe ÖSK'sında C_{29} steranların C_{27} steranlarına baskınlığının gözlenmesi incelenen örneklerde kahverengi ve mavi-yeşil alglerin baskın olduğuna işaret etmektedir..

Harmancık Dere ÖSK ve Doruk Tepe ÖSK' sında yeniden düzenlenmiş steranlar düşük konsantrasyonlarda görülmektedir ve kaynak kayanın karbonatlı/kireçtaşı olduğunu göstermektedir.

Çalışma alanına ait örneklerde baskın organik fasiyesin AB organik fasiyesi olduğu belirlenmiştir.

Bitümlü şeyl rezervleri, yakın bir gelecekte petrolün yerini alabilecek çok önemli bir enerji kaynağı olarak göze çarpmaktadır. Günümüzde petrol ve doğal gaz gibi enerji hammaddelerindeki yüksek fiyatlar ve önümüzdeki yıllar içerisinde beklenen yüksek artışlar dolayısıyla bitümlü kayaçlardan yararlanma yollarının şimdiden ortaya konulmasında fayda vardır. Yerli kaynaklarımızdan olan bitümlü şeyllerin daha etkin ve verimli kullanımı amacıyla ülkemiz enerji politikaları içerisinde yer verilmeli ve bu konuda gerçekleştirilecek Ar-Ge çalışmaları desteklenmelidir. Günümüzde pek çok ülkede örneğin Lübnan, Estonya, ABD, Brezilya vb. bitümlü şeyllerden petrol ve gaz üretimi yapılırken ülkemizde günümüz şartlarında bu kayaçların değerlendirilmemesi son derece üzücüdür. Bu

nedenle hidrokarbon potansiyeli yönünden oldukça önemli olan Hatıldağ sahası (Göynük/Bolu) bitümlü kayaçların organik madde miktarları ve hidrokarbon potansiyellerinin incelenmesi ve ekonomiye kazandırılmaları bu tez çalışmasını son derece önemli hale getirmektedir.

Dünyadaki en önemli bitümlü şeyl sahalarından bir tanesi olan Eosen yaşlı Green River formasyonu kerojen tipinin Tip-I olması nedeniyle Hatıldağ sahasındaki örneklerle benzerlik göstermektedir. Ayrıca sahanın bitümlü şeyl rezervi 359,959 (1000 ton) olarak bilinmektedir. Dolayısıyla Hatıldağ bitümlü şeyl rezervleri ülkemiz ekonomisi için önemli bir değere sahiptir. Tez kapsamında yapılan analizlerin sonuçları değerlendirildiğinde, ileride bölgede yapılacak çalışmalara katkı sağlayabilecek veriler elde edilmiştir.

Bu bölgede yalnızca organik jeokimyasal incelemelerin değil, bölgedeki bitümlü şeylerin element zenginleşmelerinin de ayrıntılı bir şekilde açıklanması son derece önemlidir. Bilindiği üzere bitümlü şeyler pek çok kıymetli metal için maden yatağı oluşturma potansiyeline sahiptir. Bu elementlerin bitümlü şeylerden kazanılması mümkün olup, bu yönde de ayrıntılı çalışmalara ihtiyaç vardır. Ayrıca, genel olarak havzanın çökelme ortamı ve tektonik özellikleriyle de ilgili detaylı çalışmaların yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aarssen, B.G.K., Bastow, T.P., Alexander, R., Kagi, R.I. 1999. Distributions of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing. *Organic Geochemistry*, 30, 1213–1227.
- Akinlua, A., Ajayi, T. R. and Adeleke, B. B. 2007. Organic and inorganic of northwestern Niger Delta oils. *Geochemical Journal*, 41, 271-281.
- Aksay, A., Akbaş, B., Altun, İ., Bilginer, E., Duru, M., Gedik, İ. ve Pehlivan, Ş. 2002. (hazırlanmakta) 1/500.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Zonguldak Paftası. MTA, Ankara.
- Akyürek, B., Bilginer, E., Çatal, E., Dağ, Z. ve Sunu, O., 1980, Eldivan-Şabanözü (Çankırı), Hasayaz-Çandır (Kalecik-Ankara) dolayının jeolojisi. MTA Rap. No:6741 (yayımlanmamış).
- Akyürek, B., Bilginer, E., Akbaş, B., Hepşen, N., Pehlivan, Ş., Sunu, O., Soysal, Y., Dağ, Z., Çatal, E., Sözeri, B., Yıldırım, H. ve Hakyemez, Y. 1982. Ankara-Elmadag- Kalecik dolayının jeolojisi. MTA Rap. No:7298 (yayımlanmamış).
- Akyürek, B., Duru, M., Sütçü, Y.F., Papak, İ., Şaroğlu, F., Pehlivan, N., Gönenç, O., Granit, S. ve Yaşar, T. 1996. Ankara ilinin çevre jeolojisi ve doğal kaynaklar projesi (1994 yılı jeoloji grubu çalışmaları). MTA Rap. No:9961 (yayımlanmamış).
- Al-Arouri, K.R., McKirdy, D.M., Boreham, C.J. 1998. Oil-source correlations as a tool in identifying the petroleum systems of the Southern Taroomb Trough, Australia.
- Albaiges, J., Algaba, J., Clavell E. and Grimalt, J. 1986. Petroleum Geochemistry of the Tarragona Basin (Spanish Mediterranean off-shore), *Org. Geochemistry*, 10, 442-450.
- Altın, D. ve Koçyiğit, A. 1992. Kuzeybatı Anadolu güneyinin Jura-Erken Kretase'deki paleocoğrafik evrimi. *Türkiye Yerbilimleri Dergisi*, 1, 1-9.
- Altın, D., Koçyiğit, A., Farrinacci, A., Nicosia, U. ve Conti, 1991. Jurassic-Lower Cretaceous stratigraphy and paleogeographic evolution of the southern part of North Western Anatolia (Turkey), *Geology and Paleontology of Western Pontides, Turkey*.
- Altın, İ.E. 1973. Orta Sakarya Jeolojisi: 50. Yıl Yer Bilimleri Kong. Tebliği, Ankara, 159-191.
- Altın, İ.E. 1973b. Orta Sakarya Jeolojisi: 50. Yıl Yer Bilimleri Kong. Tebliği, Ankara, 159-191.
- Altın, İ. E. 1975. Paleosen yaşlı Kızılçay grubunun çökelme ortamları. İ.Ü. Fen Fak. Seri B, sayı 1-2, İstanbul.
- Arthur, M.A., Sageman, B.B. 1994. Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22, 499–551.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Albrecht, P. ve Connan, J. 1981. "Occurrence and Formation of Tricyclic and Tetracyclic Terpanes in Sediments and Petroleum", in *Advances in Organic Geochemistry*, 659–667.
- Baas, M., Pancost, R., Van Geel, B., Sinninghe Damste, J.S. 2000. A comparative study of lipids in Sphagnum species. *Org. Geochem*, 31, 535–541.

- Bailey, N.J.L., Burwood, R., Harriman, G.E. 1990. Application of pyrolysate carbon isotope and biomarker technology to organic facies definition an oil correlation problems in North Sea Basins. *Organic Geochemistry*, 16, 1157-1172.
- Batten, D.J. 1980. Use of transmitted light microscopy of sedimentary organic matter for evaluation of hydrocarbon source potential: Proceedings of the IV International Palynological Conference, Lucknow (1976-1977). 2, 589-594.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Markic, M., Gratzner, R., Lücke, A., Püttmann, W. 2003b. Paleoenvironmental implications from biomarker and stable isotope investigations on the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). *Org. Geochem.*, 34, 1277-1298.
- Belayouni H, Slansky M, Trichet J. 1990. A study of the organic matter in Tunisia phosphate series: relevance to phosphorite genesis in the Gafsa Basin (Tunisia). *Org Geochem.*, 15(1), 47-72.
- Belayouni H., Di Staso A., Guerrera F., Marti'n Marti'n M., Miclaşus C., Serrano F., Tramontana M. 2007. Stratigraphic and geochemical study of the organic-rich black shales in the Tarcaşu Nappe of the Moldavidian Domain (Carpathian Chain, Romania), Springer-Verlag, 98, 157-176.
- Beseme, P. 1967. Kabalar senklinalinin (Göynük -Bolu) genel ve uygulamalı jeolojik etüdü: MTA Raporu (No: 4629).
- Beseme P. 1969. Kabalar bitümlü senklinali. MTA Rapor No 4629.
- Bordenave, M.L. 1993. Applied petroleum geochemistry. Éditions Technip, Paris, 524.
- Bray, E.E., Evans, E.D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Brincat, D., Yamada, K., Ishiwatari, R., Uemura, H., Naraoka, H., 2000. Molecular-isotopic stratigraphy of long-chain nalkanes in Lake Baikal Holocene and glacial age sediments. *Org. Geochem.*, 31, 287-294.
- Calvert, S.E. 1983. Can, Soc, Petr, Geologist News Letter, 10 (2), 1-2.
- Caplan, M.L., Bustin, R.M. 1998. Paleoceanographic controls on geochemical characteristics of organic-rich Exshaw mudrocks: role of enhanced primary productivity. *Organic Geochemistry*, 30, 161-188.
- Castillo, J.B.D., Brooks, C.J.W., Cambie, R.C., Eglinton, G. 1967. The taxonomic distribution of some hydrocarbons in gymnosperms. *Phytochemistry*, 6, 391-398.
- Chikaraishi, Y., Naraoka, H. 2003. Compound-specific δD - $\delta^{13}C$ analyses of n-alkanes extracted from terrestrial and aquatic plants. *Phytochemistry*, 63, 361-371.
- Clark, J. and Philip, R.P. 1989. "Geochemical Characterization of Evaporite and Carbonate Depositional Environments and Correlation of Associated Crude Oils in the Black Creek Basin", *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 37, 401-416.
- Clementz, D.M. 1979. Effect of oil and bitumen saturation on source-rock pyrolysis: AAPG Bulletin, 63, 2227-2232.
- Collister, J.W., Rieley, G., Stern, B., Eglinton, G., Fry, B. 1994. Compound-specific $\delta^{13}C$ analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Org. Geochem.*, 21, 619-627.
- Connan, J. 1993. Molecular geochemistry in oil exploration // Applied Petroleum Geochemistry / M. L. Bordenave (ed.). Paris , 175-204.

- Curtis J.B., Kotarba M.J., Lewan M.D., Wieclaw D. 2004. Oil/source rock correlations in the Polish Flysch Carpathians and Mesozoic basement and organic facies of the Oligocene Menilite Shales: insights from hydrous pyrolysis experiments. *Org Geochem.*, 35, 1573–1596.
- De Laune, R.D. 1986. The use of $\delta^{13}\text{C}$ signature of C-3 and C-4 plants in determining past depositional environments in rapidly accreting marshes of the Mississippi River deltaic plain, Louisiana, U.S.A. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 59, 315-320.
- Degens, E.T. 1969. Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In *Organic Geochemistry*. Eglinton and Murphy, eds. Springer Verlag, 304-329.
- Degens, E.T. 1989. Perspectives on biogeochemistry. Springer, Berlin Heidelberg New York, 423.
- Deines, P. 1980. The isotopic composition of reduced organic carbon. In: *Handbook of environmental isotope geochemistry*, eds. Fritz, P., Fontes, J.C., Elsevier, 546.
- Demaison, G.J., Moore, G.T. 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 64, 1179–1209.
- Demirkol, C. 1973 Üzümlü-Tuzaklı (Bilecik ili) dolayının jeolojisi İ. Ü. Fen Fak. Doktora tezi Tatbiki Jeoloji Kürsüsü (yayımlanmamış).
- Demirkol, C. 1977. Üzümlü-tuzaklı (Bilecik) dolayının jeolojisi. *TJK Bült.*, 20/1, 9-16.
- Durand, B., Espitalie, J., Et Nicaise, G. 1972. Etude de la matiere organique insoluble des Argiles du Toarcien de Bassin de Paris. Etude par les procedes optiques analyse elementaire, etude microscopie et diffraction electroniques: *Rev. Ist. Fr. Petr.*, 27, 865-884.
- Durand, B. 1980. Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks. Editions Technip Paris, 519.
- Dydik, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassel, S.C., Eglinton, G. 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216–222.
- Ediger, V.Ş., Soylu, C. 1993. Petrol Jeologları İçin Organik Jeokimya, TPAO Araştırma Merkezi Grubu Eğitim Yayınları, no. 23, 169 s. Eds., 2, 1-91.
- Eroskay, O. 1965. Paşalar Boğazı Gölpazarı sahasının jeolojisi. *İstanbul Univ. Fen Fak. Mecm. Seri B.*, 3-4, 135-170.
- Espitalie, J., Laporte, J. L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P. and Paulet, J. 1977. Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potentiel petrolier et de leur degre d'evolution. *Institute François Petroleum Review*, 32, 23-43.
- Espitalie, J., Madec, M., Tissot, B. 1977. Source rock Chracterization, 9 th offshore technology conference, 439-444.
- Espitalie, J., Marquis, F., and Barsony, I. 1984. 'Geochemical Logging'. In: *Analytical Pyrolysis – Techniques and Applications*. Voorhees, K.J. (editor). Butterworth: Guildford UK., 276-304.
- Espitalié, J., Deroo, G., Marquis, F. 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications, Premiere Partie. *Rev. Inst. Fr. Pet.* 40, 563-579.
- Ficken, J.J., Li, B., Swain, D.L., Eglinton, G. 2000. An nalkanes proxy for the sedimentary input of submerged floating freshwater aquatic macrophytes. *Org. Geochem.*, 31, 745–749.

- Fontugne, M.R. and Calvert, S.E. 1992. Late Pleistocene variability of the carbon isotopic composition of organic matter in the eastern Mediterranean: monitor of changes in carbon source and atmospheric CO₂ concentrations. *Paleoceanography*, 7, 1-20.
- Fuex, A.N. 1977. The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. *Journal Geochemistry Exploration*, 7, 155-188.
- Fu Jiamo, Guoying, S., Pingang, P., Brassell, S.C., Eglinton, G. and Jigang, J. 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rock in china, *Adv. In Org. Geochem.*, 10, 119-126.
- Fuhrmann, A., Mingram, J., Lücke, A., Lu, H., Horsfield, B., Liu, J., Negendank, J. F. W., Schleser, G.H., Wilkes, H. 2003. Variations in organic matter composition in sediments from Lake Huguang Maar (Huguangyan), south China during the last 68 ka: implications for environmental and climatic change. *Organic Geochemistry*, 34, 1497-1515.
- Galimov, E.M. 1973. Carbon isotopes in oil and gas geology. Nedra Press, Moscow. Transl., 682.
- Galimov, E.M. 1980. ¹³C/¹²C in kerogens. In: *Kerogen*, eds. Durand, B., Édition Technip, Paris, 519.
- Galimov, E.M. 1986. The isotopic method of identifying oil-source beds applied to several regions of the USSR. *International Geology Review*, 28, 600-618.
- Gedik, İ., Aksay, A. 2002. 1:100.000 ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları Adapazarı-H25 Paftası, MTA, Ankara.
- Gehman, H.M. 1962, Organic Matter in Limestones, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 26, 885-897.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J., Oro', J. 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9, 603-612.
- George, S.C., Ruble, T.E., Dutkiewicz, A., Eadington, P.J. 2001. Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Applied Geochemistry*, 16, 451-473.
- Geze, Y. 2007. Miyosen Himmetoğlu formasyonu organik kayaçlarının (Göynük-Bolu) organik jeokimyasal yönden incelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Ankara, 91.
- Göncüoğlu, M. C., Turhan, N., Şentürk, K., Uysal, Ş., Özcan, A. ve Işık, A. 1996. Orta Sakarya'da Nallıhan Sarıcakaya arasındaki yapısal birliklerin jeolojik özellikleri. MTA. Rap. No:10094 (yayımlanmamış).
- Grantham, P.J., Wakefield, L.L. 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organic Geochemistry*, 12, 61-73.
- Granit, S., Şener, M. 1987. Sarıcakaya, Eskişehir ve Çamalan Beydili Ankara bölgesinin jeolojisi. MTA Rapor No: 8400.
- Han, B.J., McCarthy, E.D., Hoeven, W., Calvin, M., Bradley, W.H. 1968. Organic geochemical studies, II. A preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, in bacteria, and in a recent lake sediment. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 59, 29-33.
- Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J., Sinninghe Damste, J.S. 1987, Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a paleoenvironmental indicator. *Nature*, 330, 641-643.

- Hillaire-Marcel, C. 1986. Isotopes and food. In: Handbook of environmental isotope geochemistry, eds. Fritz, P., Fontes, J.C., Elsevier, 546.
- Hoefs, J. 1997. Stable isotope geochemistry, 4th. Edition, Springer, Berlin Heidelberg New York, 201.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G. 1976. Sterols as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40, 323– 330.
- Huang, W.Y., Meinschein, W.G. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739– 745.
- Hunt, J.M. 1979. Petroleum geochemistry and geology. Freeman W.H., San Francisco, 1–617.
- Hunt, J.M. 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. W.H.Freeman and Company, New York, 743.
- Hunt, J. 1996. Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman, San Francisco.
- Hutton, A.C. 1987. Petrographic classification of oil shales. *Inter. J. Coal Geology*, 8, 203-31.
- Ingall, E.D. and Cappellen P. 1990. Relation between sedimentation rate and burial of organic phosphorous and organic carbon in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 373-386.
- Ingall, E.D., Bustin, R.M., Van Cappellen, P. 1993. Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 303-316.
- Jackson, K.S., Hawkins, P.J., Bennett, A.J.R. 1985. Regional facies and geochemical evolution of Southern Denison Trough. *Australian Petroleum Exploration Association Journal*, 20, 143-158.
- Jarvie, D.M., Tobey, M.H. 1999. TOC, Rock-Eval and SR Analyzer Interpretive Guidelines, Application Note 99-4. Humble Instruments and Services, Inc. Geochemical services Division, 11.
- Jonathan, D., Le Tran, K., Oudin, S.L. and Van der Weide, B.M. 1976. Les methodes d'physico-chimie de la matiere organique: *Bull. Centre Rech. Pau. SNPA*, 10(1), 39-109.
- Jones, R.W. ve Demaison, G.J. 1982. In "Proceedings of the second ASCOPE conference and exhibition, Manila, 51-68.
- Jones R.W. 1987. Organic facies: Advances in Petroleum Geochemistry (Brooks, J., and Welte, D., eds.), 2, 1-9.
- Katz, B.J. 1983. Limitations of "Rock-Eval" pyrolysis for typing organic matter. *Organic Geochemistry*, 4, 195–199.
- Kennedy, M.J., Pevear, D.R., Hill, R.J. 2002. Mineral surface control of organic carbon in black shale. *Science*, 295, 657–660.
- Ketin, L. 1966. Anadolu'nun tektonik birlikleri: *MTA Dergisi*, 66, 20 - 34.
- Ketin, İ. 1984. Türkiye'nin bindirmeli - naplı yapısında yeni gelişmeler ve bir örnek: Uludağ Masifi. *Ketin Sempozyumu*. TJK., 227.
- Killops, D., Killops, J. 1993. An introduction to organic geochemistry. Longman Sc. Tech.
- Koralay, D.M., Sarı, A. 2008. Ağsıklar civarı (Göynük/Bolu) bitümlü kayalarındaki organik karbon ve iz element zenginleşmeleri. *Yerbilimleri/Geosound Dergisi*, 53, 247-266.

- Leythaeuser, D., Schwarzkopf, T. 1986. The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. *Org. Geochem.*, 10, 191–197.
- Markic, M., Sachsenhofer, R.F. 1997. Petrographic composition and depositional environments of the Pliocene Velenje lignite seam (Slovenia). *Int. J. Coal Geol.*, 33, 229–254.
- Maynard, J.B. 1981. Carbon isotopes as indicators of dispersal patterns in Devonian-Mississippian shales of the Appalachian Basin. *Geology*, 9, 262–265.
- Mc Kirdy, D.M. 1981. A geochemical comparison of some crude oils from pre-Ordovician carbonate rocks, *Adv. In Org. Geochemistry*, 99–107.
- Mello M.R., Gallianone, P.C., Brassel, S.C. and Maxwell, J.R. 1988. “Geochemical and Biological Marker Assessment of Depositional Environments using Brazilian Offshore Oils”, *Marine and Petroleum Geology*, 3, 205–223.
- Meybeck, M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, 287, 401–428.
- Miles, A.J. 1989. *Illustrated Glossary of Petroleum Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford, New York, USA.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K., Galegos, E.J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69, 1255–1268.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A., Kruege, M.A. 1995. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes: Scotian Basin, Canada. *Organic Geochemistry*, 22 (1), 85–104.
- Murphy, A.E., Sageman, B.B., Hollander, D.J., Lyons, T.L., Brett, C.E. 2000b. Black shale deposition and faunal overturn in the Devonian Appalachian Basin: clastic starvation, seasonal watercolumn mixing, and efficient biolimiting nutrient recycling. *Paleoceanography*, 15, 280–291.
- Orkan, N. 1972. Osmaneli-Ciciler (Bilecik ili) alanının jeoloji incelemesi. *Tatbiki jeoloji kürsüsü arşivi (yayımlanmamış)*.
- Othman, R.S. 2003. *Petroleum Geology of Gunnedah-Bowen-Surat Basins, Northern New Wales (Stratigraphy, Organic Petrology and Organic Geochemistry)*, PhD Thesis(unpublished), University of New South Wales, 312.
- Ourisson, G., Albrecht, P., Maxwell, J.R., Wheatley, R.E. 1979. The hopanoids. *Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. Pure and Applied Chemistry*, 51, 709–729.
- Palacas, J. G., D. E. Anders and J. D. King. 1984. South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks of petroleum, In *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*, AAPG, *Studies in Geology*, 18, 71–96.
- Pedersen, T.F., Calvert, S.E. 1990. Anoxia vs. productivity: what controls the formation of organic-carbon-rich sediments and sedimentary rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74, 454–466.
- Peters, K. E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 70, 318–329.
- Peters, K., Moldowan, M. 1993. *The biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall.

- Peters, K.E., and Cassa, M.R. 1994. Applied source rock geochemistry, in L.B. Magoon and W.G. Dow, eds., *The petroleum system from source to trap*: AAPG Memoir, 60, 93-120.
- Peters, K.E., Walters, C.C. Moldowan, J.M. 2005, *The Biomarker Guide*. Cambridge University Press, 1155.
- Philp, R.P., Mansuy, L. 1997. Petroleum geochemistry: concepts, applications, and results. *Energy Fuels*, 11, 749–760.
- Powel, T.G., Mc Cardy, D.M. 1970. The effect of source material, rock type and diagenesis on the n-alkane content of sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 523–633.
- Prasolov, E. M. 1990. *Isotope Geochemistry and the Origins of Natural Gases*. Nedra Press, Leningrad, 127.
- Pratt, L.M. and Threlked, C.N. 1984. Stratigraphic significance of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in mid-Cretaceous rocks of the Western Interior, U.S.A., in: Stott, D.F. and Glass, D.J. (Eds.), *The Mesozoic of Middle North America*. Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir, 9, 305-312.
- Philip R.P. and Gilbert, T.D. 1986. “Biomarker Distributions in Australian Oils Predominantly Derived from Terrigenous Source Material”. *Organic Geochemistry*, 10, 73–84.
- Radke, M. 1987. *Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons*. London, 141–205.
- Rieley, G., Collier, R.J., Jones, D.M., Eglinton, G., Eakin, P.A., Fallick, A.E. 1991. Source of sedimentary lipids deduced from stable carbon-isotope analyses of individual compounds. *Nature*, 352, 425–427.
- Rubenstein, I., Sieskind O. and Alberecht, P. 1975. Rearranged sterans in a shale: occurrence and simulated formation: *Journal of Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1, 1833-1836.
- Rullkötter, J., Meyer, P. A., Schaefer R. G. and Dunham, K. W. 1986. Oil generation in the Michigan Basin: A biological marker and carbon isotope approach, *Adv. In Org. Geochem.*, 10, 359-365.
- Rullkötter J. 2006. Organic matter: The driving force for early diagenesis. *Springer*, 2, 125-168.
- Sackett, W.M., 1964. The depositional history and isotopic organic carbon composition of marine sediments. *Marine Geology*, 2, 173-185.
- Sackett, W.M. 1989. Stable isotope studies on organic matter in the marine environment. In: *Handbook of environmental isotope geochemistry*, eds. Fritz, P., Fontes, J.C., Elsevier, 546.
- Sageman, B.B., Murphy, A.E., Werne, J.P., Ver Straeten, C.A., Hollander, D.J., Lyons, T.W. 2003. A tale of shales: the relative roles of production, decomposition, and dilution in the accumulation of organic-rich strata, Middle–Upper Devonian, Appalachian basin. *Chemical Geology*, 195, 229–273.
- Salmon, V., Derenne, S., Lallier-Verge’s, E., Largeau, C., Beaudoin, B. 2000. Protection of organic matter by mineral matrix in a Cenomanian black shale. *Organic Geochemistry*, 31, 463–474.
- Saner, S. 1977. Gevye-Osmaneli Gölpazarı-Taraklı alanının jeolojisi: Eski çökeltme ot-rtamları, çökeltmenin evrimi, Doktora tezi, İstanbul Üniv., 312 (yayımlanmamış).

- Saner, S. 1978. Orta Sakarya'daki Üst Kretase-Paleosen-Eosen çökeltme ilişkileri ve Anadolu'da petrol aramalarındaki önemi. Türkiye 4. Petrol Kongresi, 95-115.
- Saner, S. 1980. Mudurnu-Göynük havzasının Jura ve sonrası çökeltim nitelikleriyle paleocoğrafya yorumlanması. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni, 23, 39-52.
- Sarı, A. 1985. Himmetoğlu yöresinin ekonomik jeolojisi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniv. Fen Fak. Arşivi.
- Sarı, A., Sonel, N. 1995. Bir bölgede Kaynak Kayanının Türetebileceği Petrol Miktarının Hesaplanmasına Türkiyeden Örnekler. Türkiye Enerji Bülteni, 2(1).
- Sarı, A., Sonel, N. 2000. Gölsel bitümlü kayaçların organik jeokimyasal özellikleri ve ekonomik kullanım olanakları. Yerbilimleri/Geosound Dergisi, 37, 55-73.
- Sarı, A., Aliyev, S.A. 2005. Source rock evaluation of the lacustrine oil shale bearing deposits: Göynük/Bolu, Turkey. Energy Sources, 27, 279-298.
- Sarı, A., Aliyev, S.A. 2006. Organic geochemical characteristics of the Paleocene-Eocene Oil Shales in the Nallıhan Region, Ankara, Turkey. Journal of Petroleum Science and Engineering, 53, 123-134.
- Schidlowski, M., Hayes, J.M., Kaplan, I.R. 1983. Isotopic inferences of ancient biochemistries: carbon, sulfur, hydrogen, and nitrogen. In: Earth's earliest biosphere: its origin and evolution, eds. By Shopf, J.W., Princeton University Press, 610.
- Schoell, M. 1988. Multiple origins of methane in the earth. Chemical Geology, 71, 1-10.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M. 1981. "Palaeoreconstruction by Biological Markers", Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 783-794.
- Shanmugam, G. 1985. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil, Gippsland Basin, Australia. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 69, 1241-1254.
- Sieskind, O., Joly, G., Albrecht, P. 1979. Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effects of clay minerals. Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 1675-1679.
- Silliman, J.E., Meyers, P.A., Bourbonniere, R.A. 1996. Record of postglacial organic matter delivery and burial in sediments of Lake Ontario. Org. Geochem., 24, 463-472.
- Simoneit, B.R.T. 1978. The organic chemistry of marine sediments. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), second ed., Chemical Oceanography, 7, 233-311.
- Sinninghe Damste, J.S., Kenig, F., Koopmans, M.P., Koster, J., Schouten, S., Hayes, J.M., de Leeuw, J.W. 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 1895-1900.
- Sofer Z. 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils; Applications to source depositional environments and petroleum alteration, AAPG Bull., 68, 31-49.
- Sonel, N., Sarı, A. 2004. Ereğli-Ulukışla (Konya-Niğde) Havzasının Hidrokarbon Potansiyelinin İncelenmesi. Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., 19(4), 393-403.
- Stahl, W.J. 1977. Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration. Chemical Geology, 20, 121-149.
- Stasiuk, L.D., Wendte, J., and Chow, N. 1995. The application of organic petrography in evaluating productivity versus preservation controls on accumulation of organic-rich carbonate successions. Geological Society of America, Annual Meeting, New Orleans.

- Şener, M., Şengüler, İ. 1991. Beypazarı bitümlü marnlarının jeolojisi ve ekonomik kullanım alanları MTA Rapor No: 9202.
- Şener, M., Şengüler, İ. 1992. Hatıldağ (Bolu-Göynük) bitümlü şeyl sahasının jeolojisi ve teknolojik kullanımı. MTA Raporu, rapor no:9445.
- Şener, M. 1993. Neojen yaşlı Himmetoğlu (Bolu-Göynük) bitümlü şeyl sahasının litostratigrafik ve tektonik özellikleri. TJ Bülteni, 36, 45-57.
- Şener, M., Şengüler, İ. 1997. Geological , mineralogical and geochemical characteristics of oil shale bearing deposits in the Hatıldağ oil shale field, Göynük, Turkey, Fuel., 77(8), 871–880.
- Şener, M., Şengüler, İ. 1998. Geological, mineralogical and geochemical characteristics of oil shale bearing deposits in the Hatıldağ oil shale field, Göynük, Turkey. Fuel, 77, 871-880.
- Taka, M. ve Şener, M. 1988. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasının bitümlü şeyl olanakları ve sondajları. MTA Rap. No:8533, Ankara.
- Taka, M. 1988. Himmetoğlu (Göynük - Bolu) sahasının bitümlü şeyi olanakları ve sondajları. MTA Raporu, rapor no: 8533.
- Tekin, E. ve Sarı, A. 2000. Kabalar formasyonu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyllerindeki hidrokarbon damlalarının morfolojileri. Yerbilimleri/Geosound Dergisi.No.36, 107-121
- Tissot, B. and Espitalie, J. 1975, L'Evolution thermique de la matiere organique des sediments : Rev. Inst. Fr. Petrole, 30(5), 743-777.
- Tissot, B., Pelet, P., Roucache, J. and Combaz, A. 1977. "Utilisation des n-Alcanes Comme Fossiles Geochimiques Indicateurs des Environnements Geologiques", in Advances in Organic Geochemistry, 117–154.
- Tissot, B., Welte, D.H. 1978. Petroleum Formation and occurrence. Springer Verlag, 538.
- Tissot, B.P., Welte, D.H. 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag, 699.
- Türkecan, A., Dinçel, A., Hepşen, N., Papak, İ., Akbaş, B., Sevin, M., Özgür, İ. B., Bedi, Y., Mutlu, G., Sevin, D., Ünay, E., Saraç, G. Ve Karataş, S. 1991. Bolu-Çankırı (Köroğlu Dağları) arasındaki Neojen yaşlı volkanitlerin stratigrafisi ve petrolojisi. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni, 6, 85-103.
- Tyson, R.V. 1995. Sedimentary organic matter: organic facies and palynofacies. Chapman & Hall, London, 615.
- Tyson, R.V., Pearson, TH. 1991. Modern and ancient continental shelf anoxia: an overview. Geol. Soc. Spec. Pub., 58, 1 – 24.
- Volkman, J.K. 1986. A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. Organic Geochemistry, 9, 83–99.
- Volkman, J.K. 2003. Sterols in microorganisms. Applied Microbiology and Biotechnology, 60, 496–506.
- Wedepohl, K.H. 1971. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. In: Ahrens, L.H., Press, F., Runcorn, S.K., Urey, H.C. (Eds.), Physics and Chemistry of the Earth, 8, 305– 333.
- Wehner H. 1989. Organic-Geochemical studies in the Visayan basin, Philippines. Geol. Jb., 70, 317-348.
- Weizer, J. 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. In: Carbonates, mineralogy and chemistry (Review in Mineralogy), eds. Reeder, R.J., 394.

- Wilkes, H., Ramrath, A., Negendank, J.F.W. 1999. Organic geochemical evidence for environmental changes since 34,000 yrs BP from Lago di Mezzano, central Italy. *J. Paleolimnol.*, 22, 349–365.
- Xie, S., Lai, X., Yi, Y., Gu, Y., Liu, Y., Wang, X., Liu, G., Liang, B. 2003. Molecular fossils in a Pleistocene river terrace in southern China related to paleoclimate variation. *Org. Geochem.*, 34, 789–797.
- Zumberge, J.E. 1987. “Prediction of Source Rock Characteristics Based on Terpane Biomarkers in Crude Oils. A Multivariate Statistical Approach”. *Geochim Cosmochim Acta*, 51, 1625–1637.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sonay BOZKURT

Doğum Yeri : Karabük

Doğum Tarihi : 15.07.1988

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Mehmet Beyazıt Lisesi (2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü (2010)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği

Anabilim Dalı (Eylül 2010- Temmuz 2012)