ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORGANİK MADDECE ZENGİN KAYAÇLARIN (KÜRNÜÇ-GÖYNÜK/BOLU) ORGANİK MADDE TÜRÜ VE ORGANİK KARBON MİKTARLARININ HİDROKARBON TÜRÜM POTANSİYELİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ekin ÖZAKAR

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2012

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ORGANİK MADDECE ZENGİN KAYAÇLARIN (KÜRNÜÇ-GÖYNÜK/BOLU) ORGANİK MADDE TÜRÜ VE ORGANİK KARBON MİKTARLARININ HİDROKARBON TÜRÜM POTANSİYELİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Ekin ÖZAKAR

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SARI

Kürnüç (Göynük/Bolu) civarında yüzlek veren, koyu gri ve koyu kahve renkli, organik karbonca zengin bitümlü kayaçların kerojen tipi Tip I-Tip II'dir. Bu çalışmada piroliz analizleri ile incelenen örneklerin TOC değerleri 2.52-8.38 wt % aralığında (ortalama 6.08 wt %) belirlenmiştir. Bu çalışmada, Piroliz analizleri (TOC, HI, OI, Tmax, S_1, S_2, S_3) ve Gaz kromatografi (GC) ve Gaz kromatagrafi - kütle spektrometresi (GC-MS) yöntemleri, Duraylı karbon izotop ($\delta^{13}C$) analizi ile organik petrografik analizler (alttan aydınlatmalı mikroskop) kullanılarak, Kürnüç civarı organik kökenli kayaçların kaynak kaya potansiyelleri değerlendirilmiş ve mükemmel petrol türüm potansiyeline sahip oldukları tespit edilmiştir.

Ekim 2012, 108 sayfa

Anahtar Kelimeler: Organik Jeokimya, Bitümlü Şeyl, Organik Madde, Hidrojen İndeks, Oksijen İndeks, Organik Karbon, Kerojen

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION ON THE EFFECT OF ORGANIC CARBON QUANTITY AND ORGANİC MATTER TYPE OF THE ORGANIC MATTER RICH ROCKS (KÜRNÜÇ-GÖYNÜK/BOLU) ON THE OIL GENERATING POTENTIAL

Ekin ÖZAKAR

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

Supervisor: Prof. Dr. Ali SARI

The Kerogen type of the bituminous rocks which are dark gray-dark brown colored, rich in organic carbon and exposed in Kürnüç area (Göynük/Turkish Province of Bolu) is Type I and Type II. The TOC values of the samples examined in this study with pyrolysis analysis were determined to range 2.52 to 8.38 wt% (average 6.08 wt%). In this study, the source rock potential of rocks of organic origin around Kürnüç was evaluated by using the pyrolysis analysis (TOC, HI, OI, Tmax, S_1, S_2, S_3) and Gas Chromatography (GC)-Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Stable carbon istope ($\delta\ ^{13}C$) analysis and organic petrographic analysis (Bottom Illuminated Microscope), and it has been found out that these rocks have an excellent oil generating potential.

October 2012, 108 pages

Key Words: Organic Geochemistry, Bituminous Shale, Organic Matter, Hydrogen Index, Oxygen Index, Organic Carbon, Kerogen

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu tez konusunu bana öneren ve yardımlarını eksik etmeyen, bu konu hakkında kendimi geliştirmemi sağlayan değerli danışman hocam Prof Dr. Ali SARI (Ankara Üniversitesi, Mühendsilik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Yatakları Anabilim Dalı)'ya, tüm tez dönemi boyunca ve daha önceki aşamalarda yardımlarını esirgemeyen Prof Dr. Şükrü KOÇ (Ankara Üniversitesi, Mühendsilik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Maden Yatakları Anabilim Dalı) ve Dr. Derya KOCA'ya, her zaman yanımda olan ve beni cesaretlendiren Eren KARAKUŞ'a, değerli arkadaşlarım ve meslektaşlarım İrem İLBAY, Sonay BOZKURT, Tuğcan YARICI, Zeynep DÖNER, Zeynep ERGUN, Tugba SEZEN, Nilay BAŞKURT, Ceren YURTSEVER, ve Hilal ENGİN'e, tüm bu dönem boyunca yanımda olan Ceyda HAFIZOĞLU ve Gamzenur ÖZSİN'e, çalışmam için her türlü imkanı sunan başta annem, babam, abim olmak üzere sevgili Cenk KIRAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ekin ÖZAKAR
Ankara, Ekim 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**
ABSTRACT ..... **İİ**
TEŞEKKÜR ..... **İİİ**
SİMGELER DİZİNİ ..... **Vİ**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **Vİİ**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **İX**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Çalışma Alanının Tanıtımı ve Coğrafik Konumu **1**
1.2 Çalışmanın Amacı **2**
1.3 Önceki Çalışmalar **3**
2. MATERYAL VE YÖNTEM **9**
2.1 Arazi Çalışmaları **9**
2.2 Laboratuvar Çalışmaları **9**
2.2.1 Piroliz (Rock-Eval)/TOK analizleri **10**
2.2.2 Spor renk indeks (SCI) analizi **13**
2.2.3 Gaz kromatografi (GC) analizi **13**
2.2.4 Gaz kromatografi – kütle spektrometresi (GC-MS) analizi **15**
2.2.5 Duraylı karbon izotop analizi ($\delta\ ^{13}C$) **16**
2.3 Büro Çalışmaları **16**
3. GENEL JEOLOJİ **17**
3.1 Bölgesel Jeoloji **17**
3.2 İnceleme Alanının Stratigrafisi **23**
3.2.1 Sarıcakaya granitoyidi (Csg) **23**
3.2.2 Bayırköy formasyonu (Jba) **24**
3.2.3 Bilecik kireçtaşları (Jkb) **24**
3.2.4 Soğukçam formasyonu (JKs) **25**
3.2.5 Yenipazar formasyonu (Kye) **26**
3.2.6 Selvipınar formasyonu (Tps) **29**
3.2.7 Kızılçay formasyonu (Tpek) **29**
3.2.8 Güvenç formasyonu (Teg) **31**
3.2.9 Gemiciköy formasyonu (Temg) **32**
3.2.10 Hançili formasyonu (Tmh) **32**
3.2.11 Alüvyon (Qal) **33**
3.3 Çalışma Alanı Ölçülü Stratigrafik Kesiti **33**
4. BİTÜMLÜ ŞEYLLER **43**
4.1 Bitümlü Şeyllerin Petrol Hammaddesi Olarak Önemi ve Kullanım Alanları **45**
5. ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER **47**
5.1 Piroliz (Rock-Eval) Analizleri **47**
5.1.1 Organik madde miktarı ve kaynak kaya potansiyeli **47**
5.1.2 Organik madde tipi **53**
5.1.3 Isısal olgunlaşma **60**
5.1.4 Hidrokarbon üretme potansiyeli **65**
5.1.5 Organik fasiyes incelemeleri **70**
5.2 Gaz Kromatografi (GC) Analizi **73**
5.2.1 n-alkan dağılımları **75**

5.2.2 İzoprenoidler 77
5.2.3 İzoprenoid/ n-alkan oranları 78
5.3 Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi 79
5.3.1 m/z 191 triterpanlar 80
5.3.1 m/z 217 steranlar 85
5.4 Duraylı Karbon İzotop Analizi (IRMS) 90
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 95
KAYNAKLAR 99
ÖZGEÇMİŞ 108

KISALTMALAR DCZİNİ

TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu
TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
ÖSK	Ölçülü Stratigrafik Kesit
OC	Organik Karbon
TOC	Toplam Organik Karbon
HI	Hidrojen İndeksi
OI	Oksijen İndeksi
PI	Üretim İndeksi
PY	Jenetik Potansiyel
SCI	Spor renk İndeksi
GC	Gaz Kromatografi
GC-MS	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometresi
KTI	Karbon Tercih İndeksi
Pr	Pristan
Ph	Fitan
PDB	Pee Dee Belemnitella
CV	Canonical Variable

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çalışma alanına ait yer bulduru haritası (ölçeksiz) 1
Şekil 2.1 Rock-Eval VI cihazı 12
Şekil 2.2 Rock-Eval pirolizi esnasında elde edilen pikler ve Tmax değeri 13
Şekil 2.3 Agilent 6850 gaz kromatografi (GC) cihazı 14
Şekil 2.4 Agilent 5975C gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı 15
Şekil 2.5 GV instruments isoprime EA-IRMS cihazı 16
Şekil 3.1 Türkiye' nin paleotektonik birimleri (Okay ve Tüysüz 1999) 17
Şekil 3.2 Çalışma alanının genel jeoloji haritası (Gedik ve Aksay 2002) 17
Şekil 3.3 Türkiye diri fay haritası (MTA 2012) 17
Şekil 3.4 Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik kolon kesiti (Gedik ve Aksay 2002) 22
Şekil 3.5 Çalışma alanı ölçülü stratigrafik kesiti-1. kısım 34
Şekil 3.6 Çalışma alanı ölçülü stratigrafik kesiti-2. kısım 35
Şekil 3.7 Kırmızımsı, bordo-yeşil renkli kumtaşı seviyesi 17
Şekil 3.8 Krem renkli marn ve koyu yeşil renkli marn ardalanmalı seviye 37
Şekil 3.9 Koyu yeşil renkli dolomitli marn seviyesi 37
Şekil 3.10 Tabanda bej renkli marn, üste doğru krem renkli marn seviyesi 38
Şekil 3.11 Koyu yeşil renkli dolomitli marn, krem bej renkli fosilli marn ardalanmalı seviye 38
Şekil 3.12 Dolomitli bitümlü şeyl seviyesi 39
Şekil 3.13 Dolomitli bitümlü marn seviyesi 40
Şekil 3.14 Koyu siyah renkli, bol organik maddeli, dolomitli bitümlü şeyl seviyesi 40
Şekil 3.15 Koyu yeşil renkli dolomitli marn ve ara seviyelerde gözlenen killi kireçtaşı seviyesi 41
Şekil 3.16 Dolomitli bitümlü marn, dolomitli bitümlü kiltaşı ve dolomitli bitümlü şeyl seviyesi 42
Şekil 4.1 Organik maddenin birikimini gösteren temel ortamlar (Arthur ve Sageman 1994'den derlenmiştir) 44
Şekil 5.1 İncelenen örneklerin ortalama şeyllere göre C_{org} zenginleşmeleri 49
Şekil 5.2 İncelenen örneklerin C_{org} verilerinin frekans dağılımları 49
Şekil 5.3 Oksijen Indeks-Hidrojen Indeks diyagramı (Van Krevelen 1984, Tissot ve Welte 1984) 56
Şekil 5.4 HI -Tmax diyagramına göre kerojen tiplerinin sınıflaması (Espitalie vd. 1977) 57
Şekil 5.5 İncelenen örneklerin HI sınır değerleriyle ilişkilendirilmiş S_2-TOC diyagramındaki konumları (Langford ve Blanc-Valeron 1990) 58
Şekil 5.6 Spor Renk İndeksi (SCI) sınıflandırması (Fischer vd. 1981) 64
Şekil 5.7 İnceleme alanına ait örneklerin maseral grup bileşimi ve hidrokarbon türüm potansiyeli üçgen diyagramına göre konumları (Tissot ve Welte 1978) 66
Şekil 5.8 HI Ve TOC değerlerine göre köken zenginliği diyagramı (Jackson vd. 1985) 69
Şekil 5.9 Mevcut hidrokarbon üretme potansiyelini gösteren S_2-TOC diyagramı (Peters ve Cassa 1994). 69

Şekil 5.10 Yerli ve yerli olmayan hidrokarbonları gösteren S_1-TOC diyagramı (Hunt 1995) 70
Şekil 5.11 Organik fasiyeslerin şematik görünümü (Altunsoy ve Özçelik 1993) 72
Şekil 5.12 KÜ-19 no'lu örneğin doymuş hidrokarbon fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı 73
Şekil 5.13 KÜ-35 no'lu örneğin doymuş hidrokarbon fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı 74
Şekil 5.14 KÜ-41 no'lu örneğin doymuş hidrokarbon fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı 74
Şekil 5.15 KÜ-50 no'lu örneğin doymuş hidrokarbon fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı 75
Şekil 5.16 İnceleme alanı bitümlü kayaçların pristan/N-C_{17}- fitan/N-C_{18} diyagramı (Hunt 1995) 79
Şekil 5.17 KÜ-35 no' lu örneğe ait m/z 191 Triterpan fragmentogramı 80
Şekil 5.18 KÜ-35 no' lu örneğe ait m/z 217 Steran fragmentogramı 85
Şekil 5.19 Çökelme ortamı belirteci C_{27}, C_{28} Ve C_{29} normal steranların üçlü diyagramı (Huang ve Meinchein 1979'dan derlenmiştir) 88
Şekil 5.20 C_{28}/C_{29} oranına göre belirlenen yaş diyagramı (Grantham ve Wakefield 1988) 90
Şekil 5.21 İnorganik bileşiklerin, organik bileşiklerin, denizel ve karasal organizmaların karbon izotop kompozisyonlarının karşılaştırmaları (Schidlowski vd. 1983, Degens 1989) 91
Şekil 5.22 Karbonat organizmalar, kerojen ve petrol ürünlerinin izotopik karbon kompozisyonu (Fuex 1977, Schidlowski vd. 1983 Bordenave vd. 1993) 92
Şekil 5.23 Doymuş ve aromatik hidrokarbon fraksiyonu için δ^{13} C değerlerine dayanan petrol korelasyonu ve kaynakla ilgili diyagram (Sofer 1984'ten derlenmiştir) 94

ÇİZELGELER DİZİNİ

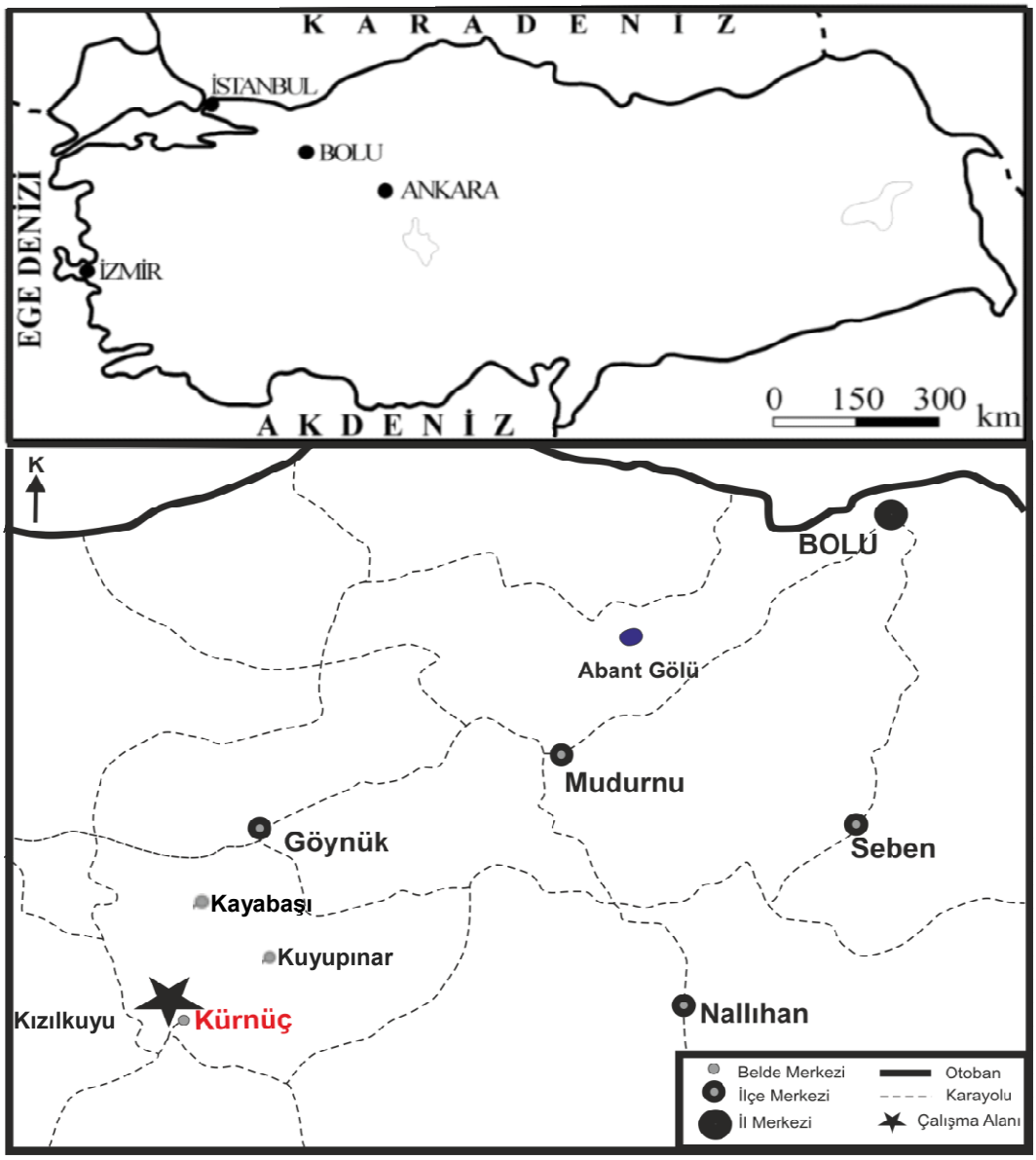
Çizelge 5.1 Çalışma alanına ait örneklerin TOC (% wt) dağılımları 48
Çizelge 5.2 Farklı çalışmacıların belirlediği TOC sınır değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri 50
Çizelge 5.3 Farklı çalışmacıların belirlediği TOC sınır değerlerine göre incelenen örneklerin kaynak kaya kalitesi 50
Çizelge 5.4 Farklı çalışmacıların belirlediği S_1 sınır değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri 51
Çizelge 5.5 İncelenen örneklerin S_1 değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri 52
Çizelge 5.6 Farklı çalışmacıların belirlediği S_2 sınır değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri 52
Çizelge 5.7 İncelenen örneklerin S_2 değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri 53
Çizelge 5.8 Peters ve Cassa (1994)'e göre HI- Kerojen Tipi sınıflaması 54
Çizelge 5.9 İncelenen örneklerin Peters ve Cassa (1994)'e göre HI- Kerojen Tipi sınıflaması 55
Çizelge 5.10 İncelenen örneklerin HI(mg HC/g kaya)- OI(mg CO_2/g kaya) değerleri 55
Çizelge 5.11 İncelenen örneklerin TOC ve S_2 değerleri 58
Çizelge 5.12 Peters ve Cassa (1994)'e göre belirlenen S_2/S_3 oranına göre kerojen tipleri 59
Çizelge 5.13 İncelenen örneklerin farklı çalışmacıların belirlediği S_2/S_3 sınır değerlerine göre kerojen tipleri 59
Çizelge 5.14 Kürnüç civarı incelenen örneklerin organik petrografik analiz sonucu 60
Çizelge 5.15 Farklı araştırmacılara göre Tmax değerleriyle belirlenen olgunlaşma seviyeleri 61
Çizelge 5.16 İncelenen bitümlü kayaçların olgunlaşma derecelerinin değerlendirilmesi 62
Çizelge 5.17 Espitalie vd (1985)'e göre farklı organik madde tipleri için Tmax sınır değerleri ve olgunlaşma seviyeleri 62
Çizelge 5.18 İncelenen bitümlü kayaçların Espitalie vd (1985)'e göre farklı organik madde tipleri için Tmax sınır değerleri ve olgunlaşma seviyeleri 63
Çizelge 5.19 Peters ve Cassa (1994)' e göre PI sınır değerleri ile olgunlaşma seviyeleri 63
Çizelge 5.20 İncelenen örneklerin PI sınır değerleri ile belirlenen olgunlaşma seviyeleri 64
Çizelge 5.21 SCI değerlerine karşılık gelen renkler ve olgunlaşma seviyeleri (TPAO Arş. Mrk.) 65
Çizelge 5.22 İncelenen örneklerin SCI değerlerine karşılık olgunlaşma seviyeleri 65
Çizelge 5.23 Clementz vd. (1979) ve Peters (1986)'nın belirlediği S_2/S_3 değerlerine karşılık hidrokarbon tipleri 67
Çizelge 5.24 Jenetik Potansiyel (PY) ve kaynak kaya potansiyeli arasındaki ilişki (Bostick 1979) 67
Çizelge 5.25 İncelenen örneklerin Jenetik Potansiyel (PY) verileri ve kaynak kaya potansiyeli arasındaki ilişki 68

Çizelge 5.26 Organik fasiyeslerin genelleştirilmiş mikroskobik ve kimyasal karakteristikleri (Jones 1987) 71
Çizelge 5.27 İnceleme alanı bitümlü kayaçlarının HI ve OI değerlerine göre organik fasiyesleri 72
Çizelge 5.28 Organik fasiyesler ve ortamsal faktörler arasındaki ilişki (Jones ve Demaison 1982' Jones 1987'den sonraki çalışmadan değiştirilmiştir) 72
Çizelge 5.29 Bray ve Evans (1961) ve Koons vd. (1965)'e göre KTI değerlerine göre organik madde tipi 76
Çizelge 5.30 İnceleme alanı bitümlü kayaçlarının Pr/n-C_{17} ve Ph/n-C_{18} oranları 78
Çizelge 5.31 GC-MS analizlerinde kullanılan tanımlanmış m/z 191 terpan iyonları listesi 81
Çizelge 5.32 KÜ-35 no'lu örneğin m/z 191 kütleli fragmentogramı ile hesaplanan biyomarker parametreleri, açıklamaları ve sonuçları 82
Çizelge 5.33 GC-MS analizlerinde kullanılan tanımlanmış m/z 217 steran iyonları listesi 86
Çizelge 5.34 KÜ-35 no'lu örneğin m/z 217 kütleli fragmentogramı ile hesaplanan biyomarker parametreleri, açıklamaları ve sonuçları 87
Çizelge 5.35 İncelenen örneklerin doymuş ve aromatik HC $\delta\ ^{13}C$ izotopları ve CV değerleri 93

1. GİRİŞ

1.1 Çalışma Alanının Tanıtımı ve Coğrafik Konumu

Çalışma alanı, Bolu ili sınırları içinde, Göynük ilçesinin güney kesiminde yer alan Kürnüç köyü ve civarını oluşturmaktadır (Şekil 1.1). Çalışma alanı Göynük ilçesine 43 km, Bolu'ya 143 km. uzaklıktadır.



Şekil 1.1 Çalışma alanına ait yer bulduru haritası (ölçeksiz)

Tez sahasına Ankara'dan ulaşım Ankara-Beypazarı-Nallıhan-Göynük karayolu ile sağlanmaktadır. Doğusunda Ankara-Nallıhan İlçesi, batısında Bilecik, güneyinde ise Eskişehir-Sarıcakaya İlçesi yer almaktadır. Çalışma alanı Adapazarı H-24 d2 paftası üzerindedir.

Çalışma alanının çevresindeki yerleşim yerleri; kuzeydoğu kesiminde Kayabaşı ve Kuyupınar köyleri, batısında Kızılkuyu köyü, güneybatı kesiminde Kösüre köyü, güneydoğu kesiminde ise Yukarıkınık köyüdür.

Bölgenin iklim özellikleri karasal iklim ve karadeniz iklimi arasında geçiş özelliği gösterir. Göynük, genel olarak yazları sıcak ve kurak, kışları ise soğuk ve kar yağışlı karasal iklim özellikleri göstermektedir. Fakat sonbaharda başlayan yağışlı devrenin mayıs ortalarına kadar uzaması karasal iklim tipinden ayrılmasına sebep olmaktadır. Sıcaklıkların yıllık gidişi mevsimlerin genel karakterine uygun bir seyir göstermektedir. Aralık, ocak, şubat ayları en soğuk aylar, haziran, temmuz, ağustos ayları ise en sıcak aylar olarak görülür. Yağışlar ilk ve sonbahar aylarında görülür. Ortalama yıllık yağış miktarı m" de 614 kg'dır. Göynük'te yıllık ortalama sıcaklık 10,8 °C, en yüksek sıcaklık 36,5 °C, en düşük sıcaklık ise -17,6 °C dir.

1.2 Çalışmanın Amacı

Günümüzde azalan enerji kaynakları ve petrol fiyatlarının gittikçe yükselmesi sonucunda, bazı ülkelerde bu tez kapsamında da incelenen bitümlü kayaçları dışarıdan rekortlamak (ısıtmak) suretiyle (insitu veya exsitu yöntemleriyle) petrol üretilmektedir (Dyni vd. 1990, Kogerman 1996). Ülkemizde ise bu organik maddece zengin kayaçların önemi yavaş yavaş ortaya çıkmakta olup, bu kapsamda TKİ, MTA ve TPAO'nun önemli çalışmaları bulunmaktadır. Adı geçen kurum ve kuruluşlar son zamanlarda ülkemizdeki bitümlü şeyllerin potansiyellerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar başlatmışlardır. Bitümlü şeyllerin hidrokarbon potansiyelinin çok yüksek olması ve ekonomik açıdan hazır petrole alternatif bir petrol üretim kaynağı olarak

oldukça önemli bir yere sahip olması bu tez çalışmasının önemini ortaya koymaktadır.

Bu çalışma kapsamında Kürnüç (Göynük/Bolu) civarında yüzlek veren, koyu gri ve koyu kahve renkli, organik karbon miktarı yönünden oldukça zengin bitümlü kayaçların içermiş olduğu organik madde miktarı, kerojen tipi, organik olgunlaşmaları, kaynak kaya litolojileri ve çökelim ortamlarının tespit edilmesi ile hidrokarbon türüm potansiyellerinin belirlenmesi amaçlanmaktadır.

Bitümlü kayaçlardaki organik maddece zenginlik bu kayaçların çok yüksek miktarlarda petrol üreteceği anlamına gelmez. Bu kayaçların aynı zamanda kerojen tiplerinin de çok hassas bir şekilde tespit edilmesi gerekmektedir. Çünkü çok yüksek organik karbon içeriği karasal kökenli organik maddelerden gelebileceği gibi, uzun süre atmosfer koşullarında kalmış, okside olmuş organik maddelerden ya da orman yangınlarına uğramış karbon zengini odunsu malzemelerden de kaynaklanabilir.

Bu tez kapsamında bitümlü kayaçların organik madde miktarları örnekler bazında ayrı ayrı belirlenmiş ve kayaçların potansiyelleri ortaya konulmuştur. Daha sonraki aşamada ise organik madde türleri organik jeokimyasal analiz yöntemleri ve organik petrografik yöntemlerle belirlenmiştir. Bitümlü kayaçların olmazsa olmaz şartı olan olgunlaşma değerleri de yine organik jeokimyasal analiz yöntemleri ve organik petrografik yöntemlerle belirlenmiş ve bütün ulaşılan verilerin çok hassas bir şekilde değerlendirilmesi ve yorumlanmasıyla da incelenen bitümlü kayaçların hidrokarbon türüm potansiyeline etkisi belirlenmiştir.

1.3 Önceki Çalışmalar

Çalışma alanı ve civarındaki bitümlü kayaçların çok önemli bir potansiyele sahip olması nedeniyle pek çok araştırmacının ilgisini çekmiş ve bölgede pek çok araştırmacı tarafından çalışmalar yapılmıştır. Bu araştırmacılar bölge ve civarında yüzlek veren kayaçların jeolojisi, civardaki bitümlü kayaçların organik madde içeriği ve bunların ekonomik potansiyelleri hakkında yorumlamalar yapmışlardır. Ancak çalışma alanının

kuzey doğusunu oluşturan Dağhacılar bölgesi daha fazla çalışılmıştır. Dağhacılar bölgesi Kızılçay formasyonu Kabalar üyesine ait bitümlü kayaçları içermektedir. Çalışma alanında yine Kızılçay formasyonu Kabalar üyesine ait bitümlü kayaçlar gözlendiğinden Dağhacılar bölgesi ile ilgili önceki çalışmalar da dikkate alınmıştır.

Beseme (1967), Kabalar senklinalinin genel ve uygulamalı jeolojik etüdünü yapmıştır. Araştırmacı bu çalışmada Senomaniyen' de filişin çökelmiş olduğu bir jeosenklinalin varlığından söz etmekte, Eosende ise regresyon gelişimiyle bölgenin karasal karakter kazandığını belirtmektedir. Beseme, bitümlü kayaçlar üzerinde yaptığı incelemelere dayanarak bu kayaçları kerobitümlü kayaçlar olarak adlandırmıştır. Araştırmacı çalışmasında ayrıca çökelme ortamı açısından da yorumlar yapmış olup, güneş ışınlarının 80 metrelik derinliğe kadar ulaşabildiği ve kıyıya yakın kesimlerde gerekli besin tuzları ve hümik maddelerin bol bulunduğu bir göl ortamının gelişiminden bahsetmiştir. Ayrıca bitümlü kayaçların kalitesinin bu gölün orta kesimlerine doğru arttığını belirtmektedir.

Ataman ve Beseme (1972), Kuzey Anadolu'da yer alan Oligosen yaşlı gölsel çökeller üzerinde mikroskobik, difraktometrik ve jeokimyasal çalışmalar yapmışlar ve değişik litolojilerde çok geniş yayılıma sahip analsim oluşumların varlığını saptamışlardır. Araştırıcılar, Bahçecik, Göynük ve Gölpazarı gölsel sedimanlarındaki zeolit minerallerinin oluşum koşulları hakkında da değişik yorumlar getirmişlerdir.

Saner (1977), Mudurnu Göynük havzasında kalınlığı beş kilometreyi aşan Mesozoyik Tersiyer yaşlı çökel istifini incelemiştir. Çalışma sahasının Üst Eosen Oligosen döneminde gelişen regresyon nedeni ile bu dönemden günümüze kadar karasal karakter taşıdığını belirtmiştir.

Turgut ve Dümenci (1980), Himmetoğlu (Göynük) bölgesinin jeolojisine yer verilen incelemelerinde sahadaki linyitin yaşı palinomorflara bağlı olarak Geç Miyosen olarak saptanmış ve Himmetoğlu formasyonunun kalınlığı 250 metre olarak belirlenmiştir.

Sarı (1985), Himmetoğlu yöresinin ekonomik jeolojisi adlı yüksek lisans tez çalışmasında, Geç Miyosen yaşlı Himmetoğlu formasyonunu ilk kez ayrıntılı olarak çalışmıştır. Araştırmacı 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.

Meriç ve Şengüler (1986), yaptıkları çalışmada Göynük çevresindeki Üst Kretase-Paleosen stratigrafisini değerlendirmişlerdir. Bu çalışma kapsamında Pontid kuşağının batı kesiminde Üst Kretase yaşlı tortulların derin denizel fasiyeste geliştikleri belirtilmiştir.

Sonel vd. (1987), Himmetoğlu yöresinin jeolojisi ve linyit oluşukları adlı çalışmalarında, Geç Kretase sonunda başlayan ve Paleosen' de de devam eden bir regresyonun kontrolünde, karasal kırıntılıları içeren Kızılçay formasyonunun çökeldiğini belirtmişlerdir. Kızılçay formasyonu üzerine çökelen Geç Miyosen yaşlı Himmetoğlu formasyonunun orta kesimlerindeki kömür oluşumlarının ortamı ve kömür rezervlerinden söz etmişlerdir. Çalışmacılara göre çökelme ortamı, tipik bataklık ve göl tortullarıyla temsil edilmekte ve yaklaşık 60 milyon tonluk kömür rezervi bulunmaktadır.

Taka ve Şener (1988), Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasının bitümlü şeyl olanakları ve sondajları adlı raporunda, linyit seviyesinin üzerinde yer alan ve kalınlığı 1-19 metre arasında değişen bitümlü şeyl zonunun rezervi ve kalorifik değeri ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Bu çalışmaya göre, ortalama kalori değeri 1390 kcal/kg olan 65 milyon ton bitümlü şeyl rezervi hesaplanmıştır.

Besbelli (1991), Adapazarı H 25 b1, b4, c1 paftalarının jeolojisi ve petrol olanakları adını verdiği çalışmasında, havzanın paleocoğrafik evrimini ortaya koyarak petrol olanaklarının belirlenmesine yer vermiştir. Çalışmada, Kızılçay formasyonu ile havzanın karasal karakter kazanmaya başladığı belirtilmiş ve Üst Miyosen Himmetoğlu formasyonunun gölsel karakterde çökeldiği ifade edilmiştir.

Hufnagel (1991), Hatıldağ ve Himmetoğlu sahalarındaki bitümlü şistlerin mineralojik ve organik petrografik incelemelerini yapmış ve bitümlü şist oluşuklarının ekonomik öneme sahip olup olmadığını değerlendirmişlerdir. Çalışmada bitümlü şistler için, minimum üst kalori değeri 750 kcal/kg; maksimum üst kalori değeri ise 5000 kcal/kg olarak saptanmıştır. Yapılan değerlendirmelere göre, Himmetoğlu sahasında yer alan linyit ve bitümlü şistlerin birlikte kullanılmasıyla maksimum yarar sağlanabileceği sonucuna varılmış ve elektrik üretiminde kullanılabilirliklerine değinilmiştir.

Şener (1993), Neojen yaşlı Himmetoğlu (Göynük / Bolu) bitümlü şeyl sahasının litostratigrafik ve tektonik özellikleri adını verdikleri çalışmada, Şenerin daha önce formasyonda tanımladığı dört farklı zonun değişik periyotlarla havzaya gelen piroklastik sedimanlar ve organik madde çökeliminin sonucunda oluştuğunu belirtmektedir.

Şener ve Gündoğdu (1998), Himmetoğlu bitümlü şistlerindeki mineral ve maseral birliktelikleri arasındaki ilişkilerin değerlendirildiği çalışmalarında, bitümlü şistlerdeki liptinit ve hüminit gruplarının simektit, klinoptilolit ve kalsit mineralleriyle, bitüm laminalı marn zonundaki liptinit grubunun ise analsim ve dolomit mineralleriyle birlikte bulunduğu belirlenmiştir. Formasyonda Ph seviyesinin alt seviyelerden (Ph<9) üst seviyelere (Ph>9) doğru arttığı belirtilmiştir ve organik madde türlerine bağlı olarak Himmetoğlu formasyonunda bitümlü şistden, bitüm laminalı marn zonuna geçişte, karasal organik maddenin ve olgunluğun azaldığı belirlenmiştir.

Pütün (1998), Göynük ve Seyitömer sahalarına ait bitümlü şeyl örneklerinin ekstraktlarında uygulanan elementer analiz, I.R. ve N.M.R spektroskopisi, kapiller kolon kromatografisi yöntemleriyle kerojenlerin tipleri belirlenmiş ve bitümlü şeyllerdeki kerojen tipinin Tip I olduğunu belirlenmiştir.

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 sanayinde kullanılmaları yönünden yorumlanmıştır.

Demirci (2003), Himmetoğlu (Göynük-Bolu) linyit sahasındaki drenaj sorununun çözümüne ilişkin nümerik ve analitik yöntemlerin karşılaştırılmasının yapıldığı çalışmada, sahanın linyit açık işletmesinde yapılan mühendislik amaçlı kazılarda yeraltı suyunun neden olduğu drenaj ve duraysızlık sorunlarının güvenli ve sürekli üretimi tehdit edecek boyutlara ulaştığını vurgulamıştır. Yer altı suyu sorununa etkin çözümler üretebilmek amacıyla işletmenin de içinde bulunduğu alanda sayısal model uygulaması gerçekleştirmiştir.

Bulkan (2003), Himmetoğlu (Göynük-Bolu) yöresindeki kömür-bitümlü şist birlikteliğinin paleoekolojik nedenleri isimli çalışmasında, havzadaki kömür ve bitümlü şistlerin çökelimine yol açan koşulları ve bu farklı litolojilerin çökelmesi sırasındaki ekolojik koşullardaki hızlı ve tekrarlı değişimlerin nedenlerinin ortaya konması amaçlanmıştır. Formasyon içerisinde kömür ve bitümlü şist içeren seviyeler belirlenmiş, bu birimlerin çökelme ortamı ve bu ortamdaki ekolojik koşullar saptanmaya çalışılmıştır.

Bulkan vd. (2005), Himmetoğlu (Göynük-Bolu) yöresindeki kömür-bitümlü şist birlikteliğinin paleo-ortam koşullarına yönelik çalışmalarında formasyonda ölçülen yaklaşık 34 m' lik bir kesitin ilk 8,5 m' lik kesimin oksik bir gölde, 12,5 m' lik sapropelik organik maddece zengin kesimin anoksik-dioksik bir göl ortamında ve bu iki kesim arasındaki seviyelerin ise birinden diğerine geçiş ortamında çökeldiğinden söz etmişlerdir.

Sarı ve Aliyev (2005), Nallıhan (Ankara) civarındaki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özelliklerini incelemiş ve birimin hidrokarbon potansiyellerini yorumlamışlardır. Paleosen-Eosen bitümlü şeyllerinin toplam organik karbon miktarını

% 1,32 ile % 40,72 arasında değerler verdiğini sunarak, bu birimlerin iyi-çok iyi kaynak potansiyeli sağladığını belirtmişlerdir.

Sarı ve Koralay (2007), 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 olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Kabalar formasyonuna ait bitümlü şeyllerin Tip-I ve Tip II türlerinde kerojen içerdiğini ve henüz olgunlaşmamış veya olgunlaşma safhasında olduğunu saptamışlardır.

Sarı ve Geze (2008), Miyosen yaşlı Himmetoğlu Formasyonu (Göynük/Bolu) organik kayaçlarını organik jeokimyasal yönden incelemişlerdir. Himmetoğlu Formasyonu kömür ve bitümlü şeyllerinin, potansiyel kaynak kaya açısından yeterli organik madde içeriğine sahip olduklarını ve mükemmel kaynak kayalar olduklarını tespit etmişlerdir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Kuzeybatı anadolu bölgesinde yer alan Bolu ili Göynük ilçesi Kürnüç köyü ve civarında yüzlek veren organik maddece zengin kayaçların organik madde tipi, organik madde miktarı ve olgunluğu gibi organik jeokimyasal özelliklerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda yapılan çalışmalar arazi çalışmaları, büro çalışmaları ve laboratuvar çalışmaları şeklinde yürütülmüştür.

2.1 Arazi Çalışmaları

Arazi çalışmaları Bolu ili Göynük ilçesi Kürnüç köyü civarında 2010 yılı temmuz ve ağustos aylarında yapılmıştır. Arazi çalışmaları kapsamında çalışma alanı ve civarında yüzlek veren organik maddece zengin kayaçların jeolojik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmış ve bir adet ölçülü stratigrafik kesit alınmıştır. Tabandan tavana doğru kayaçların örneklendirilmesi ve numaralandırılması sistematik bir şekilde yapılmıştır. Bunun yanında mümkün olduğunca her seviyeyi temsil eden fotoğraflar alınmıştır.

2.2 Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada arazi çalışmalarında sistematik şekilde alınan organik maddece zengin kayaçlardan alınan numuneler Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü laboratuvarında, agat havan ile öğütülerek, istenilen miktarda ayrı ayrı poşetlenmiş ve analize gönderilmek üzere hazır hale getirilmiştir. İkinci aşama organik jeokimyasal analizler, organik petrografik analizler ve duraylı karbon izotop analizlerini kapsamaktadır. Organik jeokimyasal analizler, organik petrografik analizler ve duraylı karbon izotop analizleri TPAO Araştırma Grubu Jeokimya laboratuvarlarında yapılmıştır.

Organik Jeokimyasal analizler kapsamında Piroliz (Rock Eval) analizi, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) analizleri,

organik petrografik yöntemler kapsamında spor renk indeksi (SCI) analizi yapılmış, bu analizlere ek olarak duraylı karbon izotop analizi yapılmıştır.

2.2.1 Piroliz (Rock-Eval)/TOK analizleri

Kerojen herhangi bir çözücüde çözünemediğinden ısısal olarak parçalanır. Isısal parçalanmayı sağlayan piroliz analizidir. Çalışma alanını oluşturan Paleosen- Alt Eosen yaşlı Kızılçay Formasyonu Kabalar üyesine ait organik maddece zengin olduğu düşünülen toplam 10 adet örnek üzerinde organik madde miktarı, organik madde tipi ve olgunluğunun belirlenebilmesi amacıyla Piroliz (Rock-Eval) analizi yapılmıştır.

Toplam organik karbon (TOC % ağırlık olarak ifade edilir) S_1, S_2 ve S_4'den otomatik olarak hesaplanır.

Piroliz analizi uygulanırken (Espitalie vd. 1977, Peters 1986), 100 mg öğütülmüş kaya örneği 3 dakikalık bir süre boyunca 300 °C'de, oksijensiz bir ortamda, helyum atmosferi altında ısıtılır. Daha sonra sıcaklık dakikada 25 °C artışla 600 °C'ye kadar yükseltilir. Bu ısınma süresi boyunca aşağıdaki reaksiyonlar gözlenir (Şekil 2.2):

S_1: Halihazırda kayada mevcut olan üretilmiş olan hidrokarbonlardır. Bunlar örnekte bulunan serbest haldeki hidrokarbonlardır (petrol ve gaz) ve örneğin ilk olarak 350 °C sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla örnekten damıtılmışlardır. Serbest hidrokarbonların miktarı derinlikle birlikte artar. Yaklaşık 300 °C'de buharlaşan serbest hidrokarbonlar, ısısal buharlaşma ile birlikte yaklaşık 3 dakikalık aralıklar ile pik verir. Bu pik S_1 piki olarak adlandırılır ve mg HC/g kayaçta olarak ifade edilir. Açığa çıkan serbest hidrokarbonlar bitüm hidrokarbonlarıdır.

S_2: Örnek sıcaklığı 350 °C'den 550 °C'ye kadar çıkarıldığında kerojenin ısısal olarak parçalanması ile üretilen hidrokarbonların miktarıdır. S_2, gömülme ve olgunlaşma devam edecek olursa kayanın potansiyel olarak üretebileceği hidrokarbonların miktarını gösterir. Bu parametre normalde gömülme derinlikleriyle birlikte yüksek sıcaklığa bağlı

olarak azalır. S_2 mg HC/gr kayaç olarak ifade edilir. Açığa çıkan hidrokarbonlar kerojenin parçalanması ile oluşur.

S_3: Piroliz esnasında 390 °C sıcaklığa kadar ortaya çıkan sıkışmış CO_2 miktarıdır. Bu değer kerojende bulunan oksijenle orantılıdır. Karbonat kayaları S_3 değerlerini yükseltebilir. Oksijen bileşikleri 300 ile 390 °C arasında ayrışır ve CO_2 sonucu mg CO_2/g kayaç olarak ifade edilen S_3 piki ölçülür.

S_4: S_2 piki (C_R) kaydından sonra kalan organik karbon 600 °C hava (veya oksijen) atmosferi altında oksidasyon ile ölçülür. Elde edilen CO_2 S_4 pikidir, yani yüksek sıcaklık pirolizinde açığa çıkan CO_2 miktarıdır. Kayaçta mg CO_2/gr olarak ifade edilir.

Tmax: Rock-Eval piroliz sırasında kerojenin parçalanması ile meydana gelen S_2 hidrokarbonlarının maksimum ortaya çıkış sıcaklığıdır. S_2 pikinin maksimum olduğu andaki sıcaklık Tmax °C ile ifade edilir. Tmax kerojene bağlı olan bir olgunlaşma parametresidir.

Türetilen ölçümler;

HI: Hidrojen indeksi [HI = (S_2/TOC) x 100], toplam organik karbona (TOC), S_2 hidrokarbonlarının oranıdır (mg HC/g kayada). Hidrojen indeksi kaynak kayanın hidrojence zenginliğinin bir ölçüsüdür ve kerojenin hidrokarbon potansiyeli hakkında bilgi verir. Oksijen indeksine karşı çizildiğinde, HI bir kaynak kayada petrol üretkenlik potansiyelinin ham değerlendirmesini sağlamak için kullanılabilir (Peters ve Moldowan 1993).

OI: Oksijen indeksi [OI = (S_3/TOC) x 100]. Bu parametre kaynak kayasının oksijen zenginliğini ölçer ve kaynak kayalarının kalitesini ve termal olgunluğunu tahmin etmek için hidrojen indeksiyle bağlantılı olarak kullanılabilir (Tissot ve Welte 1984, Peters 1986). Bu indeks yüksek karbonat içerikli kayalarda güvenilir değildir.

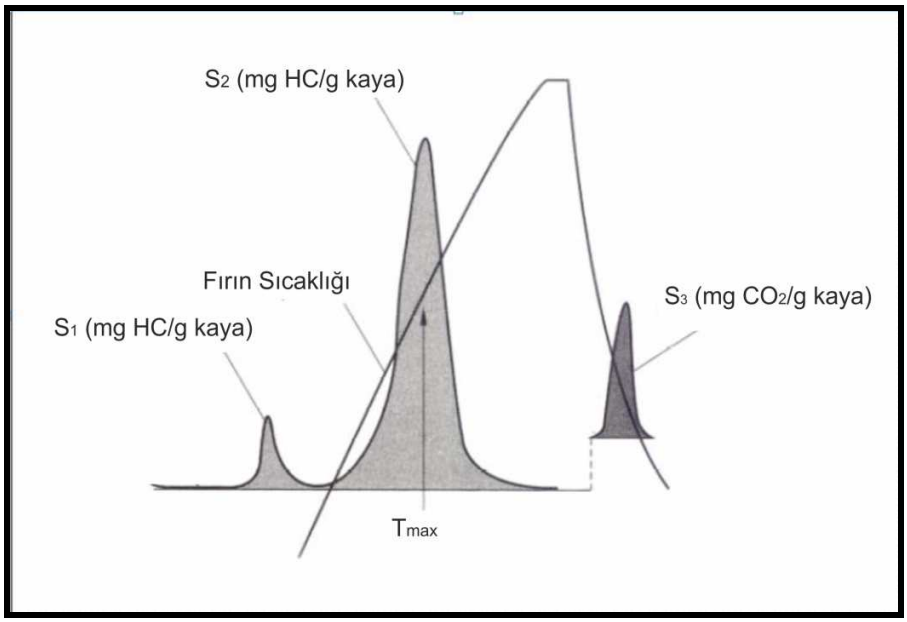
PI: Üretim indeksi [PI = $S_1/(S_1+S_2)$. Üretim indeksi hâlihazırda üretilmiş olan hidrokarbonların potansiyel hidrokarbonlara olan oranıdır. Düşük oranlar ya olgunlaşmamış ya da aşırı olgunluk sonrası organik maddeyi gösterir. Yüksek oranlar göçen hidrokarbonları, olgunluk aşamasını veya kontaminasyonu gösterir. PI sabit olarak derinliği ve ilgili hidrokarbon üretimini artırır.

Bunun yanında S_1 ve S_2 değerleri kullanılarak Jenetik Potansiyel (petrol kaynak kayası potansiyeli) (S_1 (ppm) + S_2 (ppm)) değeri, değeri elde edilir.

Piroliz ölçümleri Rock Eval –VI tip cihazı (Lafargue vd. 1998, Behar vd. 2001) kullanılarak IFP 160000 (Institut Français du Pétrole) standartı ile gerçekleştirilmiştir. TOK (Toplam organik karbon) değerleri cihazda ayrıca bulunan bir TOK modülü ile otomatik olarak ölçülür (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 Rock-Eval VI cihazı



Şekil 2.2 Rock-Eval pirolizi esnasında elde edilen pikler ve Tmax değeri

2.2.2 Spor renk indeks (SCI) analizi

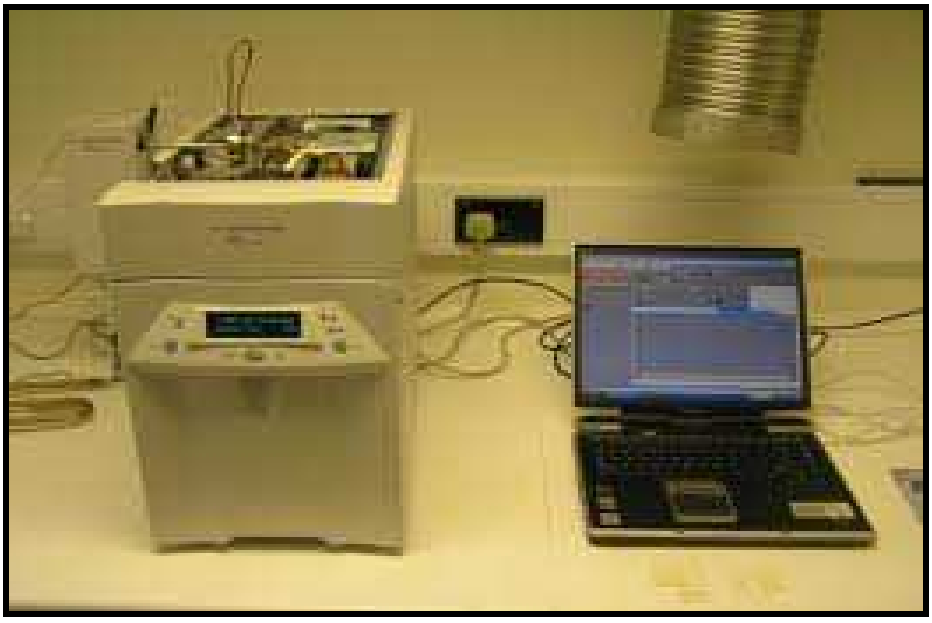
Çalışma alanına ait organik maddece zengin kayaçlardan seçilen 10 adet örnek üzerinde organik petrografik özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla alttan aydınlatmalı mikroskop kullanılarak Spor Renk İndeksi (SCI) değerleri elde edilmiştir. Bu analizde yöntem spor renk indeksi denilen polinomorf renk değişimidir. Kesitteki renkler derinlik ve olgunluğun göstergesidir. Organik petrografik incelemeler, kayaçların içerisindeki ilksel organik maddenin fiziksel ve optik özelliklerinin incelenmesi amacıyla yapılmıştır.

2.2.3 Gaz kromatografi (GC) analizi

Gaz Kromatografi analizi Agilent 6850 cihazında, Norveç Petrol Standardı kullanılarak yapılır (Şekil 2.3). Gaz Kromatografi analizi petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel olarak dağılımlarını görmek amacıyla yapılmıştır. Elde edilen kromatogramlardaki pik dağılımlarına ve boylarına bakılarak organik maddenin tipi, çökelme ortamı ve olgunlaşması hakkında bilgi sağlanır. Çalışma alanına ait 4 örnek üzerinde gaz kromatografi analizi yapılmıştır.

Gaz kromatografi analizleri, (TPAO) laboratuvarında bulunan ve bitümlü kayaç numunelerinden alınan petrol miktarını belirlemede kullanılan standart retort cihazında hazırlanan özütlerde gerçekleştirilmiştir. Özütleme, Soxhlet ekstraktörü cihazında yapılan deneyle bitümlü şeyl içindeki sıvı hidrokarbonun damıtılmasıyla sağlanmıştır. Cihazda retortlama işlemi, paslanmaz çelikten yapılmış on adet kap vasıtasıyla yapılmıştır. Her biri 100 gr numune alan bu kaplar, ürün toplama kabının üzerine yerleştirilmiştir. Kaplar belirli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra numunelerden elde edilen sıvılar cam tüpte toplanmıştır.

Gaz kromatografi yönteminde doymuş hidrokarbon pikleri ile çalışılır (n-alkan, izoalkan). Hakim pikler normal alkan (n-alkan)'lardır. Gaz kromatogramlarında n-alkanların yanında genellikle bitişik olarak i-alkanlar görülmektedir. Sikloalkanlar ise gaz kromatografide görülmezler. Elde edilen pikler yardımıyla n-alkan ve isopronoidler' e göre çeşitli parametreler ve indeksler belirlenerek yorumlamalarda bulunulur.



Şekil 2.3 Agilent 6850 gaz kromatografi (GC) cihazı

2.2.4 Gaz kromatografi – kütle spektrometresi (GC-MS) analizi

GC-MS analizi için TPAO Araştırma Merkezi Jeokimya Bölümü'nde, Agilent 5975C-dört uçlu (quadrupole) kütle spektrometre cihazında (Şekil 2.4) Norveç Petrol Standardı kullanılarak yapılmaktadır. Bu cihaz 7890A gaz kromatograf ve 7683B otomatik sıvı numune alıcı ile birleşik kullanılmaktadır.

GC-MS yöntemi biyolojik fosilleri ortaya çıkarmak için kullanılan temel metodlardan biridir. Gaz kromatografi ve kütle spektrometre yöntemi, molekülleri jeokimyasal olarak ayırma, tanımlama ve karmaşık molekülleri ölçmede kullanılan önemli bir analiz yöntemidir. Biyolojik fosiller (biomarkers) daha önceden yaşamış organizmalardan kalan; karbon, hidrojen ve diğer elementlerden oluşan karmaşık organik bileşiklerdir. Biyolojik fosillerin moleküler kompozisyonları kolay kolay dış etmenlerden etkilenmezler ve yapılarını korurlar. Bu nedenle GC-MS sonucu elde edilen veriler kaynak kayanın depolanma ortamı, litolojisi, jeolojik yaşı, olgunluğu ve biyolojik bozunma derecesi ile ilgili değerlendirmelerin yapılmasında kullanılır. GC-MS sonucunda alınan fragmentogramlardaki piklerin her biri bir molekülü temsil etmektedir. Bu tanımlamalarla örneklerin moleküler olarak analizleri yapılmış olur. 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.



Şekil 2.4 Agilent 5975C gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) cihazı

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

Duraylı karbon izotop analizi GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazı (Şekil 2.5) kullanılarak TPAO Araştırma Grubu Jeokimya Laboratuvarlarında yapılmıştır. Bu analiz çalışma alanına ait organik maddece zengin kayaçlardan toplanan örnekler arasından seçilen 3 adet örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir. Duraylı karbon izotop analizi sonucu elde edilen veriler organik maddenin kökenini belirlemede yardımcı olur.



Şekil 2.5 GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazı

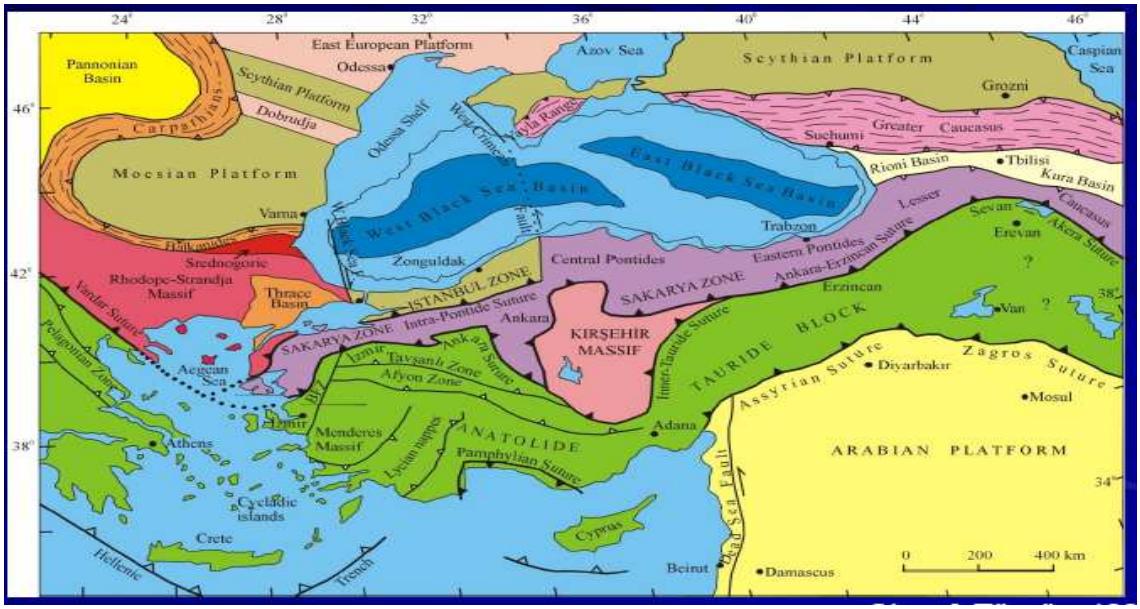
2.3 Büro Çalışmaları

Büro çalışmaları arazi ve laboratuvar çalışmaları sonucu elde edilen verilerin değerlendirilmesi ve yorumlanmasını kapsamaktadır. Bu aşamada, litaratür taraması, arazi çalışması sonucu elde edilen ölçülü stratigrafik kesitin çizimi, jeolojik harita çizimi gerçekleştirilmiş, elde edilen veriler çizelge ve şekillere aktırılmıştır. Tezin yazımı da büro çalışmaları kapsamında gerçekleştirilmiştir.

3. GENEL JEOLOJİ

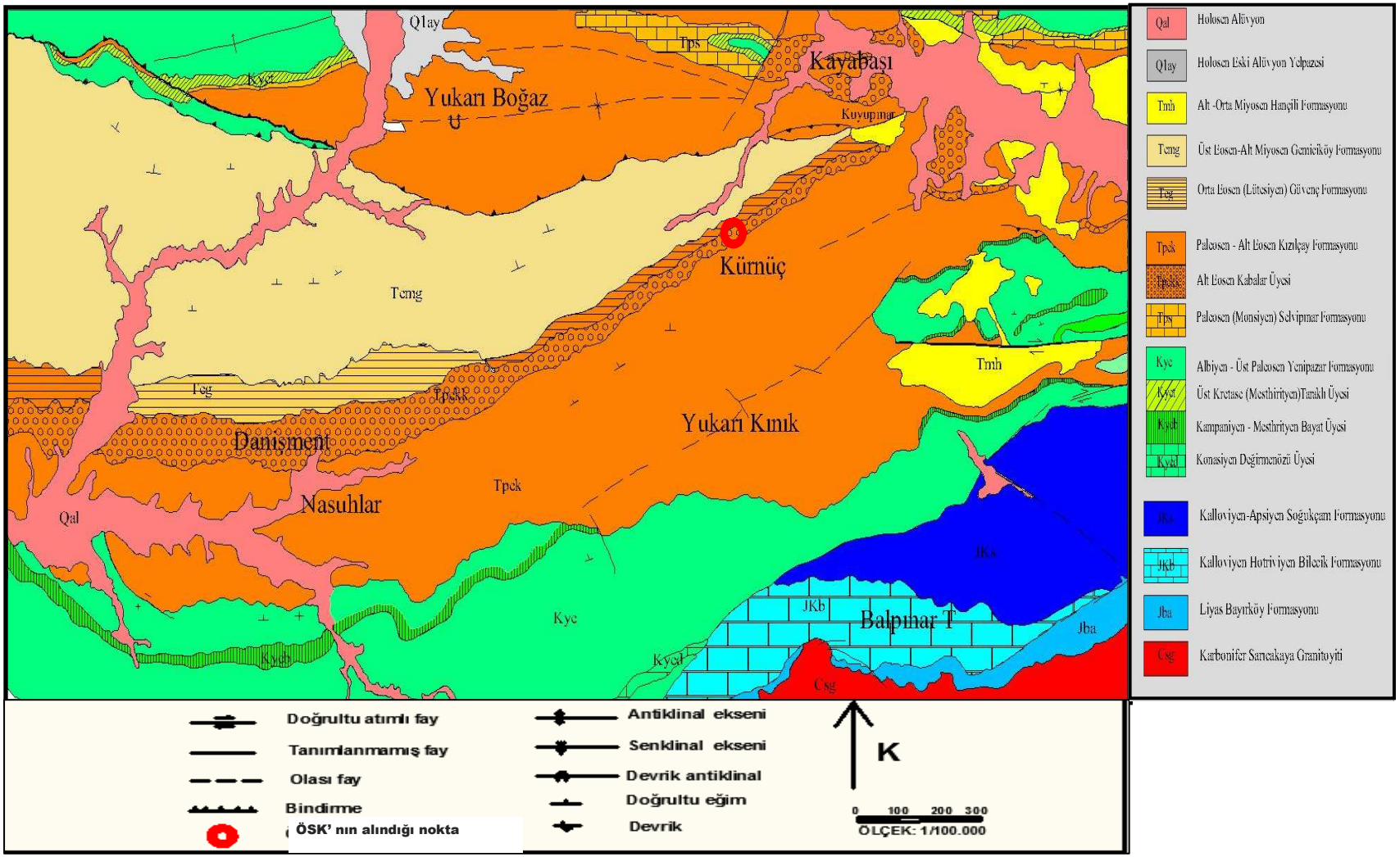
3.1 Bölgesel Jeoloji

Pontidler Türkiye'nin 5 ana tektonik birliğinden birisidir. İstanbul Zonu'nun Geç Kretase' de başlayıp Erken Eosen'e kadar devam eden güneye doğru kayma hareketi sonucu Erken Eosen'de kıta-kıta çarpışmasıyla İstanbul ve Sakarya Zonları kenetlenmiştir. Bu kenetlenme ile birlikte Pontidler (Istranca Zonu, Sakarya Zonu, İstanbul Zonu) oluşmuştur. Pontidler Türkiye'nin kuzey kesimini oluşturmaktadır. Çalışma alanı Pontidlerin batı kesiminde Sakarya Zonu adı verilen parçada yer almaktadır (Şekil 3.1). Sakarya Zonu güneyde İzmir-Ankara-Erzincan kenet kuşağı, kuzeyde ise Ankara-Erzincan sütur zonu ile sınırlanmıştır (Şengör ve Yılmaz 1981).



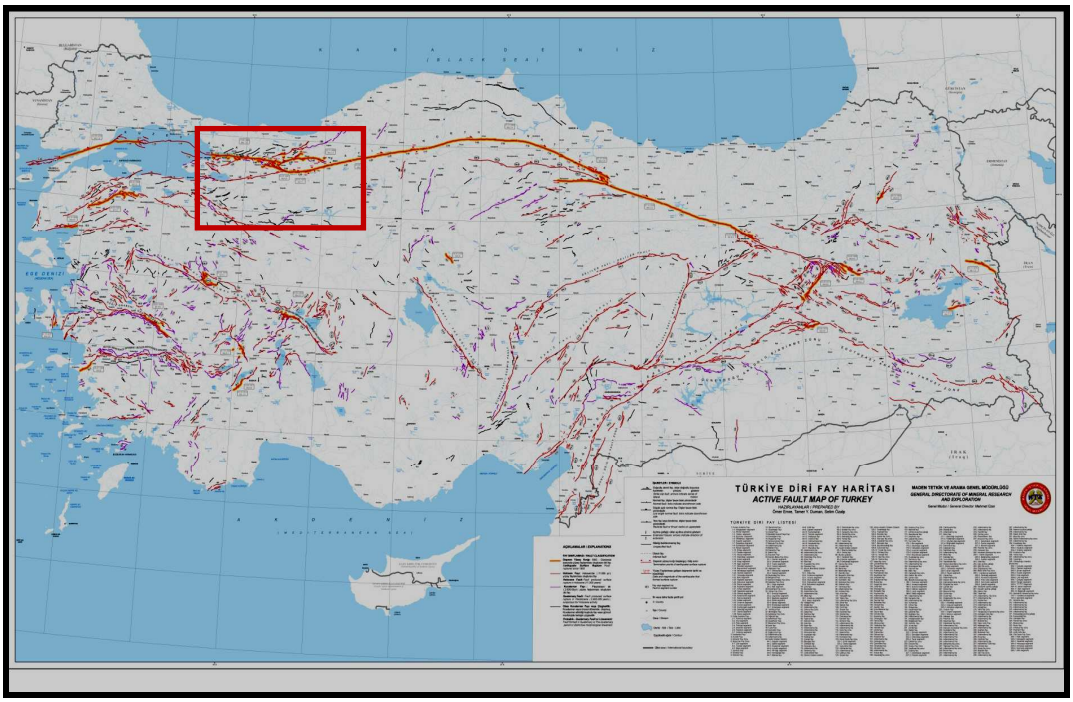
Şekil 3.1 Türkiye' nin paleotektonik birimleri (Okay ve Tüysüz 1999)

Sakarya Zonu altta metamorfik bir temel, üzerine açısal uyumsuzlukla gelen kırıntılılar, karbonat kayaları ve volkanitlerden oluşur. Bu zona ait volkanitler, kırıntılı kayaçlar ve karbonatlar çalışma alanının genel jeolojik haritası içerisinde yer alan formasyonlarda gözlenmektedir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Çalışma alanının genel jeoloji haritası (Gedik ve Aksay 2002)

Çalışma alanını oluşturan Bolu-Göynük Kürnüç köyü kuzeyinde sağ yanal atımlı Kuzey Anadolu Fay Hattı bulunmaktadır (Şekil 3.3). Alp orojenezi etkisiyle yükselen kuzeybatı Anadolu dağları ile İç Anadolu masifi arasında bulunan Göynük ilçesi arazisi çeşitli kıvrılma ve kırılmalara uğramıştır. Bunun yanından bölge ikinci derece deprem bölgesidir. Ayrıca bölgede doğrultu atımlı faylar, bindirme fayları, antiklinal ve senklinal yapıları ile devrik tabakalar gözlenmektedir.



Şekil 3.3 Türkiye diri fay haritası (MTA 2012)

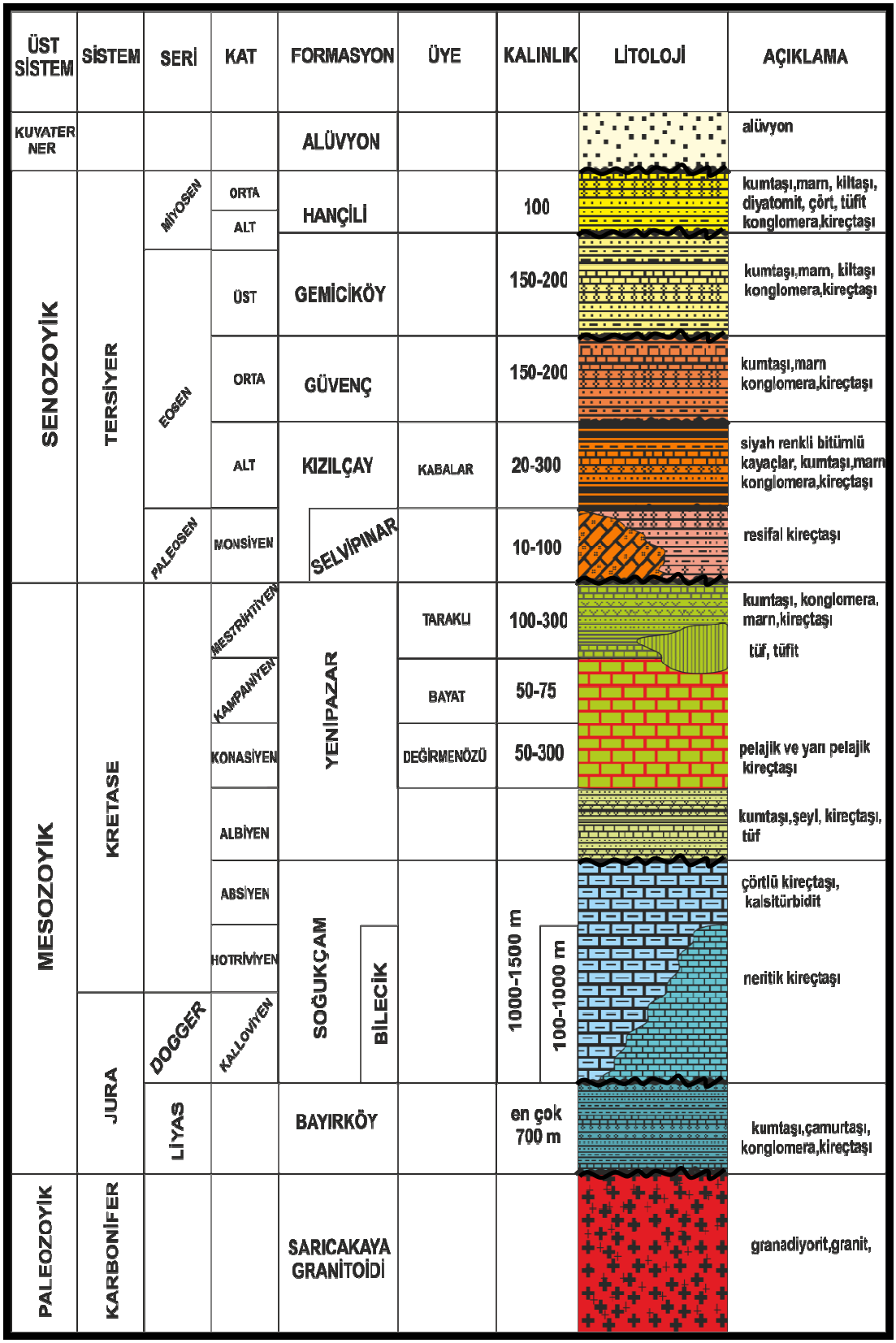
Tüm Sakarya bölgesini içine alan filiş birimleri Kretase sonlarında çökelmiştir. Üst Kretase sonlarına doğru bölgenin yükselmesi sonucu filiş birimlerinin yerini sığ denizel çökeller almıştır. Bölgede denizin çekilmeye ve sığlaşmaya başlamasıyla kumtaşı-şeyl ardalanmasından oluşan Yenipazar formasyonu (Kye) çökelmiştir. Paleosen'de bu çekilme olayı devam etmiştir. Kuzeyde oluşan sığ ve enerjili denizde resifal karakterde, bol fosilli Selvipınar kireçtaşları (Ts) çökelmiştir.

Bölgenin yükselmesinin devam etmesiyle birlikte daha sonraları tamamen karasal bir karakter kazanan Kızılçay formasyonu (Tpek) depolanmaya başlamıştır. Bölge yükselimlerinin hızlı olması sebebi ile erozyon ve sedimantasyon hızı şiddetli olmuş,

Kızılçay formasyonu ise kısa zamanda konglomera, kumtaşı ve çamurtaşı ardalanmasından oluşan kalın bir istife dönüşmüştür. Çalışma alanına ait bitümlü kayaçlar Kızılçay Formasyonuna aittir (Gedik ve Aksay 2002).

Granitoyidlerden oluşan Karbonifer yaşlı Sarıcakaya Granitoyidleri (Csg) çalışma alanında gözlenen en yaşlı birimleri oluşturmaktadır. Paleozoyik yaşlı Sarıcakaya Granitoyidlerinden sonra bölgede Mesozoyik birimlerden Bayırköy Formasyonu (Jba), Bilecik Formasyonu (JKb) ve Soğukçam Formasyonu (JKs) gözlenir. Kumtaşı, çamurtaşı, konglemera ve kireçtaşından oluşan Bayırköy Formasyonu (Jba) Liyas yaşlı olup Sarıcakaya Granitoyidlerinin üzerine uyumsuz olarak gelir. Bu formasyon Kalloviyen-Hotriviyen yaşlı Bilecik Formasyonu (JKb) kireçtaşları ile Kalloviyen-Apsiyen yaşlı Soğukçam Formasyonu tarafından paralel uyumsuzlukla üzerlenir. Bayırköy Formasyonu üzerine paralel uyumsuz olarak gelen Kalloviyen-Hotriviyen yaşlı Bilecik Formasyonu kireçtaşları neritik kireçtaşı birimlerinden oluşmaktadır. Yanalda Soğukçam formasyonunun bir bölümüyle, üstte ise Soğukçam Formasyonunun üst kesimiyle tedrici geçişlidir. Yarı pelajik çörtlü kireçtaşı, kalsitürbiditlerden oluşan Kalloviyen-Apsiyen yaşlı Soğukçam Formasyonu güneyinde Bilecik formasyonu kireçtaşları ile yanal geçişlidir. Bu formasyonun üzerinde Albiyen-Üst Paleosen yaşlı Yenipazar Formasyonu gözlenir. Yenipazar Formasyonuna ait Değirmenözü (Kyed), Bayat (Kyeb) ve Taraklı (Kyet) üyeleri çalışma alnında gözlenen formasyona ait üyelerdir. Soğukçam Formasyonu ile geçişli olan Yenipazar Formasyonu kumtaşı, şeyl, kireçtaşı ve tüf birimlerinden oluşur. Erken Paloesen yaşlı Selvipınar Formasyonu ve Paleosen-Erken Eosen yaşlı Kızılçay Formasyonu tarafından geçişli olarak üzerlenir. Resifal kireçtaşlarından oluşan Selvipınar Formasyonu altta Yenipazar Formasyonunun Taraklı üyesi ile tedrici geçişli, üstte Kızılçay Formasyonu ile yanal ve dikey geçişlidir. Kızılçay Formasyonu konglemera, kumtaşı ve çamurtaşı birimlerinden oluşur. Kızılçay Formasyonu Kabalar Üyesi (Tpekk) bu tez çalışmasına konu olan bitümlü kayaçların gözlendiği birmdir. Altta Selvipınar Formasyonu, onun olmadığı yerlerde ise Yenipazar formasyonunun Taraklı üyesi ile tedrici geçişlidir. Lütesiyen yaşlı Güvenç Formasyonu (Teg) Kızılçay Formasyonu üzerinde paralel uyumsuzlukla yer alır. Bu formasyon Kumtaşı, konglomera, marn birimlerinden oluşur. Güvenç Formasyonu üzerine Üst Eosen-Alt Miyosen yaşlı Gemiciköy Formasyonu (Temg) uyumsuzlukla gelir. Bu

formasyonun üzerine Alt-Orta Eosen yaşlı Hançili Formasyonu (Tmh) paralel uyumsuz olarak gelir. Hançili Fomasyonu kumtaşı, kiltaşı, killi kireçtaşı, diyatomit, çört, tüfit ve konglomera birimlerinden oluşmakta ve Kuvaterner yaşlı Alüvyon (Qal) birimler tarafından uyumsuzlukla örtülmüşlerdir (Şekil 3.4), (Gedik ve Aksay 2002).



Şekil 3.4 Çalışma alanının genelleştirilmiş stratigrafik kolon kesiti (Gedik ve Aksay 2002)

3.2 İnceleme Alanının Stratigrafisi

Çalışma alanı genel jeoloji haritası, Gedik ve Aksay'ın 2002 yılında hazırladığı Adapazarı- H25 d2 paftasından ve daha önceki çalışmalardan derlenerek hazırlanmıştır. Arazi çalışmaları kapsamında, çalışma alanı ve yakın civarının genel jeolojisi ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Çalışma alanı ve yakın civarında gözlenen birimler tabandan tavana doğru aşağıdaki şekilde sıralanırlar.

3.2.1 Sarıcakaya granitoyidi (Csg)

Birim ilk kez Güncüoğlu vd. (1986) tarafından tanımlanmış olup, en iyi Kapıkaya köyü ile Kapıkaya yaylası arasında, Tozman köyü Değirmentaşı sırtı arasında ve Sarıçay derede gözlenir.

Sarıcakaya granitoyidi granit ve granadiyoritlertin oluşturduğu bir komplekstir. Genel olarak gnays ve amfibolitlerle birlikte yüzeylenen granit-granadiyoritlerden oluşur. Birim, hakim kayaç türü granadiyoritler olmakla birlikte az miktarda migmatit, diyorit, aplit ve pegmatit içerir (Demirkol 1977, Göncüoğlu vd. 1996). Granadiyoritler kırmızı, pembe ve yeşil renkli olup iri ve ince tanelidirler. Granitler ise gri renkli iri ve ince tanelidirler.

Sarıcakaya Granitoyidi Söğüt metamorfitlerini kesmekte, Liyas yaşlı Bayırköy formasyonu tarafından açısal uyumsuzlukla örtülmektedir. Birimin alt sınırını oluşturan Söğüt Metamorfitleri inceleme alanında gözlenmemektedir.

Çoğulu vd. (1965), birimden K/Ar yöntemiyle 290 My mutlak yaş elde etmişler ve birimin yaşını Karbonifer olarak belirlemişlerdir. Birimin kalkalkalen olması (Yılmaz 1977, Kibici 1982) nedeniyle granitoyidlerin volkanik yay ürünü olabileceği belirtilmektedir (Göncüoğlu vd. 1996).

3.2.2 Bayırköy formasyonu (Jba)

Birim, ilk olarak Granit ve Tintant (1960) tarafından, Bayırköy kumtaşı olarak adlandırılmıştır. Daha sonra Altınlı (1973a) birimi Sarıcakaya İlçesi civarında Kapıkaya formasyonu, Bilecik civarında ise Bayırköy formasyonu olarak adlandırmıştır. Bayırköy civarında yüzeyleyen birimin kalınlığı en çok 700 m kalınlıkta olup değişken kalınlıklara sahiptir.

Genel olarak kumtaşı, konglomera, şeyl ve kireçtaşlarından oluşan birim, yeşilimsi gri, yer yer pembe renkli, ince-kalın tabakalı kumtaşı, konglomera, grimsi yeşil renkli, ince-orta tabakalı şeyl, kiltaşı ve marn ardalanmasından oluşur. Birimde yer yer kumtaşı, yer yer şeyl, marn ve kumtaşı egemen olmaktadır. Formasyon kendinden yaşlı birimler üzerinde açısal uyumsuz olarak yer alır. Üstte Bilecik kireçtaşları tarafından paralel uyumsuzlukla örtülmektedir.

Fosil açısından oldukça zengin olan formasyonun yaşı çok sayıda gözlenen *Gastrapod, Crinoid, Brachiopod, Belemnites, Ammonites* ile *İnvolutina liassica* ve *Agerina martana* gibi foraminiferi bulundurması nedeniyle Altınlı (1973a), Altıner vd. (1992), Akyürek vd. (1996) tarafından Liyas olarak belirlenmiştir. Formasyonun alt kısımları karasal, üste doğru kıyı-sığ denizel ortamı yansıtmaktadır. Birim Ankara civarında tanımlanan Hasanoğlan formasyonu ile deneştirilebilir.

3.2.3 Bilecik kireçtaşları (Jkb)

Birim ilk olarak Granit ve Tintant (1960) tarafından adlandırılmış olup, bölgede çalışan birçok araştırmacı tarafından da aynı adla incelenmiştir. Tip kesit ve tip yeri Vezirhan beldesi (Bilecik ili) güneybatısındaki Karasu çayının sığ sahilidir (Altınlı 1973a). Birimin en iyi gözlendiği yer ise Sarıcakaya ilçesi kuzeyidir. Bunun yanında birim, 100-1000 m arasında değişen bir kalınlığa sahiptir.

Formasyon genel olarak beyaz, bej ve pembe renkteki şelf karbonatlarından oluşmaktadır. Birim altta, beyaz, gri yer yer pembe renkli, ammonitce zengin yumrulu kireçtaşlarından oluşur. Üstte ise beyaz ve gri renkli, orta kalın tabakalı, masif kireçtaşları gözlenmektedir. Formasyon altta Bayırköy formasyonu ile paralel uyumsuzdur. Yanalda is Soğukçam formasyonunun bir bölümüyle, üstte ise Soğukçam formasyonunun üst kesimiyle tedrici geçiş yaparak sonlanır. Üstte Soğukçam formasyonunun olmadığı yerlerde, Yenipazar formasyonunun farklı seviyeleri tarafından sualtı uyumsuzluğu ile örtülür.

Oldukça fazla fosilli olan birimde Granit ve Tintant (1960), Erken- Orta Kalloviyen'i 40, Geç Kalloviyen'i işaret eden 30 Ammonoit türü bulunduğunu belirtmiştir (Altınlı 1973a). Birimde saptanan *Paleomiliolina strumosum, Opthalmidum sp., Teocholina alpina, Tubiphytes morronensis* fosillerine göre yaş Hotriviyen-Kalloviyendir (Altıner vd. 1992). Birimin Soğukçam formasyonuna geçmeden en üstteki mikrofasiyesleri ani ortam değişikliğini göstermektedir (Altıner vd. 1992). Formasyonun ammonitce zengin alt seviyeleri açık deniz koşullarında; resifal olan üst kesimi ise platform veya şelf ortamında çökelmiştir (Altıner vd. 1992). Biga yarımadasında Alancık formasyonu (Bingöl vd. 1973) ve Ankara yöresindeki Mollaresul formasyonu (Ünalan vd. 1976) birimin eşdeğeridir.

3.2.4 Soğukçam formasyonu (JKs)

Formasyon ilk defa Tuna (1974) tarafından Soğukçam kireçtaşları olarak adlandırılmıştır. Daha sonra Altıner vd. (1992) birimi formasyon olarak adlandırmıştır. Birim en iyi Soğukçam Köyü'nün kuzeybatı kesiminde görülür. Tip kesiti Çatak Çayı'dır (Altınlı 1973b). Birimin kalınlığı ise 1000-1500 m arasında değişmektedir (Altınlı 1973b).

Formasyon, altta Bilecik kireçtaşlarının olduğu istiflerde pembe beyaz renkli, çörtlü, belemnitli mikritik kireçtaşı ya da bununla birlikte beyaz renkli radyolaryalı mikritik kireçtaşı-şeyl ardalanmasından, Bayırköy formasyonunun olduğu istifte beyaz-bej

renkli, orta tabakalı, kırıntılı kireçtaşı-şeyl ardalanmasından oluşmaktadır. Üstte ise beyaz-pembe renkli, orta tabakalı, mikritik kireçtaşı yer alır.

Formasyon alt sınırı Taraklı-Göynük-Nallıhan hattının güneyinde Bilecik kireçtaşı ile yanal ve dikey yönde geçişlidir. Bilecik kireçtaşının bulunmadığı yerlerde/istiflerde de Bayırköy formasyonunun üzerinde paralel uyumsuzlukla bulunmaktadır. Fakat sinsedimanter tektonizmanın etkin olduğu yerlerde Bilecik kireçtaşı üzerinde uyumsuzluk ile yer alır. Formasyon üst sınırı ise yukarıda belirtilen hattın kuzeyinde Yenipazar formasyonu ile tedrici geçişli olmasına rağmen güneyinde çoğunlukla uyumsuz dokanak oluşturur.

Oldukça bol fosilli olan birimde alttan üste doğru *Belemnopsis depressa* (QUENSTEDT), *Belemnopsis* aff. *Subhastus informis* (RIEGRAF) (Erken Kalloviyen), *Crassicollaria brevis* REMANE, *Calpionella alpina* LORENZ, *Calpionella elliptica* CADISCH, *Tintinopsella carpathica* (MURGENAU ve FILIPESCU) (iri form), *Calpionellopsis simplex* (COLOM), *Remaniella cadischina* (COLOM) (Titoniyen-Berriasiyen), *Calpionellites darderi* (COLOM), *Tintinopsella longa* (COLOM) (Erken Valajiniyen), *Montsalevia salavensis* CHAROLAIS, BRÖNNIMANN ve ZANINETTI, *Haplophragmoides joukowskyi* CHAROLAIS, BRÖNNIMANN ve ZANINETTI, *Meandrospira favrei* (CHAROLAIS, BRÖNNIMANN ve ZANINETTI), *Globchaete alpına* LOMBARD, *Globuligerina hoterivica* (SUBBOTINA), *Hedbergella sigali* MOULLADE, *Hedbergella delrioensis* (CARSEY), *Hedbergella planispıra* (TAPPAN), *Hedbergella trocoidea* (GANDOLFI), *Globigerinalloides ferroelensis* (MOULLADE), *Globigerinalloides algerianus* CUSHMAN ve TEN DAM fosilleri yer almaktadır. Bu fosil içeriğine göre birimin yaşı yaşı Kalloviyen- Apsiyen'dir. Birim, litolojik özelliklerine ve fosil içeriğine göre yamaç-havza ortamında çökelmiştir. (Altıner vd. 1992).

3.2.5 Yenipazar formasyonu (Kye)

Birim Saner (1980) tarafından adlandırılmıştır. Filiş fasiyesi çökellerinin oluşturduğu Yenipazar formasyonu farklı yerlerde değişken özellikler sunduğundan, tip kesit yeri vermek zordur. Yenipazar-Sarıcakaya ilçeleri arasındaki yol güzergahı birimin iyi

gözlendiği yerlerdendir. Birimin kalınlığı Saner (1980) tarafından 1000-2500 m arasında belirlenmiştir.

Formasyon, genel olarak grimsi-yeşil renkli, ince-orta tabakalı kumtaşı-şeyl ardalanması ile yeşil ve kahverenkli volkanit, kahverenkli marn ve beyaz, bej, kırmızı, pembe renkli, ince tabakalı mikritik (pelajik-yarı pelajik) kireçtaşı ve az miktarda konglomeradan oluşmaktadır. Formasyonda; beyaz, bej, kırmızı renkli mikritik kireçtaşları Değirmenözü üyesini (Saner 1980, Göncüoğlu vd. 1996), yeşil renkli tüf ve tüfitler Bayat üyesini (Demirkol 1973) ve en üstte yer alan kumtaşı, konglomera ve marnlar da Taraklı üyesini (Göncüoğlu vd. 1996) oluşturmaktadır. Yenipazar formasyonu altta Soğukçam formasyonu ile tedrici geçişli olduğu sinsedimanter tektonizmanın etkili olduğu yerlerde Soğukçam formasyonu, Bilecik kireçtaşı ve daha yaşlı birimler üzerinde uyumsuz olarak yer alabilmektedir.

Yenipazar formasyonunun alt yaşı için tedrici geçişli olduğu yerlerde kat mertebesinde yaş verecek fosil gözlenememiştir. Sualtı uyumsuzluğu olabilecek kesimlerde *Rotalipora appenninica* (RENZ), *Rotalipora reicheli* (MORNOD), *Praeglobutrancana sp*., *Rotalipora sp*., *Tircinella sp*. fosilleri saptanmıştır. Bu fosillere göre yaş Senomaniyen'dir. Tedrici geçişli olduğu yerlerde Soğukçam formasyonunun Apsiyen ile sonlanması, Yenipazar formasyonunun Albiyen'de başladığını gösterir. Bu verilere göre formasyonun alt yaşı Albiyen olarak belirlenmiştir. Birim yamaç havza ortamında çökelmeye başlamış, şelf ortamında sona ermiştir (Gedik ve Aksay 2002).

Değirmenözü üyesi (Kyed): Üye ulaşılabilen en eski kaynak içerisinde Saner (1980) tarafından adlandırılmıştır. Üye Göynük kuzeyinde Değirmenözü köyünde, Yenipazar-Sarıcakaya yolu üzerinde iyi gözlenmekte olup kalınlığı 50-300 metre arasında değişmektedir. Üye genel olarak beyaz, bej, kırmızı renkli, Globotruncana'lı pelajik kireçtaşlarından oluşmaktadır. Üye Yenipazar formasyonunun alt düzeylerinde gözlenmekte olup genellikle altta beyaz, bej, üstte kırmızı renkli, ince-orta tabakalı Globotruncana'lı oluşuyla dikkat çeken, pelajik-yarı pelajik, killi kireçtaşından oluşmaktadır. Sedimanter tektonizmanın etkin olduğu yerlerde ise kendinden daha yaşlı

birimler (Bilecik kireçtaşları, temel birimleri vb.) üzerinde sualtı uyumsuzluğu ile yer almaktadır.

Globotruncana gr. Linneiana, Globotruncana bulloides, Dicarinella asmetrica, Dicarinella concovata (BROTZEN), Rosita fornicata (PLUMMER), Marginotruncana sp., Dicarinella sp., Hedbergella sp., Heterohelicidae, Globigerinidae fosilleri saptanmış ve buna göre yaşının Koniasiyen-Kampaniyen olduğu belirlenmiştir. Ayrıca birimin yamaç ortamında çökeldiği saptanmıştır (Gedik ve Aksay 2002).

Bayat üyesi (Kyeb): Üye Demirkol (1973) tarafından adlandırılmıştır. Birim en iyi Yukarı Nardin- Aşağı Nardin köyleri arasında Sarıgüney sırtında gözlenmekte ve 50-75 metre kalınlığa ulaşmaktadır. Demirkol (1973) tarafından Yenipazar formasyonu içindeki yeşil renkli tüfler olarak ifade edilmiştir. Çalışma alanındaki benzer tüf ve tüfitler Bayat üyesi olarak incelenmiştir. Birimin yaşının içerisinde fosil belirlenemediğinden ve Taraklı üyesi ile Değirmenözü üyesi arasında gözlenmesinden dolayı Geç Kampaniyen- Erken-Maastrihtiyen olduğu ön görülmüştür.

Taraklı Üyesi (Kyet): Birimi Saner (1977) Taraklı ilçesinden, Taraklı formasyonu olarak adlandırmıştır. Göncüoğlu vd. (1996) ise, Gölpazarı grubunun Yenipazar formasyonunun Taraklı üyesi adı altında incelemiştir. Birimin tip kesiti Taraklı'nın 4 km. güneydoğusunda Kayaboğazı'dır (Saner 1977). Kalınlığı ise 100-300 m. arasında değişmektedir.Birim, yeşilimsi-gri renkli, ince kalın tabakalı kumtaşı ağırlıklı marn, şeyl, kumtaşı ve ağırlıklı olarak Orbitoides'li kireçtaşlarından oluşmaktadır. Yenipazar formasyonunun en üstünde yer alan birim, altta Yenipazar formasyonun diğer üyeleriyle, üstte Kızılçay formasyonu ile geçişlidir. Sedimanter tektonizmanın etkin olduğu yerlerde kendinden daha yaşlı birimler üzerinde sualtı uyumsuzluğuyla gözlenebilmektedir.

Saner (1977), birimin Pecten Alectryonia, Exogyra, Cyclolites, Gastropod, Ecinid, Ammonit gibi makrofosiller ile *Orbitoides gruenbachensis* PAPY, *Orbitoides apiculatus* SCHLUMBERGER ve *Siderolites* sp. mikrofosiller içermesinden dolayı

birimin yaşını Maastrihtiyen olarak belirlemiştir. Üye delta ortamında çökelmiştir (Saner 1977).

3.2.6 Selvipınar formasyonu (Tps)

Eroskay (1965) tarafından, Selvipınar kireçtaşı olarak adlandırılan birim Bilecik kuzeyinde Osmaneli güneybatısında Medetli köyünde ve Gölpazarı kuzeyinde iyi görülür. Birimin kalınlığının Saner (1980) tarafından 20-100 m arasında olduğu belirtilmiştir

Birim genel olarak sarımsı beyaz, bej ve yer yer kırmızı, pembe renkli, ince-kalın tabakalı, sert, biyomikrit ve biyosparit nitelikli, mercanlı ve algli resifal kireçtaşlarından oluşmaktadır. Altta Yenipazar formasyonunun Taraklı üyesi ile tedrici geçişli olan birim, üstte Kızılçay formasyonu ile yanal ve dikey geçişlidir.

Formasyonda *Laffitteina cf. Bibensis* MARIE, *Laffitteina aff. Monodis* MARIE, *Cymopolia cf. Siteli* MORELET, *Solenomeris couvillei* PREFENDER, *Pseudolithamnium album* PREFENDER (Altınlı 1973b, Saner 1977) fosilleri saptanarak birimin yaşı Monsiyen olarak belirlenmiştir. Resif ve resif kırıntılarından oluşması, karasal Kızılçay formasyonunun alt seviyesi ile girift oluşu, birimin şelfte kıyı resifi olarak oluştuğunu göstermektedir (Gedik ve Aksay 2002).

3.2.7 Kızılçay formasyonu (Tpek)

Birim ilk olarak Eroskay (1965) tarafından adlandırılmıştır. Daha sonra Altınlı (1975) ve Saner (1977) birimi grup mertebesinde incelemiştir. Taka ve Şener (1988) tarafından Ağsaklar formasyonu olarak adlandırılan birim bu çalışmada Kızılçay formasyonu adı altında incelenmiştir. Ancak birim, Göynük kuzeydoğusundaki Hatıldağı ve Sarıcakaya-Nallıhan arasında en iyi şekilde gözlenmektedir. Birimin kalınlığı 400-1000 metre arasında değişmektedir.

Genel olarak çapraz tabakalı olan birim kırmızı, alacalı renkli, ince-kalın tabakalı, boylanması kötü konglomera, kumtaşı ve çamurtaşı ardalanmasından oluşmaktadır. Formasyonun üst kesimlerinde bitümlü şeyller ile beyaz renkli ince-orta tabakalı killi kireçtaşı-şeyl ardalanması Kabalar üyesi olarak incelenmiştir. Genel olarak volkanitsiz olan birim Sarıcakaya-Nallıhan arasında volkanitlidir ve bu volkanitler Meyildere volkanitleri olarak adlandırılmıştır. Bu volkanitler genellikle formasyonun üst kesimlerinde gözlenmektedir.

Kızılçay formasyonu altta Selvipınar formasyonuyla, onun olmadığı yerlerde ise Yenipazar formasyonunun Taraklı üyesi ile tedrici geçişlidir. Kızılçay formasyonu üstte Kabalar üyesi tarafından tedrici geçişli olarak örtülmektedir.

Taka ve Şener (1988) formasyonun (Ağsaklar fm=Kızılçay fm) değişik seviyelerinde *Ostrea cf. sakaryenis, Ostrea raria mella, Potamides prapeplicatus, Amgulina cf. forbesi* gibi fosilleri belirlemiş ve buna göre Orta- Geç Paleosen-Erken Eosen yaş aralığını tespit etmiştir. Formasyonun altındaki ve üstündeki birimlerin yaşı gözönüne alındığında formasyonun yaşı Paleosen-Erken Eosen olarak belirlenmiştir. Formasyonun kendisi akarsu ortamında çökelmiştir. Ancak Üye mertebesinde incelenen Kabalar üyesi göl ortamı çökelidir.

Kabalar üyesi (Tpekk): Birim Saner (1978) tarafından formasyon mertebesinde incelenmiş olup, sürekliliğinin görülmemesi nedeniyle Göncüoğlu vd. (1996) tarafından üye mertebesinde incelenmiştir. Bu çalışmada da birim Kabalar üyesi olarak benimsenmiştir. Yenipazar ilçesi Himmetoğlu köyü arasında, Kabalar köyü güneyinde Hatıldağı çevresinde ve Sarıcakaya ilçesinin doğu-kuzeydoğusundaki Beydilli köyü çevresinde iyi gözlenir. Kalınlığı 20-300 metre arasında değişen birimde önemli bir litolojik değişim gözlenmemektedir.

Yeşilimsi beyaz renkli killi kireçtaşı, yeşil renkli kumtaşı, yeşilimsi gri renkli bitümlü şeyl, marn ve kiltaşı ardalanmasından oluşan ve ince kömür tabakaları içeren birim altta Kızılçay formasyonu ile geçişlidir. Üstte ise Yenipazar ilçesi-Himmetoğlu köyü

arasında Güvenç formasyonu ile keskin dokanaklı olup uyumlu ya da paralel uyumsuz olarak bulunur. Birimde herhangi bir fosile rastlanmamıştır. Dolayısıyla stratigrafik konuma göre yaşı Erken Eosen olarak belirlenmiştir. Ayrıca birim göl ortamında çökelmiştir (Gedik ve Aksay 2002).

3.2.8 Güvenç formasyonu (Teg)

Formasyon daha önce Orkan (1972) tarafından Ciciler formasyonu, Göncüoğlu vd. (1996) tarafından Hacılar formasyonu olarak adlandırılmıştır. Duru vd. (2002) tarafından ilk kez Güvenç formasyonu olarak adlandırılmıştır. Formasyon en iyi, Danişmen köyü kuzeyi ile Kürnüç köyünde görülmekte ve yaklaşık kalınlığı 150-200 metre arasında değişmektedir.

Formasyon Nummulitli kireçtaşı, konglomera, şeyl, marn ve volkanitlerle temsil edilmektedir. Formasyon altta karasal-kıyı ortamı çöekellleri olan grimsi sarı renkli, çapraz tabakalı kumtaşı ve kırmızı renkli çamurtaşı-silttaşı ardalanması ile başlar. En altta kumtaşı seviyesi içerisinde Kabalar üyesine ait bitümlü şeyl topakçıkları gözlenir. Formasyonun esas birimi ise kumtaşı-çamurtaşı ardalanması üzerine gelen şelf ortamı çökelleri olan Nummulites'li, grimsi yeşil renkli, kumtaşı-şeyl-kiltaşı-marn ardalanmasıdır. Güvenç formasyonu, altta Kızılçay formasyonunun Kabalar üyesi, üstte ise Gemiciköy formasyonu ile paralel uyumsuzluk gösterir.

İçerisinde *Nummulites aturicus* JOYL ve LEYMERIE (B formu), *Nummulites* sp., *Assilina* sp., *Alveolina* sp., *Discocyclina* sp., *Planorbulina* sp., *Valvulina* sp., Rotalidae, Bryozoa, Alg fosilleri (Göncüoğlu vd. 1996) ile Orta-Geç Lütesiyen yaşını veren, *Orbitolites complanatus* LAMARK, *Nummulites* cf. *millecaput* BOUBEE (B formları) ve *Assilina exponens* türlerinin gözlenmesi ile yaşı Orta-Geç Lütesiyen olarak belirlenmiştir. Formasyon tabanındaki çapraz tabakalı kumtaşı ve kırmızı çamurtaşları karasal-kıyı ortamını ifade ederken, Nummulites içeren şeyl ve kumtaşları da şelf ortamı çökelidir (Gedik ve Aksay 2002).

3.2.9 Gemiciköy formasyonu (Temg)

Formasyon ilk kez Eroskay (1965) tarafından Gemiciköy köyünden adlandırılmış olup yaklaşık kalınlığı 150-200 metre civarındadır.

Birim genel olarak açık kırmızı renkli, gevşek tutturulmuş, çapraz tabakalı konglomera ve kumtaşından oluşmakta ve Nummulites'li kireçtaşı çakılları ile kırıklı Nummulites taneleri içermektedir. Açık kırmızı renkli olması formasyonu Kızılçay formasyonundan ayırır; Kızılçay formasyonu ise koyu kırmızı renklidir. Karasal (akarsu+göl ortamı) çökellerinden oluşan birim içerisinde konglomera, kumtaşı, çamurtaşı, şeyl ve kireçtaşları bulunur. Çalışma alanında ise birim akarsu ortamında çökelmiş, çapraz tabakalı konglomera ve çamurtaşından ve Nummulites parçalı kireçtaşlarından oluşur. Formasyon Altta Güvenç formasyonu ile paralel uyumsuzdur ve üstü aşınmalıdır.

Nummulites'li çakıllar, kırık parçalı Nummulites'ler ve gölsel çökellerden Orta Miyosen belirteci gastrapod ve lamelli branşları içerir. Altınlı (1973b) bunları Cllansilia, Phsa, Tudorella, Leucochroopsis, Viviparus, Helix (H. Coartata SANDBERGER, H., strachystoma SANDERGER), Pupa, Serpula, Planorbis, Chara olarak belirlemiştir. Bu fosillere göre birimin yaşı Geç Eosen?-Erken Miyosen olarak belirlenmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi birim çalışma alanı içerisinde akarsu ortamında çökelmiştir.

3.2.10 Hançili formasyonu (Tmh)

Formasyon ilk olarak Akyürek vd. (1980) tarafından Hançili köyünden adlandırılmış olup, birim en iyi Himmetoğlu köyü (Göynük İlçesi GD'su) civarında gözlenmektedir. Yaklaşık kalınlığı 100 metre civarındadır.

Birim genel olarak kumtaşı, kiltaşı, şeyl, marn, tüf ve kireçtaşından oluşmaktadır. Altta kırmızı renkli konglomeralar ile başlar. Konglomeralardan sonra formasyonun üst kesimlerine doğru kumtaşları gelir. Kumtaşlarından sonra da yeşil renkli linyit ara

yüzeyli bitümlü şeyl, kiltaşı ve marnlara geçer. Bu birimler en üstte ince kumtaşı, killi kireçtaşı ve silttaşı ara yüzeylidir (Taka ve Şener 1988). Formasyon kendinden yaşlı birimler üzerinde açısal uyumsuzlukla yer alırken, üstü aşınmalıdır.

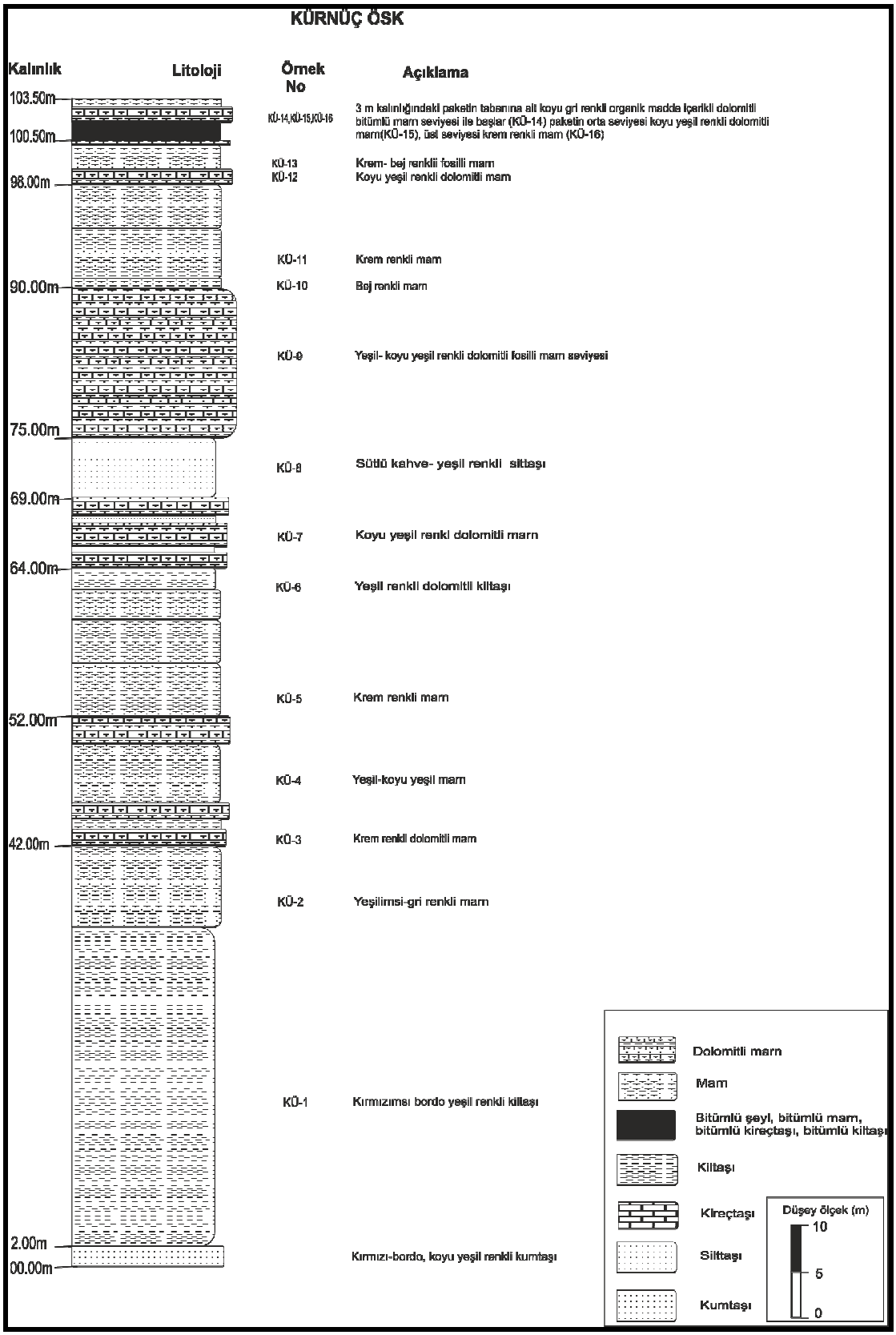
Formasyonun yaşı *Mikrodyroys sp., Eliomys sp., Megacricetodon sp., Democricetodon sp., Eumyarion sp.,Mirebella sp.,Eucricetodon sp., Desmanodon sp.* mikro memeli faunasına göre, Türkecan vd. (1991) tarafından Erken Miyosen olarak belirlenmiştir. Akyürek vd. (1996)'ya göre birimin yaşı Serravaliyen-Tortoniyen'dir. Çalışma alanındaki linyitler üzerinde yapılan palinolojik incelemeler sonucunda birimin yaşının Orta Miyosen olduğu saptanmıştır. Formasyonun çökelme ortamları ise altta akarsu, üstte ise göl ortamıdır (Gedik ve Aksay 2002).

3.2.11 Alüvyon (Qal)

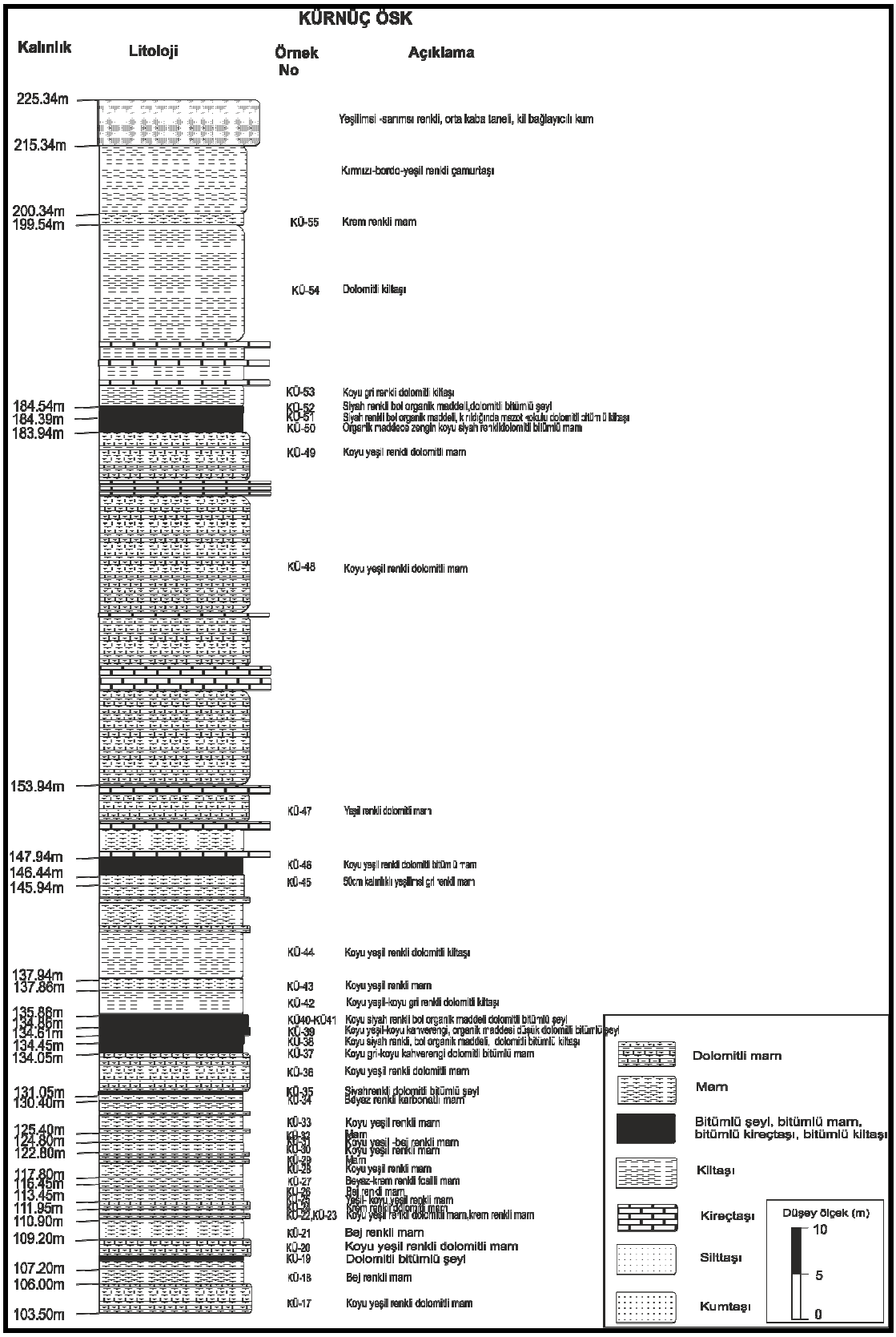
Çalışma alanında, Kuvaterner birimleri akarsu yataklarında daha önceden oluşmuş çukurluklar üzerine gelen düz alanlardaki çakıl, kum, çamur çökelleri ve çakıl, kum, çamur birikintilerinden oluşan eski alüvyon yelpazesi tepecikler şeklinde gözlenmektedir.

3.3 Çalışma Alanı Ölçülü Stratigrafik Kesiti

Kürnüç Ölçülü Stratigrafik Kesiti, Bolu İli Göynük İlçesi Kürnüç Köyü civarından alınmıştır. Kesit başlangıç ve bitiş koordinatları sırasıyla 03247-54504, 02774-54680'dir. Kürnüç Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK) yaklaşık 225.00 metre kalınlıktadır ve bu kesitten toplamda 55 adet örnek alınmıştır. Bunlardan 12 tanesi organik maddece zengin bitümlü kayaçları oluşturmaktadır. Kesit genel olarak kumtaşı, kiltaşı, marn, dolomitli marn, dolomitli bitümlü marn, bitümlü şeyl, dolomitli bitümlü şeyl, dolomitli kiltaşı, dolomitli bitümlü kiltaşı litolojilerinden oluşmaktadır (Şekil 3.5-3.6). Kesitin yaklaşık ilk 100 metresinde organik maddece zengin kayaç belirlenmemiş olup, bu seviyeden sonra organik maddece zengin bitümlü seviyeler gözlenmeye başlamıştır.



Şekil 3.5 Çalışma alanı ölçülü stratigrafik kesiti-1. kısım (KÜ ÖSK)



Şekil 3.6 Çalışma alanı ölçülü stratigrafik kesiti-2. kısım (KÜ ÖSK)

Kesit tabanında 2.00 metre kalınlığında, kırmızı, bordo-koyu yeşil renkli, orta-kaba taneli kumtaşları yer alır. Bu seviyenin üzerine 40.00 metre kalınlığında kırmızımsı kiltaşı, bordo-yeşil, koyu yeşil renkli marn seviyesi yer alır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Kırmızımsı, bordo-yeşil renkli kumtaşı seviyesi

Bu seviye üzerinde 3.00 metre kalınlıkta krem renkli dolomitli marn ve yeşil-koyu yeşil renkli marn seviyeleri gözlenmiştir. Kesitin bundan sonraki 12.00 metrelik bölümünde krem renkli marn ve yeşil renkli dolomitli kiltaşı ardalanmalı seviye gözlenmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Krem renkli marn ve koyu yeşil renkli marn ardalanmalı seviye

Bu seviyelerden sonra (64.00-100.00 metre aralığında) kesitte sırasıyla; koyu yeşil renkli dolomitli marn, sütlü kahve-yeşil renkli silttaşı, bej ve krem renkli marn, koyu yeşil renkli dolomitli marn, krem-bej renkli fosilli marn seviyeleri gözlenmiştir (Şekil 3.9-3.11).



Şekil 3.9 Koyu yeşil renkli dolomitli marn seviyesi



Şekil 3.10 Tabanda bej renkli marn, üste doğru krem renkli marn seviyesi



Şekil 3.11 Koyu yeşil renkli dolomitli marn, krem bej renkli fosilli marn ardalanmalı seviye

Kesitte tabandan 100.00 metreye kadar olan seviyede bitümlü herhangi bir kayaç gözlenmemiştir. Yaklaşık 100.00 metreden sonraki 3.00 metrelik paket, tabanda organik madde içerikli, koyu renkli dolomitli bitümlü marn seviyesi ile başlar, yeşil renkli dolomitli marn ve krem renkli marn seviyesi ile devam eder. Bu seviyeden sonra yaklaşık 108.00. metrede dolomitli bitümlü şeyl seviyesi gözlenmiştir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 Dolomitli bitümlü şeyl seviyesi

108.00-131.00 m. aralığındaki yaklaşık 25.00 metrelik pakette, herhangi bir bitümlü seviye gözlenmemiş olup daha çok koyu yeşil ve krem bej renkli marn adalanmalı seviyeler gözlenmiştir. 131. metreden itibaren başlayan 10.00 metrelik paket içerisinde gözlenen bitümlü seviyeler sırasıyla; koyu gri-koyu kahverengi dolomitli bitümlü marn seviyesi (Şekil 3.13), koyu siyah renkli bol organik maddeli, dolomitli bitümlü kiltaşı seviyesi, koyu yeşil-koyu kahverengi organik maddece fakir dolomitli bitümlü şeyl seviyesi, koyu siyah renkli, bol organik maddeli dolomitli bitümlü şeyl seviyesi (Şekil 3.14) ve koyu yeşil renkli dolomitli bitümlü marn seviyesidir.



Şekil 3.13 Dolomitli bitümlü marn seviyesi



Şekil 3.14 Koyu siyah renkli, bol organik maddeli dolomitli bitümlü şeyl seviyesi

Bitümlü seviyelerin yoğun olarak gözlendiği ilk bölümden sonra kesitte 30.00 metrelik bir paket gözlenmiştir. Bu paket, hakim bileşen olarak koyu yeşil renkli dolomitli marn, ara seviyelerde 1-5 cm kalınlıklı karbonatlı marn ve tabaka kalınlıkları 20-30 cm kalınlıklı killi kireçtaşı seviyelerinden oluşur (Şekil 3.15).



Şekil 3.15 Koyu yeşil renkli dolomitli marn ve ara seviyelerde gözlenen killi kireçtaşı seviyesi

Bu paketin hemen üzerinde 1.00 metre kalınlığında bitümlü seviyeler gözlenmiştir. Bu seviyeler sırasıyla organik maddece zengin, koyu siyah renkli, dolomitli bitümlü marn, siyah renkli bol organik maddeli, kırıldığında mazot kokulu, dolomitli kiltaşı ve siyah renkli bol organik maddeli, dolomitli bitümlü şeyl seviyeleridir (Şekil 3.16).

Bitümlü seviyelerden sonra yaklaşık 15.00 metre kalınlıkta dolomitli kiltaşı seviyesi, bunun üzerine yine 15.00 metre kalınlıkta kırmızı-bordo, yeşil renkli çamurtaşı seviyesi gelir. Kesit 10.00 metre kalınlıktaki yeşilimsi-sarımsı renkli, orta kaba taneli, kil bağlayıcı kum seviyesi ile son bulur.



Şekil 3.16 Dolomitli bitümlü marn, dolomitli bitümlü kiltaşı ve dolomitli bitümlü şeyl seviyesi

4. BİTÜMLÜ ŞEYLLER

Bitümli şeyller, genellikle disoksik ve anoksik şartlar altında depolanan koyu gri-siyah renkli ince taneli, organik karbonca zengin laminalı kayaçlardır. Calvert (1990) organik karbonca zengin şeyllerin oluşmasında yüksek üretkenliğin ana etken olduğunu savunmuştur. Organik karbonca zengin şeyller jeolojik zaman boyunca, bir takım özel şartların bir araya gelmesi ile oluşurlar (Tourtelot 1979). Bazı araştırmacılar denizel organik maddenin artan korunumunun indirgen şartlar altında olduğunu savunurken, bazı araştırmacılar ise yüksek denizel üretkenliğin, organik maddenin korunumunu arttırdığını savunmuşlardır (Demaison ve Moore 1980, Calvert 1990).

Şeyller tatlı ve acı sularda, denizel ve hipersalin su kütlelerinde oluşabilirler (Degens 1965). Şeyllerdeki organik madde organik çözücülerde, alkali ve inorganik asitlerde çözünemeyen esas olarak kerojen olarak adlandırılan makromoloküler ‘‘jeopolimer’’ dir (Hunt 1979).

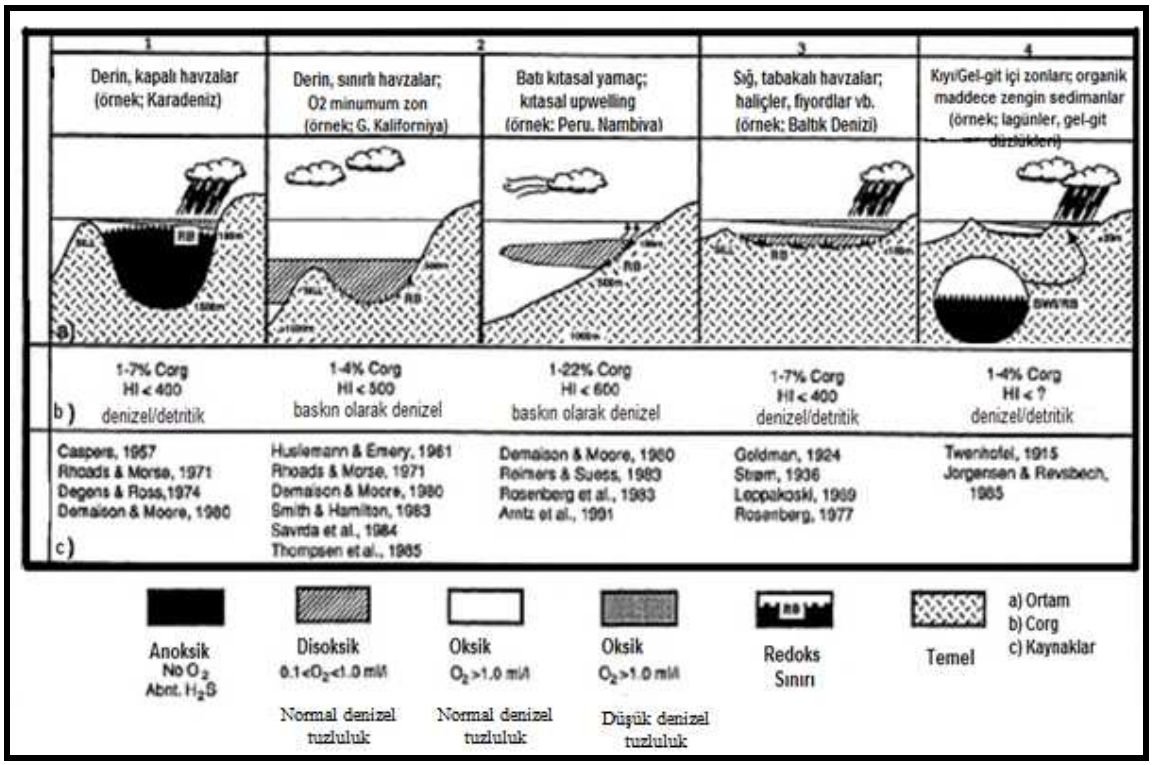
Sedimanlardaki organik karbon içeriği organik madde üretkenliği, organik maddenin korunması ve sedimantasyon oranı özelliklerinin bütünü ile ilişkilidir (Leventhal 1993). Organik maddenin kayaç içerisinde zenginleşmesi için taşınma, depolanma ve korunma süreçlerinin önemi büyüktür. Organik madde çeşitli ortamlarda, farklı şekillerde birikebilmektedir (Şekil 4.1). Organik maddenin birikimi için, oksijen ve bakteri etkinliğinin en az olması gerekirken, türbidit veya tortul akıntılar, güçlü upwelling etkileri birikimi etkileyen olaylardır. Organik madde ince taneli kayaçlar içerisinde birikir. Killer organik maddeyi tutabilme özelliğine sahiptirler. Bu yüzden organik madde killer içerisinde bozulmadan birikebilmektedir.

Araştırmalara göre derin denizel bitümlü şeyller en az % 1 oranında OC içerirler. Bu OC’nun kaynağı yüksek bitkiler, alg ve fitoplanktonlardır. Organik maddenin karasal kaynaklara ve denizel üretkenliğe yakınlığı, organik madde tipi için birincil kontrol mekanizmalarıdır. Birçok bitümlü şeyl > %1 OC içeriğinde sahip olmasına rağmen, bu

içerik zaman içerisinde < %1 OC olabilir. Bu da termal olgunlaşma veya metamorfizma dönemindeki OC kaybı ile alakalıdır (Raiswell ve Berner 1987).

Genelikle bitümlü şeyller oldukça iyi laminalı olmasına rağmen bütün hepsi çok iyi laminalanma göstermez. Bunun nedeni ilk oluşan bitümlü şeyllerin zaman içinde bazı etkenlere maruz kalmasıdır. Biyotürbasyon, yeniden depolanma gibi diğer fiziksel süreçler laminasyon yapısının zarar görmesine neden olur.

Şeyllerin rengini, organik karbonun miktarı, tipi ve olgunluğu etkiler. Bünyesinde çok az yüzdeyle olgunlaşmamış organik madde bulunduran sedimanların rengi siyahtan çok kahvemsidir. Olgunlaşmış ve yalnızca % 1-2 civarında çok fazla oksitlenmiş OC içeren tabakalar genellikle siyah renklidir. $CaCO_3$ içeriği % 25 ten fazlaya kaçan kayaçlar OC'ca zengin çamurtaşlarına oranla daha açık renklidirler.



Şekil 4.1 Organik maddenin birikimini gösteren temel ortamlar (Arthur ve Sageman 1994'den derlenmiştir)

4.1 Bitümlü Şeyllerin Petrol Hammaddesi Olarak Önemi ve Kullanım Alanları

Dünya üzerindeki bilinen petrol rezervlerinin 750 milyar varili çoktan tükenmiştir. Dünyada halen ispatlanmış rezerv olarak 1000 milyar varil kullanılabilirliğe sahip petrol kalmıştır. Alternatif olarak bitümlü şeyllerden petrol ve gaz elde edilmesi gündemdedir. Sadece ABD'de 2000 milyar varil petrolü aşan bitümlü şeyl yatakları vardır. Bunlardan en büyüğü Colarado, Utah ve Wyoming de yaklaşık olarak 42.700 km^2'lik alanda bulunur. Bunun dışında Brezilya, Rusya ve Çin'de önemli bitümlü şeyl yatakları mevcuttur.

1.6 milyar ton bitümlü şeyl rezervi ile Türkiye çok önemli bir potansiyele sahiptir. En önemli bitümlü şeyl depolanmalarından bazıları; Beypazarı (Ankara), Beydilli (Ankara) Seyitömer (Kütahya), Hatıldağ ve Himmetoğlu (Bolu), Gölpazarı (Bilecik), Mengen (Bolu), Bahçecik (İzmit)'tir.

Bitümlü şeyllerin kullanım alanları;

- Petrol ve Gaz kaynak kayası olarak hidrokarbon üretimi
- Metallere kaynak olması sonucu, metal üretimi
- Seramik sanayi ve üretim endüstrisinde kullanılması
- Orta ve Yüksek dereceli radyoaktif ve tehlikeli atıkların uzaklaştırmada kullanılmaları
- Çimento sanayinde kullanılmaları
- Termik santrallerde düşük kaliteli kömürlerle birlikte yakılması
- Gübre sanayisinde kullanılması
- Mühendislik Jeolojisi uygulamaları'dır.

Bu çalışmada Bolu ili Kürnüç köyü civarı bitümlü kayaçlarının organik jeokimyasal özellikleri belirlenmiştir. Çalışma alanı Hatıldağ ve Himmetoğlu (Bolu) sahalarına yakınlığı ile dikkat çekmektedir.

5. ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER

Organik jeokimyasal incelemeler organik maddece zengin kayaçların hidrokarbon türüm potansiyeli, sedimanların hidrokarbon üretme potansiyelleri, olgunlaşma, organik madde tipi gibi etmenlerin belirlenmesinde kullanılır (Dembicki 2009).

Kürnüç (Bolu/Göynük) civarındaki organik maddece zengin kayaçların organik madde tipi ve organik karbon miktarlarının hidrokarbon türüm potansiyeline etkisinin incelenmesi amacıyla, Piroliz (Rock Eval), Gaz kromatografi (GC), Gaz kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS), Spor Renk İndeksi ve Duraylı Karbon İzotop analizleri yapılmıştır. Bu çalışmada ulaşılan sonuçlar hem organik jeokimyasal hem de organik petrografik verilerin yorumlanmasına dayanmaktadır.

5.1 Piroliz (Rock-Eval) Analizleri

En çok kabul edilen tekniklerden biri olan Rock- Eval Pirolizi oldukça hızlı sonuç veren bir yöntem olup, sedimentlerin ve sedimanter kayaçların hidrokarbon tipinin, gelecekteki hidrokarbon potansiyelinin ve organik madde korunma derecesinin değerlendirilmesinde ve hesaplanmasında kullanılır. Piroliz, güncel ve yaşlı OC'ca zengin tabakaların çalışmalarında yaygın bir şekilde uygulanan kabul görmüş bir tekniktir.

5.1.1 Organik madde miktarı ve kaynak kaya potansiyeli

Toplam Organik Karbon analizi Piroliz (Rock Eval) VI cihazında bulunan ek bir modül ile otomatik olarak hesaplanır. Kayaç içerisinde bulunan organik madde miktarının yüzdesini belirlemek amacıyla uygulanır ve organik maddenin hava veya oksijen atmosferi altında yakılması ile ölçülür. Bir kayanın kaynak kaya olabilmesi için toplam organik karbon (TOC) miktarı sınır değerleri, şeyller için % 0.5 wt; karbonatlı kayalar için % 0.3 wt olarak kabul edilmektedir (Tissot ve Welte 1984). Henüz olgunlaşmamış

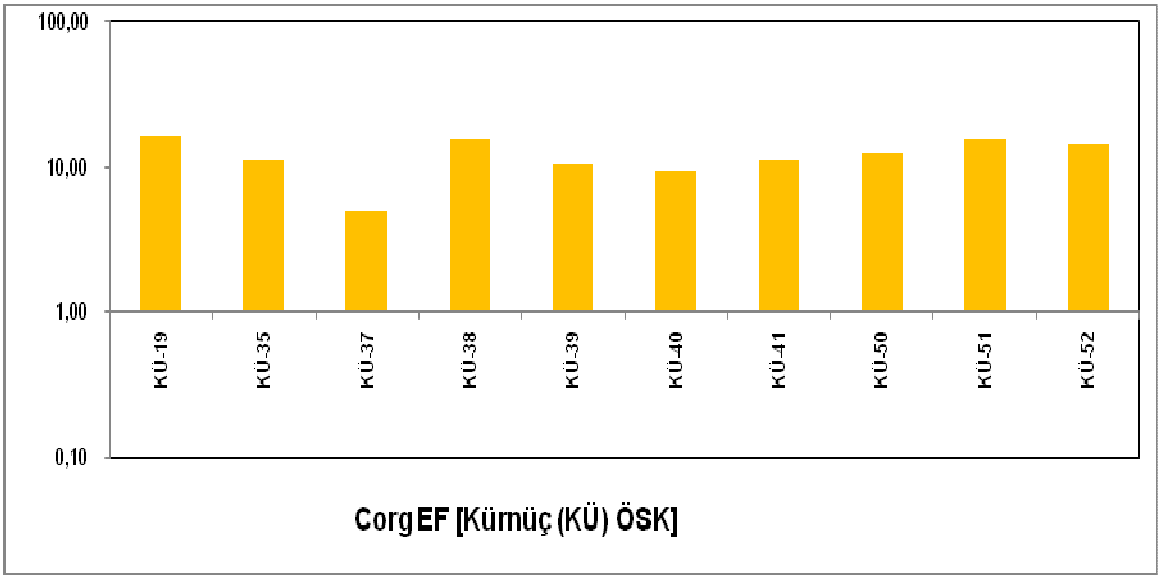
potansiyel kaynak kayalarda, sınır değer % 1.1 wt öngörülmektedir (Bordenave vd. 1993).

Bu çalışmada Paleosen- Alt Eosen Kürnüç civarı kayaçlarının piroliz analizleri ile incelenen örneklerin TOC değerlerinin 2.52-8.38 wt % aralığında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.1). Ortalama TOC değeri ise 6.02 wt %'dir. Bu değerler, depolanma esnasında organik maddenin korunumu için uygun koşulların sağlandığını göstermektedir.

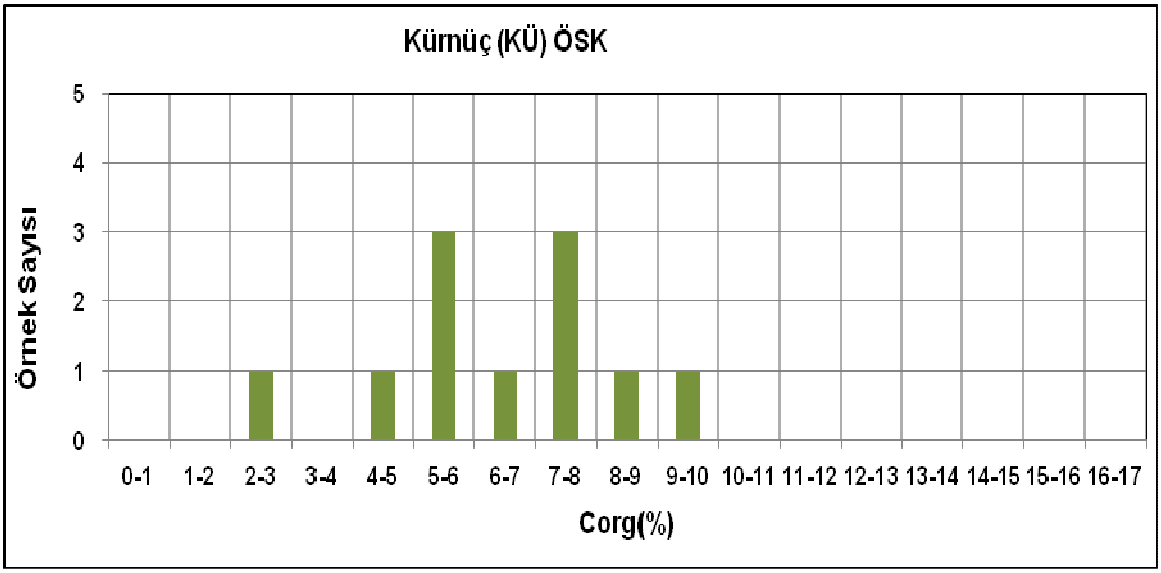
Çizelge 5.1 Çalışma alanına ait örneklerin TOC (% wt) dağılımları

BÖLGE	Örnek No	Litoloji	TOC(% wt)	Ortalama (% wt)
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	Dolomitli bitümlü şeyl	8.38	6,13
	KÜ-35	Dolomitli bitümlü şeyl	5.61	
	KÜ-37	Dolomitli bitümlü marn	2.52	
	KÜ-38	Dolomitli bitümlü kiltaşı	7.77	
	KÜ-39	Dolomitli bitümlü şeyl	5.21	
	KÜ-40	Dolomitli bitümlü şeyl	4.78	
	KÜ-41	Dolomitli bitümlü şeyl	5.61	
	KÜ-50	Dolomitli bitümlü marn	6.15	
	KÜ-51	Dolomitli bitümlü kiltalı	7.91	
	KÜ-52	Dolomitli bitümlü şeyl	7.36	

Ortalama şeyllerdeki karbon ortalaması (Wedepohl 1971) çalışma alanına ait incelenen örneklerle karşılaştırıldığında, çalışma alanındaki organik maddeli kayaçlardaki toplam karbon miktarının oldukça zengin olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.1). İncelenen örneklerin toplam karbon miktarı için bir frekans aralığı oluşturulduğunda, örneklerin çoğunun % 5- % 8 TOC değerleri arasında yoğunlaştığı görülmektedir (Şekil 5.2).



Şekil 5.1 İncelenen örneklerin ortalama şeyllere göre C_{org} zenginleşmeleri



Şekil 5.2 İncelenen örneklerin C_{org} verilerinin frekans dağılımları

Farklı araştırmacılar Tissot ve Welte (1984), Peters (1986), Jarvie (1991), Peters ve Cassa (1994) toplam organik karbon yüzdelerine göre kaynak kayaları değişik şekillerde sınıflamışlardır (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2 Farklı çalışmacıların belirlediği TOC sınır değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri

Tissot ve Welte (1984)		Peters (1986)		Jarvie (1991)		Peters ve Cassa (1994)	
TOC (%)	**Kaynak Kaya Kalitesi**	**TOC (%)**	**Kaynak Kaya Kalitesi**	**TOC (%)**	**Kaynak Kaya Kalitesi**	**TOC(%)**	**Petrol Potansiyeli**
0.1 – 0.5	Zayıf	<0.5	Zayıf	0 – 0.5	Yetersiz	<0.5	Zayıf
0.5 – 1	Orta	0.5-1.0	Orta	0.5 – 1	Orta	0.5-1.0	Orta
1 – 2	İyi	1.0-2.0	İyi	>1	Yeterli	1.0-2.0	İyi
2 – 10	Zengin	>2	Çok İyi			2 – 4	Çok iyi
						>4	Mükemmel

Paleosen – Alt Eosen Kızılçay Formasyonu Kabalar üyesine ait bitümlü kayaçlar 2.52 ile 8.38 % wt. arasında değişen ortalama 6.08 wt % toplam organik karbon miktarına sahiptirler. Toplam organik karbon miktarının ortalama değeri dikkate alındığında çalışma alanı bitümlü kayaçları Tissot ve Welte (1984)'e göre zengin; Jarvie (1991)'e göre yeterli; Peters (1986)'a göre çok iyi ve Peters ve Cassa (1994)'e göre mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahiptirler (Çizelge 5.2;5.3).

Çizelge 5.3 Farklı çalışmacıların belirlediği TOC sınır değerlerine göre incelenen örneklerin kaynak kaya kalitesi

Bölge	Örnek No	TOC (% wt)	Tissot ve Welte (1984)	Peters (1986)	Jarvie (1991)	Peters ve Cassa (1994)
KÜRNÜÇ (KÜ)	KÜ-19	8,38	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel
	KÜ-35	5,61	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel
	KÜ-37	2,52	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Çok İyi
	KÜ-38	7,77	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel
	KÜ-39	5,21	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel
	KÜ-40	4,78	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel
	KÜ-41	5,61	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel
	KÜ-50	6,15	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel
	KÜ-51	7,91	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel
	KÜ-52	7,36	Zengin	Çok İyi	Yeterli	Mükemmel

Bir kayacın yüksek organik karbon içeriğine sahip olması, petrol potansiyelinin her zaman iyi olduğunu göstermez. Bu kayaçların aynı zamanda kerojen tiplerinin de çok hassas bir şekilde tespit edilmesi gerekmektedir. Çok yüksek organik karbon içeriği karasal kökenli organik maddelerden gelebileceği gibi, uzun süre atmosfer koşullarında kalmış, okside olmuş organik maddelerden ya da orman yangınlarına uğramış karbon zengini odunsu malzemelerden de kaynaklanabilir. Bu yüzden elde edilen diğer veriler ile birlikte dikkatli bir şekilde yorumlanmalıdır. Piroliz analizinden elde edile S_1 e S_2 verileri kaynak kaya potansiyelini belirlemede diğer önemli parametrelerdir.

S_1 hidrokarbonları piroliz sırasında 300 ^oC civarında açığa çıkan serbest hidrokarbonlardır. Bunlar organik madde içerisindeki bitümün parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbonlardır. S_1 hidrokarbonları sınır değerlerine göre çeşitli araştırmacılar tarafından kaynak kaya potansiyeli belirlenmiştir (Çizelge 5.4).

Çizelge 5.4 Farklı çalışmacıların belirlediği S_1 sınır değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri

Peters (1986)		**Peters ve Cassa (1994)**	
S_1 (mg HC/g kaya)	**Kaynak Kaya Potansiyeli**	**S_1 (mg HC/g kaya)**	**Kaynak Kaya Potansiyeli**
0- 0.5	Zayıf	<0.5	Zayıf
0.5 – 1.0	Orta	0.5-1.0	Orta
1.0 – 2.0	İyi	1.0-2.0	İyi
>2	Çok İyi	2.0- 4.0	Çok İyi
		>4	Mükemmel

Paleosen – Alt Eosen Kızılçay Formasyonu Kabalar Üyesine ait Kürnüç civarı bitümlü kayaçların S_1 hidrokarbon değerleri 0.37-2.84 mg HC/g kaya arasında değişmektedir (Çizelge 5.5) ve 1.28 mg HC/g ortalama değere sahiptir. Bu sonuçlar ışığında Peters (1986) ve Peters ve Cassa (1994)'ya göre kaynak kaya potansiyeli iyidir. Örneklere ait S_1 hidrokarbon değerleri tek tek incelendiğinde bitümlü kayaçların genellikle iyi kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.5 İncelenen örneklerin S_1 (mg HC/g kaya) değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri

BÖLGE	Örnek No	S_1 (mg HC/g kaya)	Peters (1986)	Peters ve Cassa (1994)
			Petrol Potansiyeli	Petrol Potansiyeli
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	0.52	Orta	Orta
	KÜ-35	0.67	Orta	Orta
	KÜ-37	0.37	Zayıf	Zayıf
	KÜ-38	1.02	İyi	İyi
	KÜ-39	1.35	İyi	İyi
	KÜ-40	1.61	İyi	İyi
	KÜ-41	2	İyi	İyi
	KÜ-50	1.22	İyi	İyi
	KÜ-51	1.22	İyi	İyi
	KÜ-52	2.84	Çok İyi	Çok İyi

S_2 hidrokarbonları daha önceden de belirtildiği gibi piroliz esnasında 300-600 ^oC aralığında kerojenin parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbonlardır. Bu sıcaklık aralığında hidrojen ve oksijen içeren bileşikler ile ağır ekstrakt edilebilir bileşikler (resin ve asfaltenler gibi), organik parçalanma süresi boyunca kayaçtan dışarı atılır. S_2 hidrokarbonları kayacın güncel hidrokarbon potansiyelini gösterir (Clementz vd. 1979). S_2 hidrokarbonları sınır değerlerine göre çeşitli araştırmacılar tarafından kaynak kaya potansiyelleri belirlenmiştir (Çizelge 5.6).

Çizelge 5.6 Farklı çalışmacıların belirlediği S_2 sınır değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri

Espitalie (1982)		Peters (1986)		Peters ve Cassa (1994)	
S_2 (mg HC/g kaya)	Kaynak Kaya Potansiyeli	S_2 (mg HC/g kaya)	Kaynak Kaya Potansiyeli	S_2 (mg HC/g kaya)	Kaynak Kaya Potansiyeli
0.0 – 2.0	Zayıf	0.2-0.5	Zayıf	<2.5	Zayıf
2.0 – 5.0	Orta	2.5-5.0	Orta	2.5-5.0	Orta
> 5.0	İyi	5.0-10.0	İyi	5.0-10.0	İyi
		>10.0	Çok İyi	10.0 – 20.0	Çok iyi
				>20.0	Mükemmel

HC birikiminin (S_2) miktarı piroliz boyunca kerojenlerin parçalanmasıyla açığa çıkan, kaynak kayaların üretim potansiyelini değerlendirmek için kullanılan çok yararlı bir ölçümdür (Peters 1986, Bordenave vd. 1993).

Kürnüç civarı bitümlü kayaçlarının S_2 hidrokarbon değerleri 18.03-69.23 mg HC/g kaya arasında değişmektedir (Çizelge 5.7). Ortalaması ise 45.51 mg HC/g kayadır. Bu durumda kaynak kaya potansiyeli Espitalie (1982)'e göre iyi, Peters (1986)'e göre çok iyi ve Peters ve Cassa (1994)'ya göre mükemmeldir. Örneklere ait S_2 hidrokarbon değerleri tek tek incelendiğinde de genellikle iyi kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.7 İncelenen örneklerin S_2 (mg HC/g kaya) değerleri ve kaynak kaya potansiyelleri

BÖLGE	Örnek No	S_2 (mg HC/g kaya)	Espitalie (1982)	Peters (1986)	Peters ve Cassa (1994)
			Kaynak Kaya Potansiyeli	Kaynak Kaya Potansiyeli	Kaynak Kaya Potansiyeli
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	67.36	İyi	Çok İyi	Mükemmel
	KÜ-35	48.77	İyi	Çok İyi	Mükemmel
	KÜ-37	18.03	İyi	Çok İyi	Çok İyi
	KÜ-38	69.23	İyi	Çok İyi	Mükemmel
	KÜ-39	35.41	İyi	Çok İyi	Mükemmel
	KÜ-40	30.45	İyi	Çok İyi	Mükemmel
	KÜ-41	29.48	İyi	Çok İyi	Mükemmel
	KÜ-50	53.99	İyi	Çok İyi	Mükemmel
	KÜ-51	67.35	İyi	Çok İyi	Mükemmel
	KÜ-52	35.00	İyi	Çok İyi	Mükemmel

5.1.2 Organik madde tipi

Petrol ve gaz hidrokarbonları genellikle kerojen moleküllerinin ısı etkisi ile parçalanması sonucu oluşur. Organik madde tipi ve kimyasal yapısı, bir havzadaki hidrokarbonlardan petrol veya gaz üretilebileceğini gösteren önemli bir parametredir. Petrol ve gaz çalışmalarında kerojenler, kimyasal olarak Tip I, Tip II ve Tip III şeklinde incelenirler.

Tissot ve Welte (1978) kerojenleri karbon, hidrojen ve oksijen içeriklerine bağlı olarak 4 ana grup olarak incelemişlerdir. Hidrojen içeriğindeki değişimler kerojenin yapısı ve kimyasındaki değişimlerle direkt olarak ilişkilidir. Yüksek hidrojen içeriğine (yüksek H/C oranı) sahip kerojenlerin yapısında yüksek doymuş n-alkan zincirleri mevcuttur. Düşük H/C oranına sahip kerojenler ise daha aromatik (daha çok doymamış) bir yapıya sahiptirler (Waples 1980).

Tip I: Gölsel alglerden meydana gelir. Bu tip kerojenler yüksek H/C oranına, düşük O/C oranına sahiptirler ve petrol üretirler.

Tip II: Denizel planktonlar, ot, spor, polen, yaprak, bitki tohumlarından oluşan organik maddelerdir. H/C oranları Tip I'e göre daha düşüktür. Bu tip organik maddeler genellikle petrol, bir miktar da gaz üretirler.

Tip III: Yüksek karasal bitkilerden oluşan organik madde tipidir. Nispeten düşük H/C oranına ve yüksek O/C oranına sahiptirler. Bu tip organik maddeler kondanseyt petrol ve gaz oluşumlarında oldukça önemlidirler.

Tip IV: Çok fazla oksidasyon koşulları altında kalan, önceki depolanma ortamından aşınarak yeniden bir araya gelen değişik kökenli organik maddelerdir ve jeokimyasal incelemelerde önem arz etmezler (Tissot ve Welte 1984).

Organik madde tipi, piroliz verilerinden HI parametresi esas alınarak tahmin edilebilir. Rock Eval Piroliz sonuçlarından elde edilen Hidrojen İndeks (S_2/TOCx100) değerlerine göre Peters ve Cassa (1994) bir kerojen tipi sınıflaması geliştirmiştir (Çizelge 5.8).

Çizelge 5.8 Peters ve Cassa (1994)'e göre HI- Kerojen Tipi sınıflaması

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

Çalışma alanına ait pirolizi yapılan örneklerin HI değerleri 476-891 mg HC/g kaya aralığında belirlenmiş ve bu sınıflamaya göre öneklerin çoğunun kerojen tipinin Tip I, çok az da Tip II olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 5.9).

Çizelge 5.9 İncelenen örneklerin Peters ve Cassa (1994)'e göre HI-Kerojen tipi sınıflaması

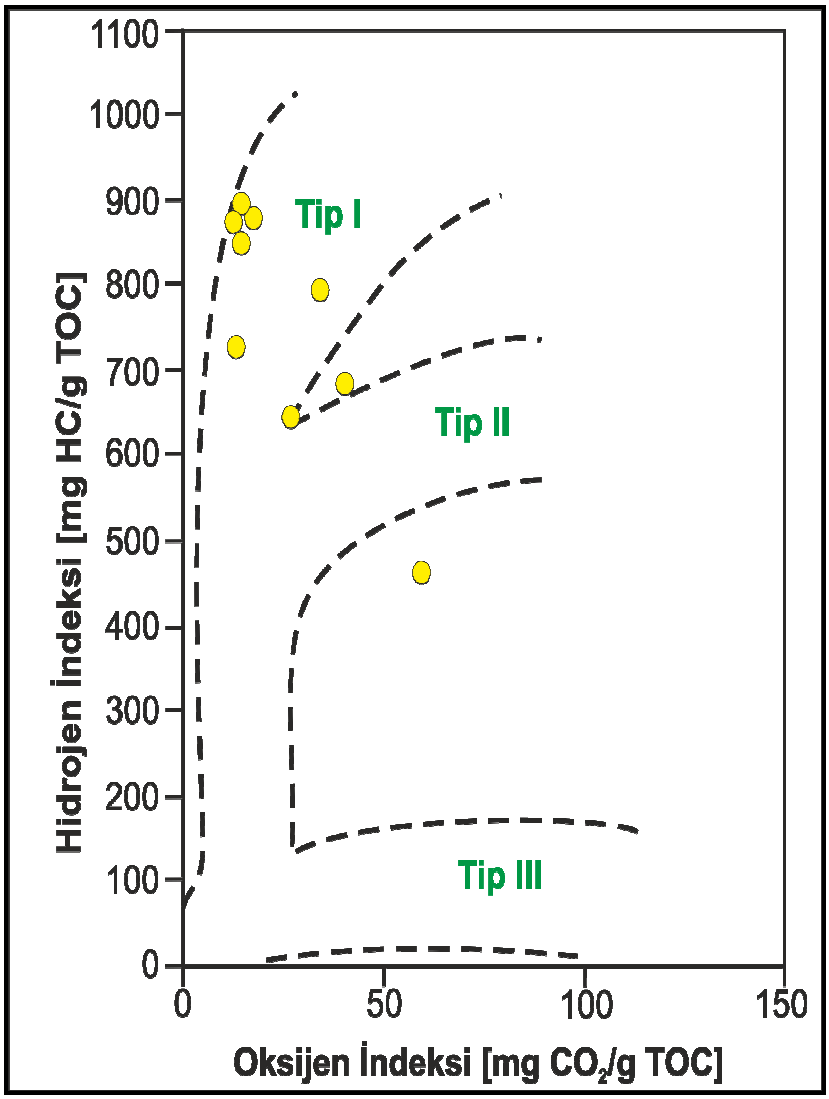
BÖLGE	Örnek No	HI (mg HC/g kaya)	Kerojen Tipi ve Hidrokarbon Tipi
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	804	Tip I
	KÜ-35	869	Tip I
	KÜ-37	715	Tip I
	KÜ-38	891	Tip I
	KÜ-39	680	Tip I
	KÜ-40	637	Tip I
	KÜ-41	525	Tip II
	KÜ-50	878	Tip I
	KÜ-51	851	Tip I
	KÜ-52	476	Tip II

Hidrojen İndeks (S_2/TOC x 100) ve Oksijen İndeks (S_3/TOC x100) değerleri ile oluşturulan Van Krevelen diyagramı potansiyel kaynak kayadaki baskın organik madde tipinin sınıflandırılmasında kullanılabilir (Tissot ve Welte 1978, Bordenave vd. 1993). Çalışma alanına ait örneklerin HI ve OI değerleri çizelge 5.10'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.10 İncelenen örneklerin HI (mg HC/g kaya)-OI (mg CO_2/g kaya) değerleri

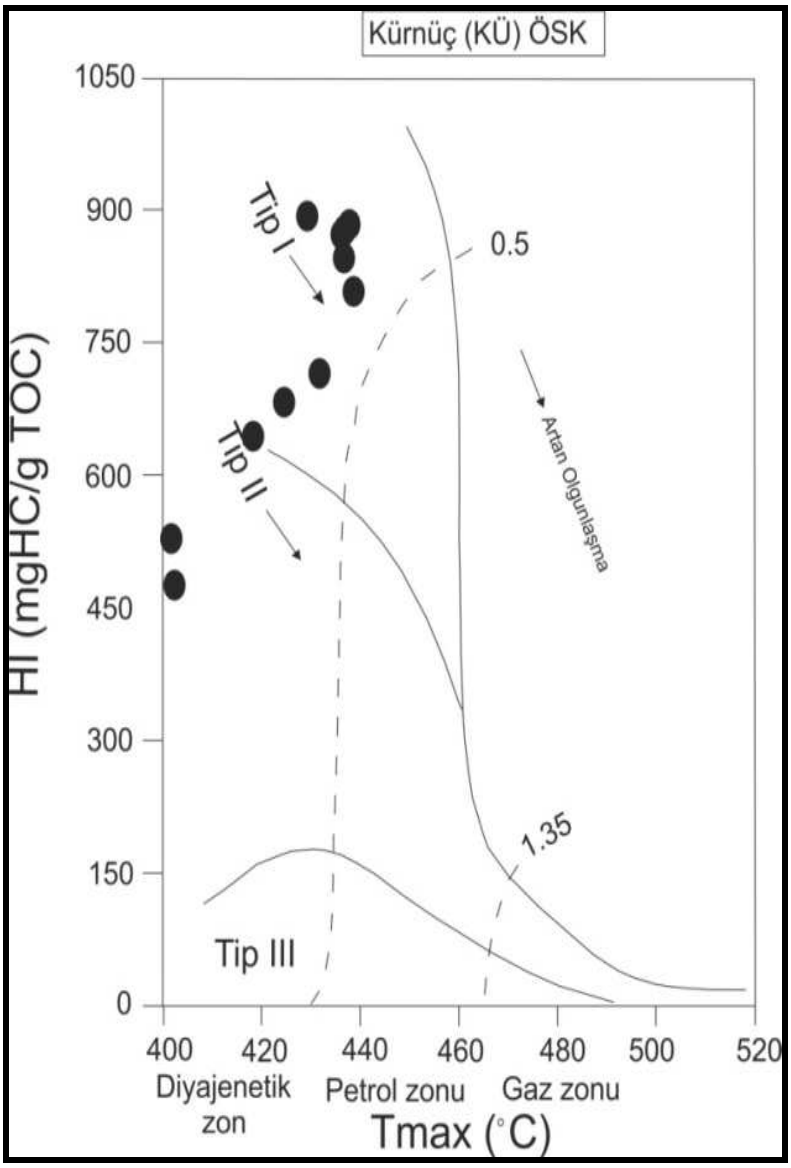
BÖLGE	Örnek No	HI (mg HC/g kaya)	OI (mg CO_2/g kaya)
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	804	36
	KÜ-35	869	20
	KÜ-37	715	20
	KÜ-38	891	14
	KÜ-39	680	40
	KÜ-40	637	26
	KÜ-41	525	33
	KÜ-50	878	14
	KÜ-51	851	15
	KÜ-52	476	62

Paleosen-Alt Eosen Kürnüç civarı kayaçlarından piroliz analizi yapılan örneklerin HI ve OI değerleri Van Krevelen diyagramında yerine konulduğunda çalışılan örneklerin bir çoğunun diyagram üzerinde genellikle Tip I kerojen, çok az da Tip II kerojen olduğu görülmektedir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 Oksijen Indeks-Hidrojen Indeks diyagramı (Van Krevelen 1984, Tissot ve Welte 1984)

Piroliz sonucu elde edilen ve S_2 pikinin maksimum olduğu andaki T_{max} sıcaklığı ve HI verileri kullanılarak oluşturulan HI-Tmax diyagramına göre Kürnüç civarı bitümlü kayaçlarının organik madde tipi hakkında bilgi edinilebilir. Şekil 5.4'te görüleceği üzere örnekler genellikle Tip I kerojeni, çok az da Tip II kerojeni işaret etmektedir.

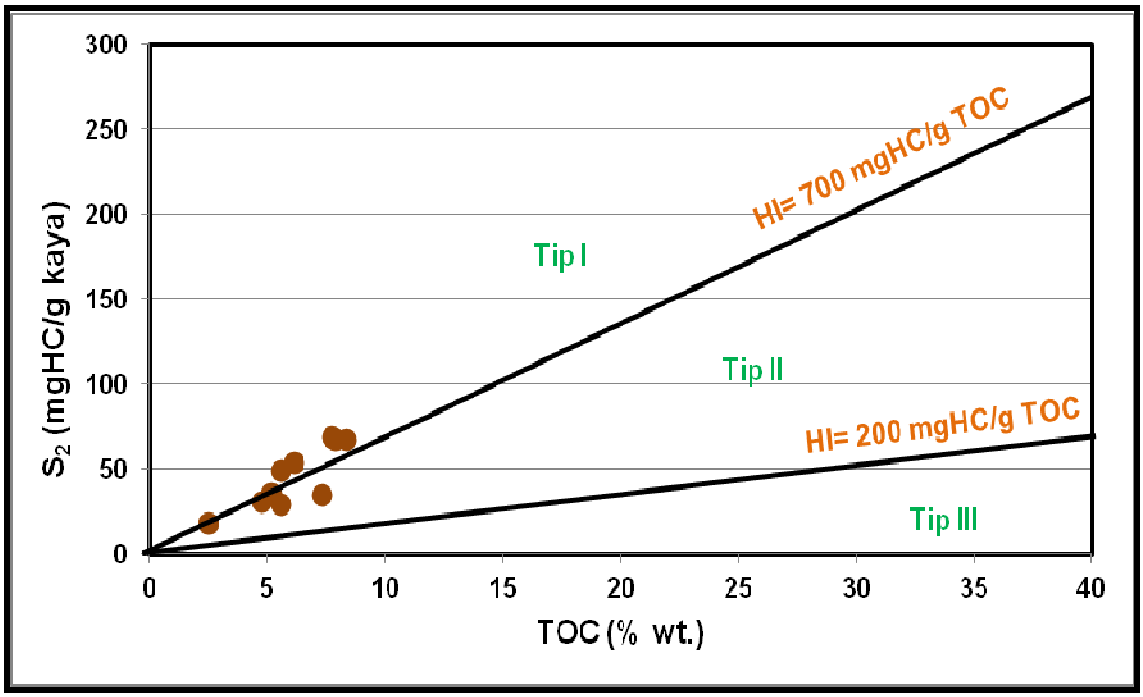


Şekil 5.4 HI -Tmax diyagramına göre kerojen tiplerinin sınıflaması (Espitalie vd. 1977)

İncelenen bitümlü kayaçların TOC wt % ve S_2 mg HC/g kaya değerleri çizelge 5. 11'de görülmektedir. Bu değerler Hidrojen İndeks (HI) değerleri ile ilişkilendirilmiş S_2.TOC diyagramına (Langford ve Blanc-Valeron 1990) göre incelendiğinde, incelenen örneklerin organik madde tipinin çoğunlukla Tip I Kerojen, çok az da Tip II kerojen olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.5).

Çizelge 5.11 incelenen örneklerin TOC (wt %) ve S_2 (mg HC/g kaya) değerleri

BÖLGE	Örnek No	S_2 (mg HC/g kaya)	TOC (% wt)
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	67.36	8.38
	KÜ-35	48.77	5.61
	KÜ-37	18.03	2.52
	KÜ-38	69.23	7.77
	KÜ-39	35.41	5.21
	KÜ-40	30.45	4.78
	KÜ-41	29.48	5.61
	KÜ-50	53.99	6.15
	KÜ-51	67.35	7.91
	KÜ-52	35.00	7.26



Şekil 5.5 İncelenen örneklerin HI sınır değerleriyle ilişkilendirilmiş S_2-TOC diyagramındaki konumları (Langford ve Blanc-Valeron 1990)

S_2/S_3 oranı kerojen tipinin belirlenmesinde kullanılan bir parametredir. Farklı çalışmacıların belirlediği sınır değerler çizelge 5.12'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.12 Peters ve Cassa (1994)'e göre belirlenen S_2/S_3 oranına göre kerojen tipleri

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

**S_2/S_3[b]:Isısal olarak olgunlaşmamış kaynaklardaki tahmini değerlerdir.*

İncelenen örneklerin S_2/S_3 değerleri çizlege 5.13'te gösterildiği gibi 7.69-64.27 aralığındadır. Buna göre örneklerin neredeyse tamamının organik madde tipi Peters ve Cassa (1994)'e göre Tip I'dir.

Çizelge 5.13 İncelenen örneklerin farklı çalışmacıların belirlediği S_2/S_3 sınır değerlerine göre kerojen tipleri

Bölge	No	S_2/S_3	Peters ve Cassa (1994)
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	22.45	Tip I
	KÜ-35	44.34	Tip I
	KÜ-37	35.35	Tip I
	KÜ-38	64.10	Tip I
	KÜ-39	17.02	Tip I
	KÜ-40	24.36	Tip I
	KÜ-41	15.85	Tip I
	KÜ-50	64.27	Tip I
	KÜ-51	55.66	Tip I
	KÜ-52	7.69	Tip II/III

Organik madde tipi organik petrografik yöntemlerle de belirlenebilir. Mikroskop altında organik madde tipleri Amorf+Alg, Otsu ve Odunsu olarak belirlenir. Analize giden örneklerin analiz sonuçları çizelge 5. 14'te gösterildiği gibidir.

Çizelge 5.14 İncelenen örneklerin organik petrografik analiz sonucu

Bölge	Örnek Adı	% Amorf + Alg	% Otsu	% Odunsu	% Kömürsü
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	100			
	KÜ-35	100			
	KÜ-37	100			
	KÜ-38	100			
	KÜ-39	100			
	KÜ-40	100			
	KÜ-41	100			
	KÜ-50	100			
	KÜ-52	100			

Mikroskobik incelemeler sonucunda incelenen örneklerin tamamının kerojen tipi %100 Amorf+ Alg olarak belirlenmiştir. Tüm örneklerin % bolluklarının %100 Amorf + Alg olarak belirlenmesi kerojen tipinin eşdeğer olarak Tip I ve Tip II kerojeni işaret ettiğini gösterir.

5.1.3 Isısal olgunlaşma

Organik karbonca zengin bir kaynak kayanın etkili bir kaynak kaya olabilmesi için bu kaynak kayanın olgunluk seviyesinin hidrokarbon üretimi için yeterli bir seviyeye ulaşması gerekir (Tissot ve Welte 1978).

Organik maddenin olgunluğu, sedimanter bir havzadaki sıcaklık, basınç, gömülme ve depolanma sonrası geçen süre gibi çeşitli etkenler tarafından fiziksel ve kimyasal değişikliklere maruz kalan hidrokarbon bileşimi tarafından belirlenir (Tissot ve Welte 1984).

Isısal olgunlaşma seviyesini belirlemek için çeşitli parametre ve veriler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, organik maddenin olgunlaşma seviyesinin değerlendirilmesinde, piroliz analizleri kapsamında, Tmax, S_2, S_3 değerleri, yine piroliz analizleri sonucu elde edilen S_1 ve S_2 verileri kullanılarak oluşturulan Üretim İndeksi (PI= S_1 (ppm)/ S_1 (ppm) + S_2(ppm)), S_2 ve TOC verileri ile elde edilen Hidrojen İndeks

(HI = S_2 x 100/TOC) değerleri ve organik petrografik çalışmalar kapsamında Spor Renk İndeksi (SCI) gibi parametreler yardımıyla belirlenmiştir. S_2 hidrokarbon değerlerinin 0.2 mg HC/g kaya'dan az olduğu durumlarda piroliz verileri güvenilir olmadığından bu tip durumlarda Tmax değerleri ve PI değerleri geçerli değildir (Hunt 1995, Jarvie ve Tobey 1999). Ayrıca Tmax ve PI verilerine göre yapılan olgunlaşma yorumlamaları, kayaçtaki muhtemel günlenmeye bağlı olarak tutarsızlık gösterebilir (Lo ve Cardott 1995).

Olgunlaşma çalışmalarında kullanılan en güvenilir verilerden bir tanesi incelenen örneklerdeki, S_2 pikinin Tmax değerlerinin yorumlanmasına dayanmaktadır. Tmax değeri, organik maddenin olgunluğu ile ilişkilidir (Tissot ve Welte 1984, Waples 1985). Farklı araştırmacıların belirlediği Tmax-olgunlaşma değerlendirmeleri çizelge 5.15'de verilmiştir.

Çizelge 5.15 Farklı araştırmacılara göre Tmax değerleriyle belirlenen olgunlaşma seviyeleri

Espitalie vd. (1984)		**Peters ve Cassa (1994)**	
Tmax (C^0)	**Olgunluk Derecesi**	**Tmax (C^0)**	**Olgunluk Derecesi**
<430-435 C^0	Olgunlaşmamış	< 435 C^0	Olgun Değil
430-460 C^0	Petrol Penceresi	435-445 C^0	Olgun
>455-465 C^0	Gaz Penceresi	445-450 C^0	Erken Olgun
		450-470 C^0	İleri Olgun

Çalışma alanını oluşturan Kürnüç civarı bitümlü kayaçlarının Tmax değerleri 402 ^oC ile 439 ^oC arasındadır. Bu örneklerin Tmax değerleri ve Espitalie vd. (1984) ve Peters ve Cassa (1994)'e göre olgunlaşma dereceleri çizelge 5.16'da verilmektedir. Buna göre incelenen örneklerin olgunlaşmaları tek tek incelendiğinde, olgunlaşmamış ve olgun aralığında değerler sunmaktadır. Kürnüç bitümlü kayaçlarının Tmax değerlerinin ortalaması 426 ^oC'dir. Bu da örneklerin olgunlaşma seviyesinin genellikle erken olgun olduğu ve bu olgunluğun petrol üretim penceresinin başlangıcında olduğuna karşılık gelmektedir (Peters vd. 2005). Bitümlü kayaçların, organik madde tipinin Tip I kerojen olmasına rağmen, Tmax değerlerinin petrol oluşumu için yeterli olmadığı (Tissot ve Welte 1984) ve henüz olgunlaşmamış oldukları belirlenmiştir.

Çizelge 5.16 İncelenen bitümlü kayaçların olgunlaşma derecelerinin değerlendirilmesi

Örnek No	Tmax (C^0)	Olgunlaşma Seviyeleri	
		Espitalié vd. (1984)	Peters ve Cassa (1994)
KÜ-19	439	Petrol Penceresi	Olgun
KÜ-35	437	Petrol Penceresi	Olgun
KÜ-37	432	Olgunlaşmamış	Olgun Değil
KÜ-38	430	Olgunlaşmamış	Olgun Değil
KÜ-39	425	Olgunlaşmamış	Olgun Değil
KÜ-40	419	Olgunlaşmamış	Olgun Değil
KÜ-41	402	Olgunlaşmamış	Olgun Değil
KÜ-50	438	Petrol Penceresi	Olgun
KÜ-51	437	Petrol Penceresi	Olgun
KÜ-52	403	Olgunlaşmamış	Olgun Değil

Tmax değişim aralığı; Tip I kerojen için dar, Tip II için daha geniş ve organik maddenin artan yapısal karmaşıklığı nedeniyle Tip III kerojen için çok daha geniştir (Tissot vd. 1987). Tmax olgunlaşma aralığı farklı organik madde tipleri için değişir (Tissot ve Welte 1984, Espatalie vd. 1985, Peters 1986, Bordenave vd. 1993). Bu aşamada inceleme alanı için Espitalie vd. (1985)'nin geliştirdiği sınıflama dikkate alınmıştır (Çizelge 5.17). İnceleme alanını oluşturan Kürnüç civarı bitümlü kayaçlarının organik madde tipleri için Tmax sınır değerleri üzerinden olgunlaşma seviyeleri örneklerin tamamının olgunlaşmamış-erken olgun aşamada olduğunu göstermektedir (Çizelge 5.18).

Çizelge 5.17 Espitalie vd. (1985)'e göre farklı organik madde tipleri için Tmax sınır değerleri ve olgunlaşma seviyeleri

Tmax C^0			Olgulaşma Derecesi
Tip I	Tip II-S	Tip III	
	< 425 °C	< 435 °C	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
440 – 448 °C	425 – 450 °C	435 – 465 °C	Petrol penceresi
	>450 °C	>465 °C	Gaz penceresi

Çizelge 5.18 İncelenen bitümlü kayaçların Espitalie vd. (1985)'e göre farklı organik madde tipleri için Tmax sınır değerleri ve olgunlaşma seviyeleri

Örnek No	**Tmax (^oC)**	**Olgunlaşma Seviyesi Éspitalié vd. (1985)**
KÜ-19	439	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-35	437	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-37	432	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-38	430	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-39	425	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-40	419	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-41	402	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-50	438	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-51	437	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
KÜ-52	403	Olgunlaşmamış – Erken Olgun

Isısal olgunlaşmanın belirlenmesinde kullanılan diğer bir parametre de Üretim İndeksi ($PI= S_1/S_1+S_2$) değerleridir. Bazen genç kaynak kayalarda yapılan piroliz analizlerinde S_1 hidrokarbonları çok yüksek çıkabilir. Bunun nedeni kaynak kaya içerisindeki illit ve smektit türü killerin hidrokarbonları absorblamasıdır. Bunun sonucunda S_1 piki çok yüksek çıkabilir ve bu da organik kirlenmeyi işaret eder. Bu tip durumlarda Üretim İndeksi değerlerinin çok yüksek değerler vermesi olgunlaşma seviyesinin belirlenmesinde yanıltıcı olmaktadır. Peters ve Cassa (1994)'nın belirlediği PI değerleri ile olgunlaşma seviyeleri çizelge 5.19'da görülmektedir.

Çizelge 5.19 Peters ve Cassa (1994)'e göre PI sınır değerleri ile olgunlaşma seviyeleri

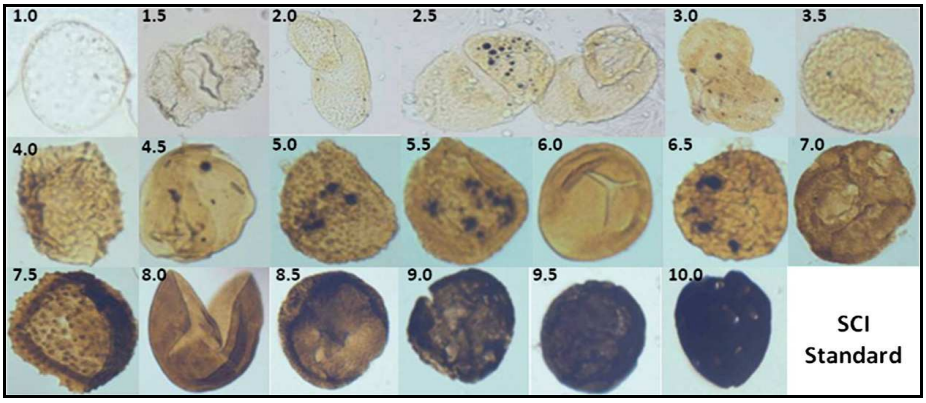
Peters ve Cassa (1994)	
PI (S_1/S_1+S_2) (mg HC/g Kaya)	**Olgunlaşma Düzeyi**
< 0.10	Olgun değil
0.10 – 0.15 (?)	Erken Olgun
0.25 – 0.40	Olgun
>0.40	İleri Olgun

Kürnüç civarı bitümlü kayaçlarının PI değerleri 0,01-0,08 mg HC/g kaya arasındadır. Peter ve Cassa (1994)'e göre çalışma alanına ait örnekler PI değerlerine göre henüz olgun değildir (Çizelge 5.20)

Çizelge 5.20 İncelenen örneklerin PI sınır değerleri ile belirlenen olgunlaşma seviyeleri

Örnek No	PI	Peters ve Cassa (1994) PI'a göre olgunlaşma
KÜ-19	0.01	Olgun Değil
KÜ-35	0.01	Olgun Değil
KÜ-37	0.02	Olgun Değil
KÜ-38	0.01	Olgun Değil
KÜ-39	0.04	Olgun Değil
KÜ-40	0.05	Olgun Değil
KÜ-41	0.06	Olgun Değil
KÜ-50	0.02	Olgun Değil
KÜ-51	0.02	Olgun Değil
KÜ-52	0.08	Olgun Değil

Organik maddenin rengi, sıcaklık ve derinliğe bağlı olarak değişir. Koyu renkler olgunlaşmayı işaret ederken, açık renkler diyajenez aşamasını işaret eder (Fischer vd. 1981). Çeşitli araştırmacılar tarafından Spor Renk Indeksi (SCI) değerlerine göre sayısal renk skalaları oluşturulmuştur. Buna örnek olarak Fischer vd. (1981)'in geliştirdiği renk sınıflaması şekil 5.6'da görülmektedir. Bu çalışmada TPAO Araştırma merkezinin belirlediği, 2-10 arasında değişen SCI değerlerine göre, sarı-siyah renkleri arasında değişen sınıflama kullanılmıştır (Çizelge 5.21)



Şekil 5.6 Spor renk indeksi (SCI) sınıflandırması (Fischer vd. 1981)

Çizelge 5.21 SCI değerlerine karşılık gelen renkler ve olgunlaşma seviyeleri (TPAO Arş. Mrk.)

SCI	Gözlenen Renk	Olgunlaşma Seviyesi
2-3	Sarı	Olgunlaşmamış
4	Koyu Sarı	Olgunlaşmamış
5	Koyu Sarı-Turuncu	Olgunlaşma Başlangıcı
6	Turuncu	Olgun
6,5	Turuncu-Kırmızı	Orta Olgun
7	Açık kahve	İleri Olgun
7,5-8	Kahve-Koyu kahve	Aşırı Olgun
9-10	Koyu kahve-Siyah	Aşırı Olgun

Bu sınıflamaya göre Kürnüç bitümlü kayaçlarının, SCI değerlerinin 2.5-3.0 arasında değiştiği tespit edilmiş ve örneklerin henüz olgunlaşmamış aşamada oldukları belirlenmiştir (Çizelge 5.22)

Çizelge 5.22 İncelenen örneklerin SCI değerlerine karşılık olgunlaşma seviyeleri

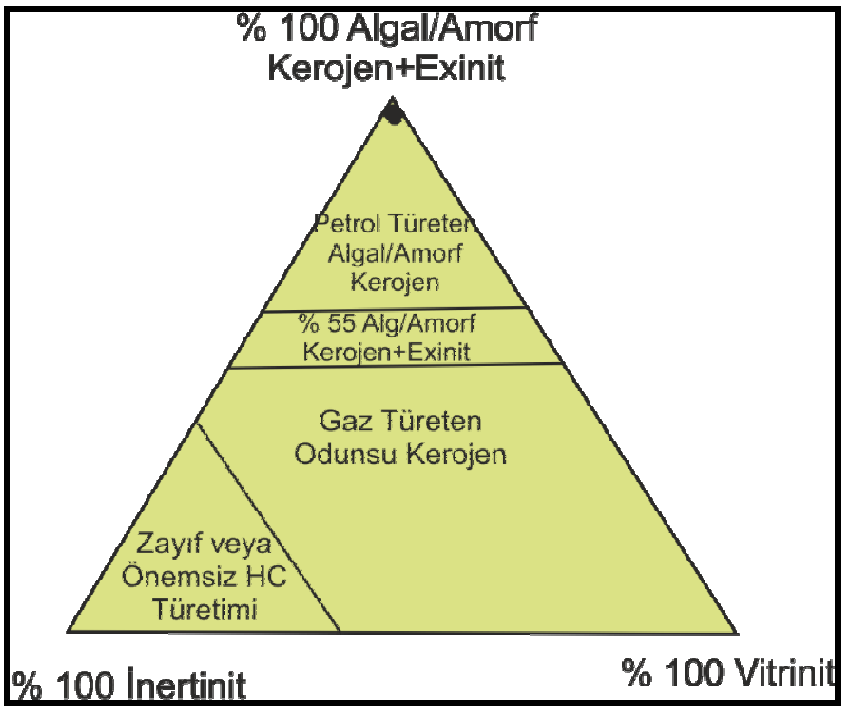
Örnek No	SCI	TPAO Arş. Merkezi SCI'e göre
KÜ-19	2,5 - 3	Olgunlaşmamış
KÜ-35	3	Olgunlaşmamış
KÜ-37	3	Olgunlaşmamış
KÜ-38	3	Olgunlaşmamış
KÜ-39	3	Olgunlaşmamış
KÜ-40	3	Olgunlaşmamış
KÜ-41	3	Olgunlaşmamış
KÜ-50	3	Olgunlaşmamış
KÜ-51	3	Olgunlaşmamış
KÜ-52	3	Olgunlaşmamış

5.1.4 Hidrokarbon üretme potansiyeli

Aynı organik karbon içeriği için farklı hidrokarbon verimlerine sahip olan farklı organik madde türleri mevcuttur. Kaynak kayanın organik karbon içeriğinin yeterli miktarlarda olması hidrokarbon üretebileceğinin göstergesi değildir. Bu nedenle doğrudan kaynak kaya yeterliliğinin ölçülmesi gerekir (Katz 2006).

İncelenen örneklerin hidrokarbon üretme potansiyeli Rock-Eval piroliz analizi verileri ile değerlendirilmiştir. Hidrokarbon üretme potansiyeli belirlenirken, Jenetik Potansiyel (S_1+S_2) verileri ve HI-TOC (Jackson vd. 1985), S_2-TOC (Peters ve Cassa 1994) ve S_1-TOC (Hunt 1995) diyagramları, S_2/S_3 verileri ve organik petrografik analiz sonuçları kullanılmıştır.

Organik petrografik analiz sonuçlarına göre, daha önceden de belirtildiği gibi kerojen tipi %100 Amorf+Alg olarak belirlenmiştir. Tissot ve Welte (1978)'in geliştirdiği hidrokarbon türüm potansiyelini belirlemek amaçlı kullanılan grafiğe elde edilen organik madde tipi sonuçları yerleştirildiğinde, örneklerin tamamının petrol üretme potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7 İnceleme alanına ait örneklerin maseral grup bileşimi ve hidrokarbon türüm potansiyeli üçgen diyagramına göre konumları (Tissot ve Welte 1978)

S_2/S_3 oranı organik madde tipinin belirlenmesi aşamasında kullanıldığı gibi incelenen örneklerin üretebileceği hidrokarbon tipinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi örneklerin S_2/S_3 oranı 7.69-64.27 aralığında değerler

sunmaktadır. Buna göre Clementz vd. (1979) ve Peters (1986)'a göre örneklerin üretebileceği hidrokarbon tipi petroldür. S_2/S_3 oranının 5.0'ten yüksek değerleri bitümlü kayaçların petrol üretebileceğinin göstergesidir (Merrill 1991) (Çizelge 5.23).

Çizelge 5.23 Clementz vd. (1979) ve Peters (1986)'nın belirlediği S_2/S_3 değerlerine karşılık hidrokarbon tipleri

Clementz vd. (1979)		**Peters (1986)**	
S_2/S_3[a]	**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

**S_2/S_3[a]: R_0 = % 0.6'da tahmin edilen değerlerdir.*

Jenetik Potansiyel (PY) S_1 ve S_2 verileri kullanılarak hesaplanan ve hidrokarbon üretim potansiyeli hakkında bilgi veren bir parametredir (Tissot ve Welte 1984). Bostick (1979)'a göre 2000 ppm'den küçük değerler, kaynak kaya potansiyelinin olmadığını, 2000-6000 ppm arasındaki değerler orta derecede kaynak kaya potansiyeli olduğunu ve 6000 ppm'den büyük değerler iyi kaynak kaya potansiyeli olduğunu göstermektedir (Çizelge 5.24). Buna göre Kürnüç bitümlü kayaçlarının 6000 ppm'den çok yüksek değerler sunması, iyi kaynak kaya potansiyeline sahip olduklarının göstergesidir (Çizelge 5.25).

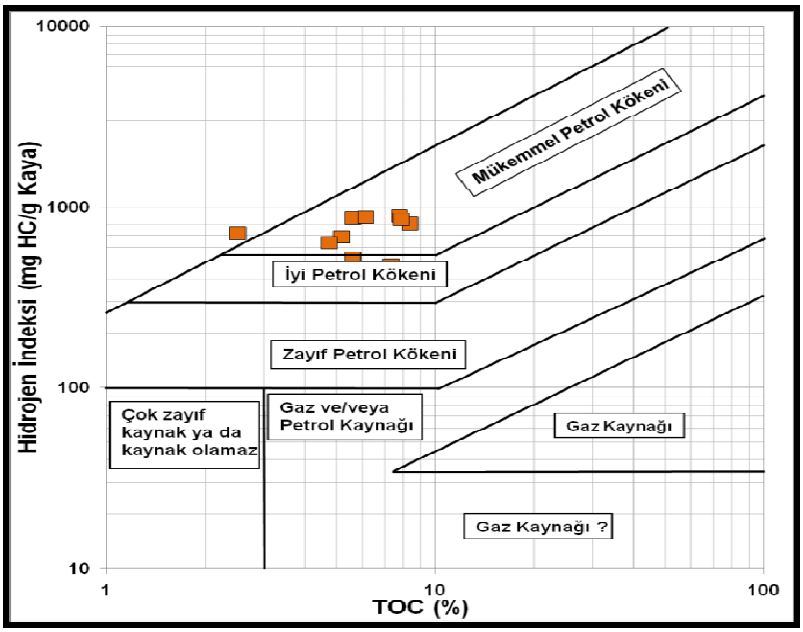
Çizelge 5.24 Jenetik Potansiyel (PY) ve kaynak kaya potansiyeli arasındaki ilişki (Bostick 1979)

Jenetik Potansiyel (ppm) (S_1+S_2)	**Kaynak Kaya Potansiyeli**
< 2000 ppm	Kaynak kaya potansiyeli yok
2000-6000 ppm	Orta derecede kaynak kaya potansiyeli
>6000 ppm	İyi kaynak kaya potansiyeli

Çizelge 5.25 İncelenen örneklerin Jenetik Potansiyel (PY) verileri ve kaynak kaya potansiyeli arasındaki ilişki

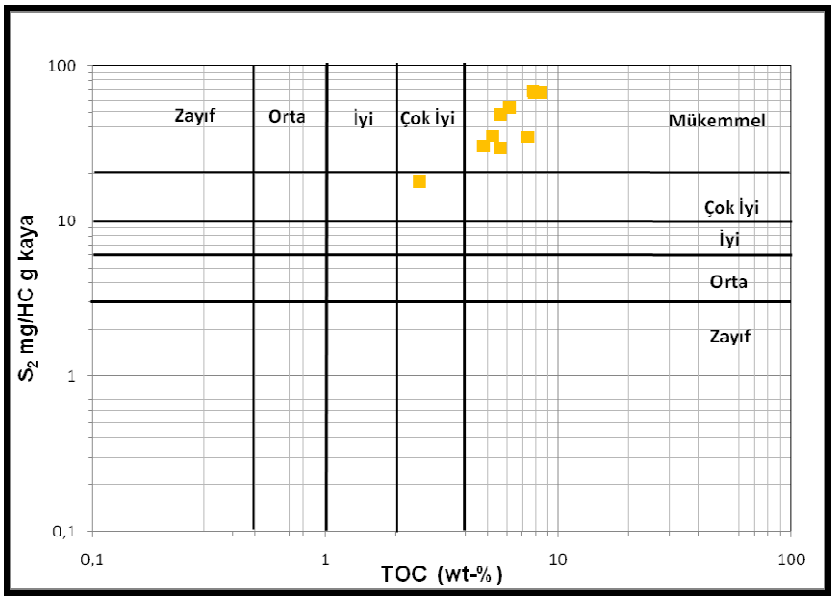
Örnek No	PY (ppm) (S_1+S_2)	Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-19	67880	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-35	49440	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-37	18400	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-38	70250	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-39	36760	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-40	32060	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-41	31480	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-50	55210	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-51	68570	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
KÜ-52	37840	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli

İncelenen örneklerin içerdikleri toplam organik karbon ve hidrojen indeksi değerleri dikkate alınarak Jackson vd. (1985)'in diyagramına göre, toplam organik karbon ve hidrojen indeksi değerleri göz önünde bulundurularak değerlendirildiğinde, genel olarak örneklerin, mükemmel petrol kökeni ve iyi petrol kökeni alanı içerisinde kaldığı gözlenmiştir (Şekil 5.8).



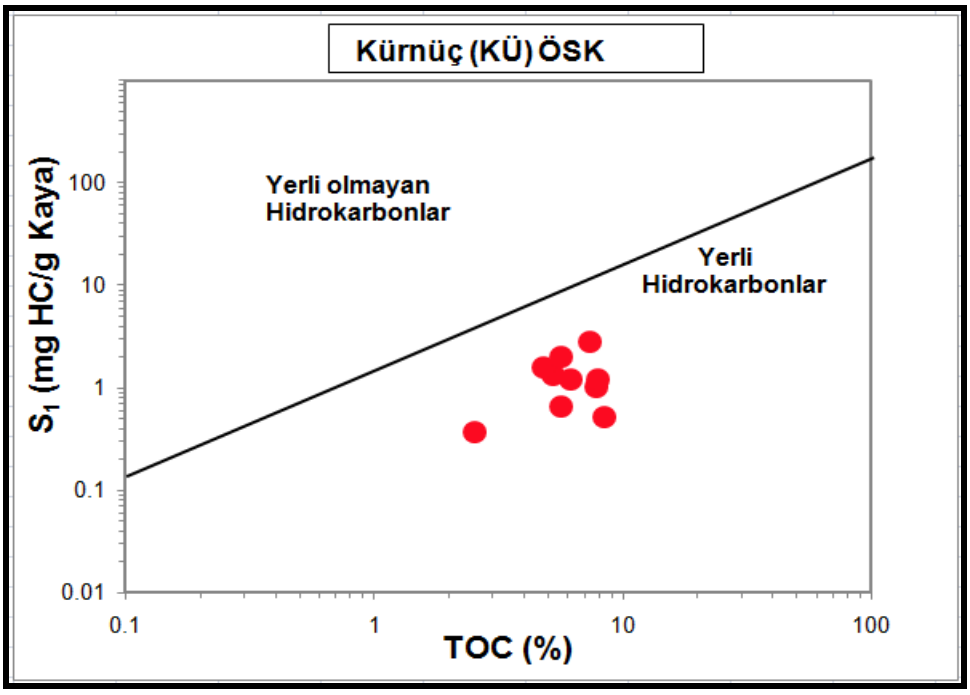
Şekil 5.8 HI ve TOC değerlerine göre köken zenginliği diyagramı (Jackson vd. 1985)

Peters ve Cassa (1994)'ün geliştirdiği mevcut hidrokarbon üretme potansiyelini gösteren S_2-TOC diyagramına göre incelenen örneklerin neredeyse tamamının mükemmel petrol türüm potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.9).



Şekil 5. 9 Mevcut hidrokarbon üretme potansiyelini gösteren S_2-TOC diyagramı (Peters ve Cassa 1994)

S_1-TOC diyagramı yerli ve yerli olmayan hidrokarbonların ayrımının yapılmasını sağlar (Hunt 1995). Buna göre incelenen örneklerin tamamı yerli hidrokarbonlardan meydana gelmiştir ve buna bağlı olarak herhangi bir organik kirlenmeye maruz kalmadığı yorumu yapılabilir (Şekil 5.10).



Şekil 5.10 Yerli ve yerli olmayan hidrokarbonları gösteren S_1-TOC diyagramı (Hunt 1995)

5.1.5 Organik fasiyes incelemeleri

Organik fasiyesler, organik unsurların karakterleri temel alınarak diğer alt gruplardan ayrılır. H/C oranı, hidrojen indeksi (HI) ile oksijen indeksi (OI) içeren Rock-Eval piroliz verileri ve egemen organik madde türlerine göre 7 ayrı organik fasiyes ayırtlanmaktadır (Jones 1987) (Çizelge 5.26). Organik maddenin bileşimi, oluşumu ve diyajenetik durumu tanımlamalar yapılırken göz önüne alınmıştır. Jones (1987)'un geliştirdiği ve Altunsoy ve Özçelik (1993) tarafından değiştirilerek şekil 5.11 ile verilen bu fasiyesler A, AB, B, BC, C, CD ve D organik fasiyesleridir.

Çizelge 5.26 Organik fasiyeslerin genelleştirilmiş mikroskobik ve kimyasal karakteristikleri (Jones 1987)

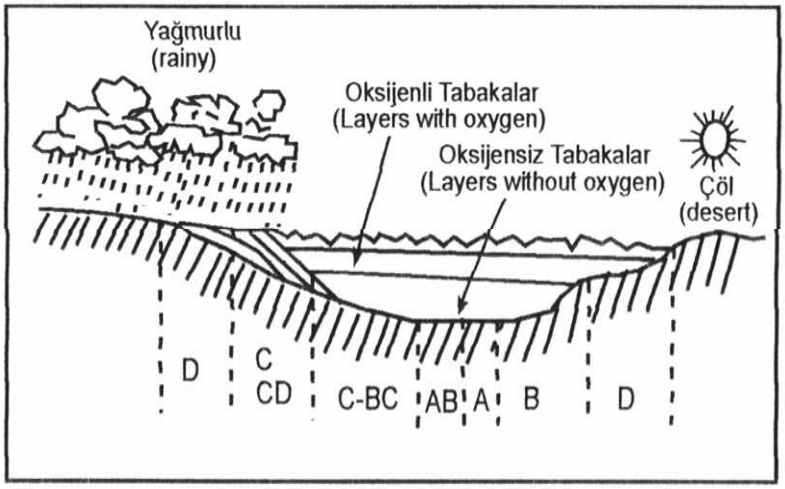
Organik Fasiyes	R_0 % 0.5%' de HC	Piroliz Verileri		Egemen Organik Madde
		HI(mg HC/g kaya)	OI(mg HC/g kaya)	
A	1.45	>850	10-30	Algal,amorf
AB	1.35-1.45	650-850	20-50	Amorf, çok az karasal
B	1.15-1.35	400-650	30-80	Amorf, yaygın karasal
BC	0.95-1.15	250-400	40-80	Karışık, bazen okside
C	0.75-0.95	125-250	50-150	Karasal, bazen okside
CD	0.60-0.75	50-125	40-150	Okside, taşınmış
D	0.60	50	20-100	Yüksek okside, taşınmış

Organik fasiyes türlerinin D, CD, C, BC, B, AB ve A şeklinde birbirini izlemesi, genellikle organik maddenin korumasındaki azalan oksijen içeriğini ve buna bağlı olarak da petrol kaynak kaya potansiyelini tanımlar (Jones 1987). Bu sınıflandırma sistemi mevcut çalışmada kullanılmıştır. Organik fasiyes A en yüksek koruma derecesini gösterirken organik fasiyes D en düşük koruma derecesine sahiptir.

Jones (1987) tarafından tasarlanan sınıflandırmaya göre Kürnüç bitümlü kayaçlarında üç farklı organik fasiyes türü (A, AB ve B) tanımlanmıştır. Çalışma alanındaki bitümlü kayaçların jeokimyasal parametrelerinin çoğu fasiyes sonuçlarıyla uyumluluk göstermektedir. İncelenen örneklerin toplam organik karbon içeriği 2.62-8.38 % wt aralığında değişmekte olup, aynı örneklerin HI ve OI değerleri çizelge 5.27'de görülmektedir. Örneklerin organik madde tipinin Tip I çok az da Tip II olduğu belirlenmiştir. Tüm bu yorumlamalar dikkate alındığında Jones (1987)'un geliştirdiği sınıflamaya göre, incelenen örneklerin organik fasiyesleri A, B ve AB'dir (Çizelge 5.27). A, B ve AB organik fasiyesleri çoğunlukla öksinik-anoksik, anoksik-disoksik depolanma ortamı redoks koşullarını temsil eder (Çizelge 5.28).

Çizelge 5.27 İnceleme alanı bitümlü kayaçlarının HI ve OI değerlerine göre organik fasiyesleri

Örnek No	HI (mg HC/g kaya)	OI (mg CO_2/g kaya)	Egemen Organik Madde	Organik Fasiyes
KÜ-19	804	36	Amorf, çok az karasal	AB
KÜ-35	869	20	Algal,amorf	A
KÜ-37	715	20	Amorf, çok az karasal	AB
KÜ-38	891	14	Algal,amorf	A
KÜ-39	680	40	Amorf, çok az karasal	AB
KÜ-40	637	26	Amorf, çok az karasal	AB
KÜ-41	525	33	Amorf, yaygın karasal	B
KÜ-50	878	14	Algal,amorf	A
KÜ-51	851	15	Algal,amorf	A
KÜ-52	476	62	Amorf, yaygın karasal	B



Şekil 5.11 Organik fasiyeslerin şematik görünümü (Altunsoy ve Özçelik 1993)

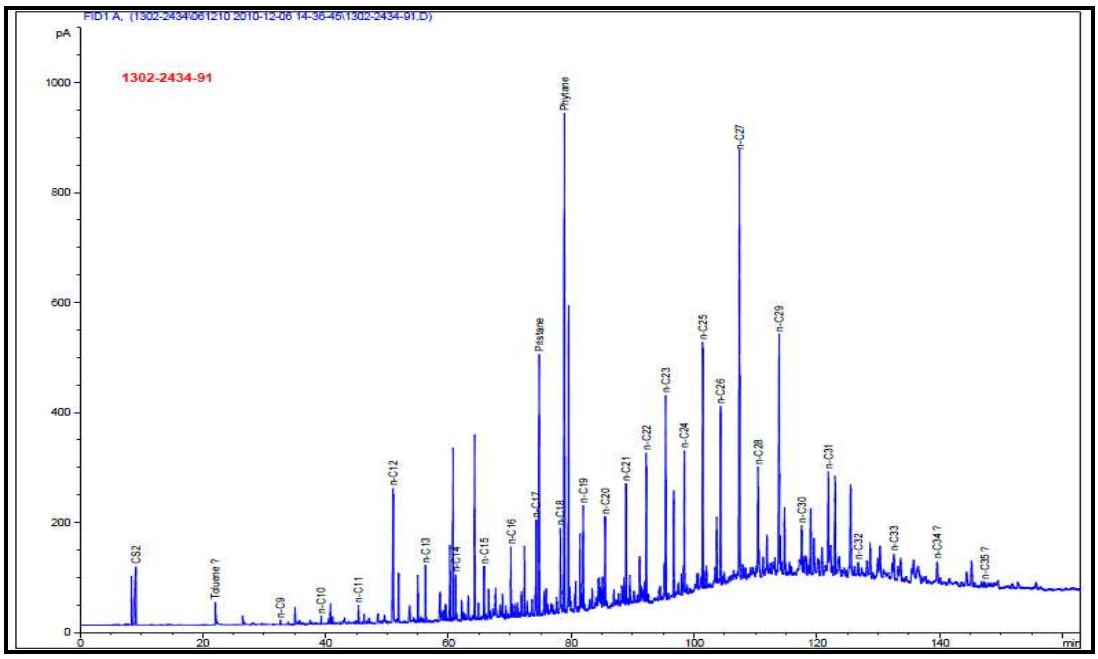
Çizelge 5.28 Organik fasiyesler ve ortamsal faktörler arasındaki ilişki (Jones ve Demaison 1982, Jones 1987'den sonraki çalışmadan değiştirilmiştir)

Organik Fasiyes	Proksimal-Distal	Oksijen Rejimi	Sediment Birikim Oranı	Ürün
A	Distal	Öksinik/Anoksik	Düşük	Petrol
AB		Anoksik-Disoksik	Değişken	Petrol+ GAz
B				
BC	Proksimal		Yüksek	Gaz+Petrol
C		Oksik		Gaz
CD			Orta	Daha az Gaz
D		Çok Oksik	Düşük	Çok nadir gaz yada Gaz yok

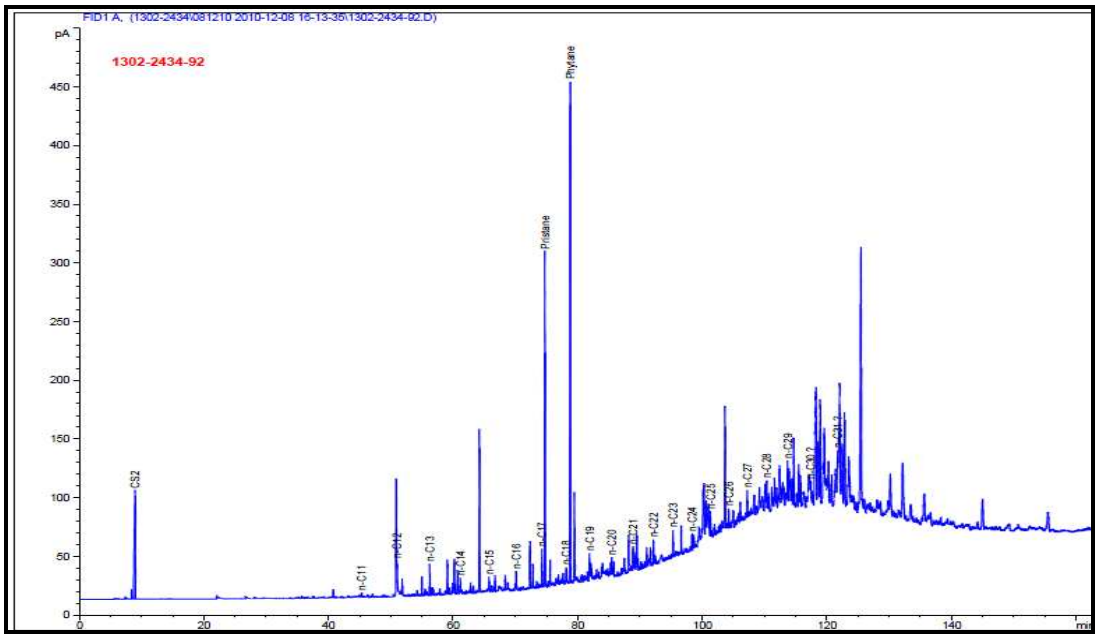
5.2 Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Biyomarkerlar denizel ve karasal kökenli organik madde içerisinde bulunan mevcut moleküllerdir. Bu moleküller ısısal olgunlaşma, biyodegradasyon ve göç gibi etkenlere oldukça dayanıklı olup çok kararlıdırlar ve bu etkiler karşısında kimyasal yapılarını korurlar. Bu nedenlere bağlı olarak kaynak, depolanma ve paleo-ortam işaretçisi olarak kullanılırlar. Bu çalışmada biyolojik işaretçiler GC ve GC-MS analizleri tarafından belirlenmiştir.

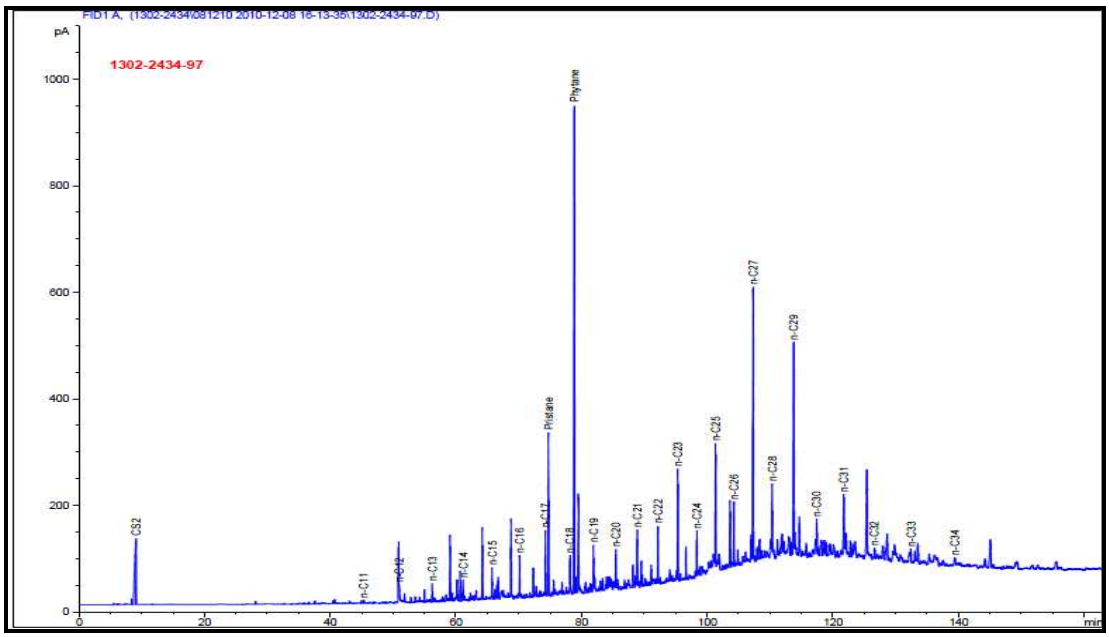
GC analizleri depolanma esnasındaki çevresel koşulları ve organik maddenin kaynağı hakkındaki yorumlamalarda kullanılabilir (Tissot ve Welte 1984, Moldowan vd. 1985, Killops ve Killops 1993; Hunt 1996). Daha önce piroliz analizi yapılmış örnekler içerisinden seçilen 4 adet örnek üzerinde GC analizi yapılmıştır. İncelenen örneklerin Gaz kromatogramından elde edilen doymuş hidrokarbon fraksiyonlarının dağılımı şekil 5.12-5.15'de görülmektedir.



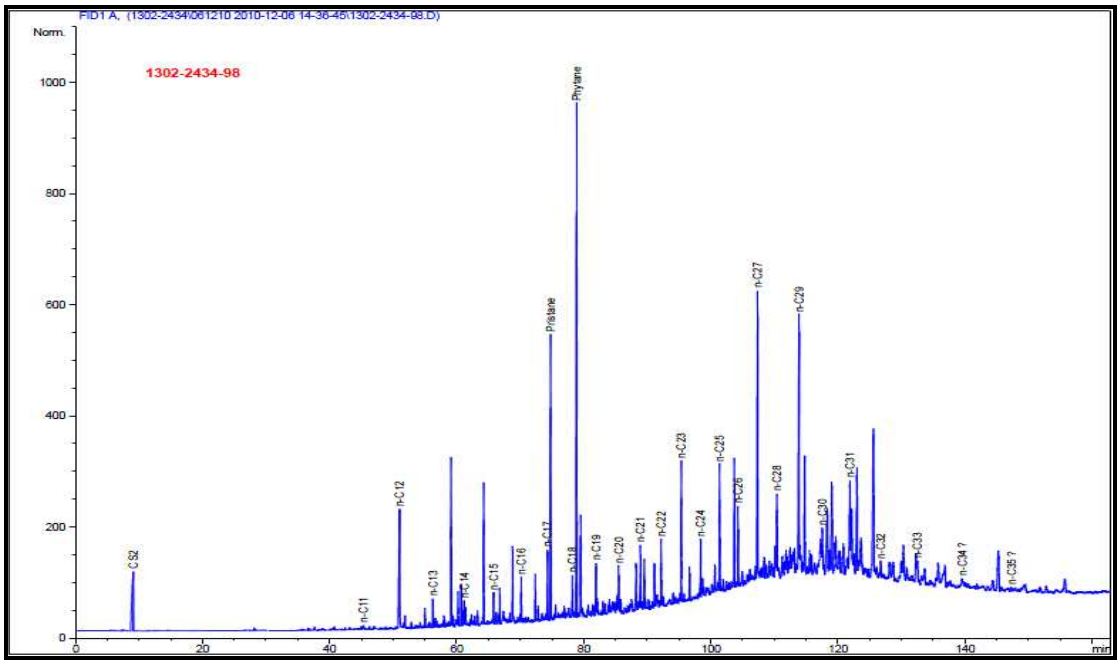
Şekil 5.12 KÜ-19 no'lu örneğin doymuş hidrokarbon fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı



Şekil 5.13 KÜ-35 no'lu örneğin doymuş hidrokarbon fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı



Şekil 5.14 KÜ-41 no'lu örneğin doymuş hidrokarbon fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı



Şekil 5.15 KÜ-50 no'lu örneğin doymuş hidrokarbon fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı

5.2.1 n-alkan dağılımları

Uzun zincirli tek karbon numaralı n-alkanların baskın olarak gözlenmesi yüksek karasal bitki kökenli organik maddeyi işaret ederken (Eglinton ve Hamilton 1967, Meyers 1997, Tissot ve Welte 1984), kısa zincirli çift karbon numaralı n-alkanların bolluğu denizel kökenli organik maddeyi işaret etmektedir (Stout vd. 2002). Planktonlar ise genellikle kısa zincirli tek karbon numaralı n-alkanların varlığı ile karakterize olurlar (Tissot ve Welte 1978, Goutx ve Saliot 1980, Gogou vd. 2000).

Kürnüç bitümlü kayaçlarında KÜ-19, KÜ-35, KÜ-41 ve KÜ-50 numaralı örneklerde baskın olan, tek karbon numaralı–uzun zincirli n alkanlardır. n-C_{23}, n-C_{25}, n-C_{27}, n-C_{29} ve n-C_{31} numaralı alkanların kromatogramlarda baskın olarak gözlendiği ve buna bağlı olarak, bu örneklerin karasal kökenli organik maddeyi işaret ettiği belirlenmiştir. Ancak piroliz sonuçları ve petrografik verilere göre yüksek karasal bitkilerden kaynaklı kerojen tipi, incelenen örneklerde baskın değildir. Çeşitli araştırmacılar uzun zincirli tek karbon numaralı n-alkanların varlığını denizel olmayan alglerle ilişkilendirmişlerdir.

Riboulleau vd. (2007) denizel olmayan alglerin uzun zincirli n-alkanların kaynağı olabileceğini savunmuştur. Denizel olmayan algler hakkında herhangi bir palinofasiyes kanıtı olmamasına rağmen, uzun zincirli n-alkanların baskınlığı, alglerin varlığı ile ilişkilendirilebilir. Peters vd. (2005)'e göre nC_{23}-nC_{31} arasındaki tek karbon numaralı n-alkanların yüksek konsantrasyonlarda görülmesi göl ortamında oluşan algleri işaret etmektedir.

Karbon Tercih İndeksi (KTI) (Bray ve Evans 1961, Peters ve Moldowan 1993), n-C_{24} ve n-C_{34} arasındaki tek numaralı n-alkanların çift numaralı n-alkanlara oranıdır. KTI değerlerinin 1.00 veya 1.00'e yakın olması denizel ve gölsel kökenli organik maddeyi, 4-10 arasındaki değerleri ise karasal kökenli organik maddeyi temsil eder (Pearson ve Eglinton 2000, Wang vd. 2003). Bray ve Evans (1961) ve Koons vd. (1965)'e göre KTI değerlerine organik madde tipi sınıflaması çizege 5.29'de görüldüğü gibidir. KTI değerleri ile olgunluk seviyesi hakkında yorum yapılabilmektedir. Tek numaralı n-alkanlar ve çift numaralı n-alkanlar olgunlukla birlikte birbirine eşit hale gelir. Bazı olgunlaşmamış sedimanlarda KTI değeri 1.0'e çok yakın olarak tanımlanabilir (Tissot vd. 1987).

Çizelge 5.29 Bray ve Evans (1961) ve Koons vd. (1965)'e göre KTI değerlerine göre organik madde tipi

Kıtasal Bitkiler	**KTI**	**Denizel/ Gölsel Organizmalar**	**KTI**
Karasal Bitkiler	4-7	Sponges	1.2
Kıyı Açığı Sedimentler	2.5-5.5	Coral	1.1
		Plankton	1.1
		Derin Deniz Sedimentleri	1.0

KTI değerleri, gaz kromatogramlarından n-alkanlar için çeşitli formüller kullanılarak elde edilir. Bu çalışma kapsamında Kürnüç civarı bitümlü kayaçlar içerisinden 4 adet

örnek üzerinde gaz kromatografi analizi yapılmış ve elde edilen verilere göre KTI değerleri n-C_{24} - n-C_{34} aralığında Peters ve Moldowan (1993)'a göre hesaplanmıştır.

$$KTI = \frac{(nC_{25} + nC_{27} + nC_{29} + nC_{31} + nC_{33})}{(nC_{24} + nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32}) + (nC_{26} + nC_{28} + nC_{30} + nC_{32} + nC_{34})}$$

Buna göre Kürnüç civarı bitümlü kayaçların KTI değerleri KÜ-19 no'lu örnek için 1.50, KÜ-35 no'lu örnek için 1.10, KÜ-41 no'lu örnek için 1.92 ve KÜ-50 no'lu örnek için 1.46 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda örneklerin tamamında tek numaralı n-alkanların, çift numaralı n-alkanlara göre hakim olduğu belirlenmiştir. KTI değerlerinin 1.0'den yüksek ve 1.0'e çok yakın değerler vermesi henüz olgunlaşmamış olduklarının göstergesidir (Hunt 1995, Peters ve Moldowan 1993). KTI değerlerinin tüm örneklerde, 1.0 ve 1.0'e çok yakın olması denizel veya gölsel kökenli organik maddenin işaretçisidir (Bray ve Evans 1961, Koons vd. 1965 , Pearson ve Eglinton 2000, Wang vd. 2003).

5.2.2 İzoprenoidler

İzoprenoidlerden Pristan (Pr) ve Fitan (Ph) petrolün veya bitümün kökenini anlayabilmek için iyi birer biyomarker olup, göreceli bollukları çeşitli ortamsal koşulların işaretçisidir (Dydik vd. 1978, Leythaeuser ve Schwarzkopf 1986).

Pr/Ph oranı katajenezin başlangıç evresinde maksimum bir değere ulaşmaktadır. Daha sonra bu oran kerojenden parçalanan ürünlerin daha baskın hale gelmeye başlamasıyla azalır (Hunt 1979). Pristan ve fitan, fitol denilen bileşiğin uç ürünleridir. Pr/Ph oranını fitolün degredasyonunu diğer faktörlere göre daha az etkilemektedir. Dolayısıyla petrol kaynak kaya çökelim ortamlarının yorumlanmasında kullanılabilmektedir (Hunt 1979). Bu oran depolanma ortamının redoks koşullarını yansıtır (Peters ve Moldowan 1993, Didyk vd. 1978, Tissot ve Welte 1984), depolanma ortamındaki oksijen seviyesinin bir işaretçisi olarak kullanılır ve erken diyajenez esnasındaki oksik veya indirgen ortam belirteci olarak görülür (Tissot ve Welte 1984). Bu oranın 1.0'den küçük değerleri

depolanma ortamının anoksik olduğuna, 1.0'den büyük değerleri ise depolanma ortamının oksik olduğuna işarettir (Tissot ve Welte 1984, Didyk vd. 1978). Ancak ısısal olgunlaşma (Koopmans vd. 1999) ve değişken kaynak girişleri (Peters vd. 2005) gibi çeşitli etkenler Pr/Ph oranı yorumlanırken dikkate alınmalıdır. Petrol oluşturan organikçe zengin anoksik karbonat sekanslarındaki Pr/Ph oranı 2.0'den küçüktür (Connan ve Cassou 1980).

Kürnüç civarı bitümlü kayaçların Pr/Ph oranları KÜ-19, KÜ-35, KÜ-41, KÜ-50 no'lu örnekler için sırasıyla; 0.40, 0.60, 0.25 ve 0.45 bulunmuştur. Buna göre depolanma ortamının anoksik olduğu, yani indirgen şartları yansıttığı söylenebilir.

5.2.3 İzoprenoid/ n-alkan oranları

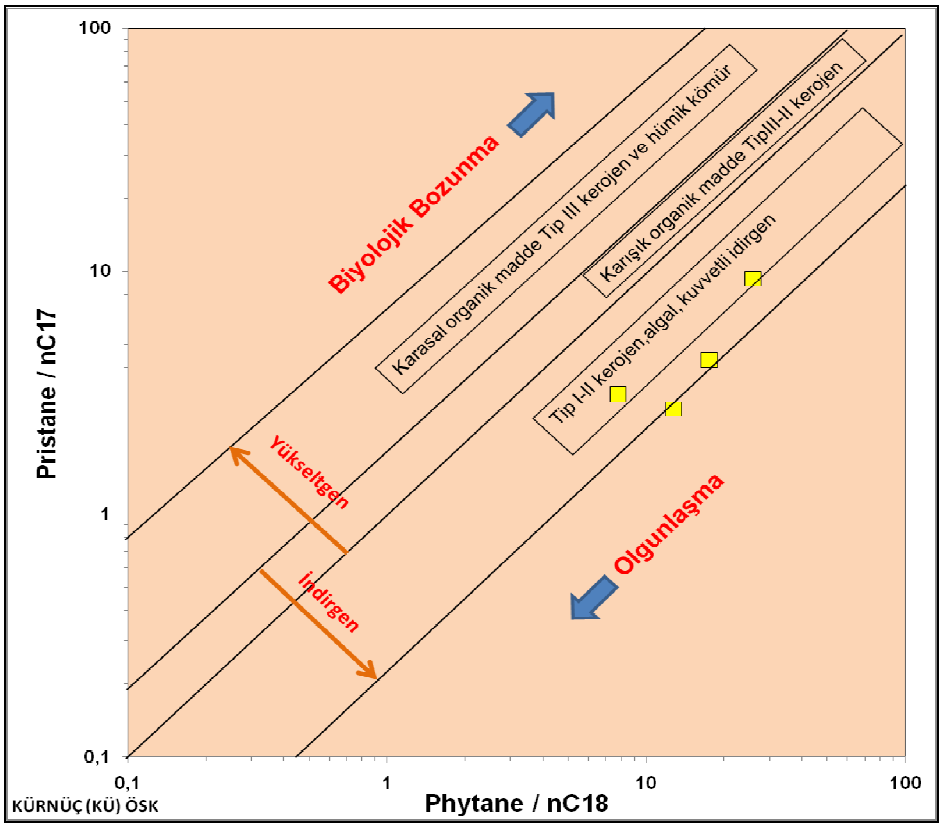
İzoprenoid/n-alkan oranları Pr/n-C_{17} ve Ph/n-C_{18}'in göreceli bollukları farklı depolanma koşullarının ve organik madde tipinin yorumlanmasında kullanılabilir (Tissot ve Welte 1984, Moldowan vd. 1985, Hunt 1996).

Sıcaklığın artması ile kerojenden serbest kalan n-alkan sayısı da artmaktadır. Buna bağlı olarak olgunluğun artması ile Pr/n-C_{17} ve Ph/n-C_{18} oranı azalmaktadır. Biyolojik bozunmaya maruz kalmamış örneklerde olgunluğun yorumlanmasında kullanılabilirler. N-alkanlar biyolojik bozunma ile daha kolay yok olduğundan Pr/n-C_{17} ve Ph/n-C_{18} oranı artmaktadır. Bu oranı organik madde girdisi, biyolojik bozunma ve ikinci olaylar etkilemektedir (Tissot ve Welte 1984, Hunt 1995). Çizelge 5.30'da incelenen örneklerin Pr/n-C_{17} ve Ph/n-C_{18} oranları verilmiştir.

Çizelge 5.30 İnceleme alanı bitümlü kayaçlarının Pr/n-C_{17} ve Ph/n-C_{18} oranları

BÖLGE	Örnek No	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}
Kürnüç (KÜ) ÖSK	KÜ-19	3,11	7,76
	KÜ-35	9,37	25,97
	KÜ-41	2,72	12,71
	KÜ-50	4,30	17,60

Elde edilen bu sonuçlar Hunt (1995)'un geliştirdiği diyagram üzerine yerleştirildiğinde, depolanma ortamı redoks koşullarının indirgen, organik madde tipinin TipI-TipII kerojen olduğu ve örneklerin tamamının henüz olgunlaşmamış aşamada oldukları görülmektedir (Şekil 5.16)



Şekil 5.16 İnceleme alanı bitümlü kayaçların Pristan/n-C_{17}- Fitan/n-C_{18} diyagramı (Hunt 1995)

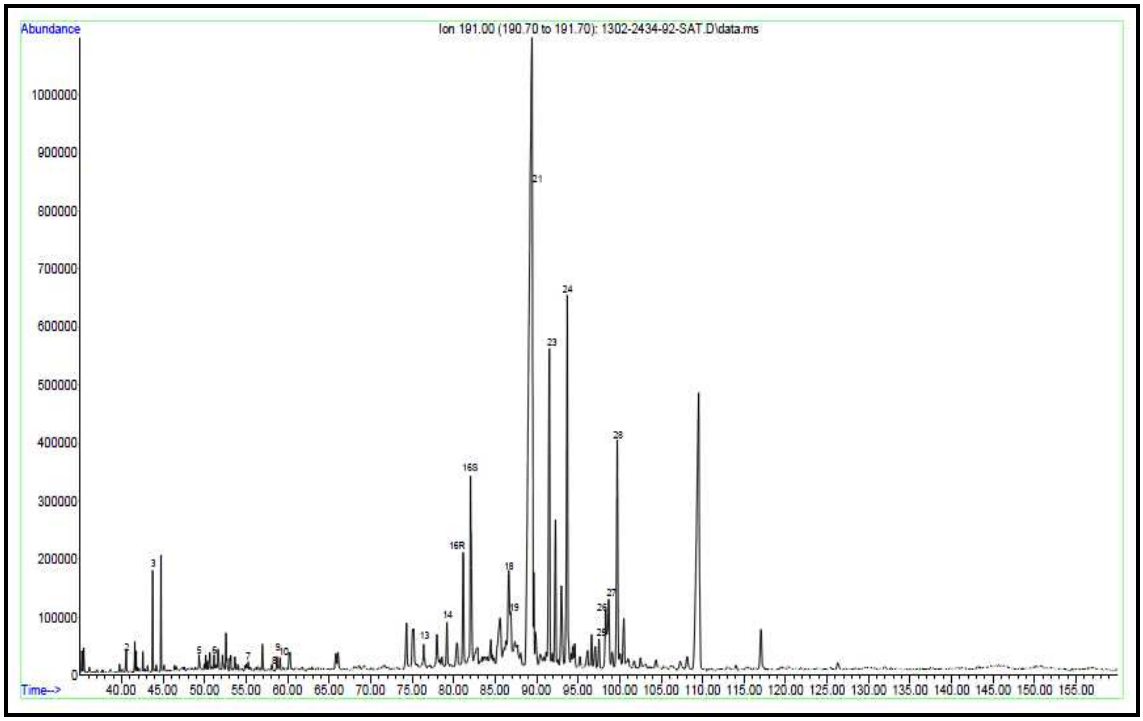
5.3 Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) sonucu elde edilen doymuş ve aromatik fraksiyonlar, çeşitli jeokimyasal özelliklerin değerlendirilmesini sağlar. Organik maddenin farklı özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan birçok biyomarker parametresi steran ve triterpan dağılımları kullanılarak yorumlanır. Daha önce piroliz analizi yapılmış örnekler içerisinden seçilen 1 adet örnek üzerinde GC-MS analizleri yapılmış olup, m/z 191 kütleli iyonlar belirli triterpan bileşenlerinin karakterizasyonuna

olanak sağlarken m/z 217 kütleli iyonlar steranlar için tanımlayıcıdırlar. GC-MS analizinden elde edilen veriler kullanılarak, organik maddenin çökelme ortamı, olgunluğu, litolojisi ve yaşı hakkında bilgi sağlanabilir.

5.3.1 m/z 191 triterpanlar

Triterpan dağılımları doymuş hidrokarbonların m/z 191 kromatogramlarından pik yükseklikleri ölçülerek değerlendirilmiştir. Bu aşamada kullanılan kaynak ve depolanma işaretçisi terpanlar ile olgunlaşma işaretçisi terpanlar çizelge 5.31'de sıralanmıştır. Şekil 5.17'de KÜ-35 no'lu bitümlü şeyl örneğinin m/z 191 kütleli triterpan dağılımları görülmektedir. Bu analizde kullanılan tanımlanmış m/z 191 terpan iyonlarının listesi çizelge 5.32'de verilmiştir.



Şekil 5.17 KÜ-35 no'lu örneğe ait m/z 191 triterpan fragmentogramı

Çizelge 5.31 GC-MS analizlerinde kullanılan tanımlanmış m/z191 terpan iyonları listesi

BİLEŞİK NO	**BİLEŞİK İSMİ**
1	C_{19} TRICYCLICTERPANE
2	C_{20} TRICYCLICTERPANE
3	C_{21} TRICYCLICTERPANE
4	C_{22} TRICYCLICTERPANE
5	C_{23} TRICYCLICTERPANE
6	C_{24} TRICYCLICTERPANE
7	C_{25} (22S+22R) TRICYCLICTERPANE
8	C_{24} TETRACYCLICHOPANE (SECO)
9	C_{26} 22 (S) TRICYCLICTERPANE
10	C_{26} 22(R) TRICYCLICTERPANE
11R	C_{28} TRICYCLICTERPANE (R)
11S	C_{28} TRICYCLICTERPANE (S)
12R	C_{29} TRICYCLICTERPANE (R)
12S	C_{29} TRICYCLICTERPANE (S)
13	C_{27} 18α(H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Ts)
14	C_{27} 17α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Tm)
15	17 α (H)-29,30-BISNORHOPANE
16R	C_{30} TRICYCLIC TERPANE (R)
16S	C_{30} TRICYCLIC TERPANE (S)
17	17 α (H)- 28,30- BISNORHOPANE
18	C_{29} 17α (H), 21β(H)-30- NORHOPANE
19	C_{29} Ts (18α (H)-30-NORHOPANE
20	C_{30} (17α (H)-DIAHOPANE)
21	C_{29} 17β (H), 21α (H)-30 NORMORETANE
22	OLEANANE
23	C_{30} 17α (H), 21β (H)-HOPANE
24	C_{30} 17β (H), 21α (H)-MORETANE
25	C_{31} 17α (H), 21 β (H)-30-HOMOHOPANE (22S)
26	C_{31} 17α (H), 21 β (H)-30-HOMOHOPANE (22R)
27	GAMMACERANE
28	HOMOMORETANE
29	C_{32} 17 α (H), 21β (H)-30,31-BISHOMOHOPANE (22S)
30	C_{32} 17 α (H), 21β (H)-30,31-BISHOMOHOPANE (22R)
31	C_{33} 17α (H), 21β (H)-30,31,32-TRISHOMOHOPANE (22S)
32	C_{33} 17α (H), 21β (H)-30,31,32-TRISHOMOHOPANE (22R)
33	C_{34} 17α (H), 21β (H)-30,31,32,33 TETRAKISHOMOHOPANE (22S)
34	C_{34} 17α (H), 21β (H)-30,31,32,33 TETRAKISHOMOHOPANE (22R)
35	C_{35} 17α (H), 21β (H)-30,31,32,33,34 PENTAKISHOMOHOPANE (22S)
36	C_{35} 17α (H), 21β (H)-30,31,32,33,34 PENTAKISHOMOHOPANE (22R)

Çizelge 5.32 KÜ-35 no'lu örneğin m/z 191 kütleli fragmentogramı ile hesaplanan biyomarker parametreleri, açıklamaları ve sonuçları

Kaynak ve depolanma işaretçisi olarak terpanlar		
C_{29}NH/C_{30}H:	**0.31**	***C_{29} 17α(H), 21β(H)-30-NORHOPAN/C_{30}17α(H), 21β(H)-HOPAN=*** ***(18/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)***
C_{24}*/C_{26}(S+R):	**0.25**	***C_{24} TETRACYCLICHOPANE/ (C_{26} 22 (S) TRICYCLICTERPANE+ C_{26}22(R) TRICYCLICTERPANE) =*** ***(8+(9+10)) piklerinin yüksekliği (m/z 191)***
Gamaseran İndeks	**0.17**	***GAMMACERANE/ (C_{30} 17α (H), 21β (H)-HOPANE+ GAMMACERANE)=*** ***(27/(23+27)) piklerinin yüksekliği (m/z 191)***
C_{25}/C_{26} Tricyclic terpan	**0.32**	***C_{25}(22S+22R) TRICYCLICTERPANE/ (C_{26} 22 (S) TRICYCLICTERPANE+C_{26} 22 (R) TRICYCLICTERPANE) =*** ***(7/(9+10)) piklerinin yüksekliği (m/z 191)***
Olgunluk işaretçisi olarak terpanlar		
Tm/Ts	**1.83**	***C_{27} 17α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Tm)/C_{27} 18α(H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Ts)=*** ***(14/13) piklerinin yüksekliği (m/z 191)***
Moretan/Hopan	**1.17**	***C_{30} 17β (H), 21α (H)-MORETANE/C_{30} 17α (H), 21β (H)-HOPANE=*** ***(24/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)***
22S/22S+22R(C_{31})	**0.34**	***C_{31} 17α (H), 21 β (H)-30-HOMOHOPANE (22S)/(C_{31} 17α (H), 21 β (H)-30-HOMOHOPANE (22S) + C_{31} 17α (H), 21 β (H)-30-HOMOHOPANE (22R))=*** ***(25/(25+26)) piklerinin yüksekliği (m/z 191)***
C_{29}Ts/C_{29}H	**0.49**	***C_{29} Ts (18α (H)-30-NORHOPANE/C_{29} 17α (H), 21β(H)-30-NORHOPANE =*** ***(19/18) piklerinin yükseklikleri (m/z 191)***

C_{29} 17α(H)-hopan'ın yüksek konsantrasyonları organik karbonca zengin karbonat ve evaporit kaynak kayasını işaret eder (Connan vd. 1986, Zumberge 1987, Mello vd. 1988, Clark ve Philip 1989, Picha 1996). $C_{29}NH/C_{30}$ H oranının 1.00'den yüksek değerleri karbonat kökenli petrolü, 1.00'den düşük değerleri kırıntılı, klastik kökenli petrolü işaret eder (Zumberge 1987, Mello vd. 1989, Clark ve Philip 1989). İncelenen örnekte bu oranın 0.31 olarak tespit edilmesi petrolün/bitümün klastik kökenli kaynak kayadan türediğinin göstergesidir. Minerolojik verilerin KÜ-35 no'lu örneğin bitümlü şeyl olduğunu göstermesi bu durumu desteklemektedir.

C_{24}*/C_{26}(S+R) oranının yüksek değerleri evaporit/karbonat ortamına işaret eder. Bu oran karbonatlarda 1.00'in üzerinde, klastiklerde de 0,4 civarındadır. Aynı zamanda bu oranın yüksek değerleri bazı belirli karasal ortamlarda da gözlenmiştir. C_{24} tetrasiklik içeriği olgunlukla da artış göstermektedir. C_{24} tetracyclic / [C_{26} tricyclic (S+R)] > 1 ise karbonat kaynak kayadır, bu oran şeyllerde düşük-orta, karbonatlarda orta-yüksektir. Kürnüç ÖSK'sında KÜ-35 no'lu örnekte; C_{24}^{*}/C_{26}(S+R) oranı 0,25 bulunmuştur. Buna göre KÜ-35 no'lu örnek şeyl kaynak kayasını işaret etmektedir

Terpan kromatogramındaki yüksek oranlardaki gamaseran varlığı göl ve deniz sedimentlerindeki yüksek tuzluluğun tipik işaretçisi (Waples ve Machihara 1991, Hunt 1995, Connan 1993) olabildiği gibi göl ortamındaki algal büyümenin varlığına da işaret eder (Sinninghe Damsté vd. 1995). Çökelme ortamında deniz suyunun oldukça tuzlu ve kaynak kaya litolojisinin karbonat kaya olması Gamaseran molekülünün önemli miktarlarda gözlenmesi ile temsil edilir (ten Haven vd. 1985, Albaiges vd. 1985, Connan 1993, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995, Sinninghe Damsté vd. 1995, Peters vd. 2005). KÜ-35 no'lu örneğe ait gamaseran indeks değeri 0,17 olarak bulunmuştur. Bu nedenle çökelme ortamında deniz suyunun tuzluluğundan söz edilemiyeceği gibi gamaseran molekülünün varlığı göl ortamındaki bir algal büyüme ile ilişkilendirilebilir.

C_{25}/C_{26} Tricyclic terpan oranı ortam göstergesi olarak, denizel ve denizel olmayan ortamları ayırt etmek için kullanılır (Burwood vd. 1992, Hanson vd. 2000). 1.00'den

yüksek değerleri denizel ortamın, 1.00'den düşük değerler ise denizel olmayan ortamın göstergesidir. Bu oran incelenen örnek için 0.32 olarak belirlenmiştir. Buna bağlı olarak depolanma ortamının denizel olmadığı belirlenmiş, piroliz ve litolojik verileri ile daha önceki çalışmalar incelendiğinde gölsel bir depolanma ortamının varlığından söz edilebilir.

Tm/Ts oranı petrol jeokimyasında olgunluk göstergesi olarak değerlendirilir (Farrimond vd. 1999). Ts, Tm'ye göre daha duraylı olduğundan Tm parametresinin olgunlaşma ile azaldığı bilinmektedir (Seifert ve Moldowan 1981, Palacas vd. 1984). Olgunlaşma ile Tm azalırken Ts göreceli olarak artar ve böylelikle Tm/Ts oranı düşer. Buna göre incelenen örnekte bu oranın 1.83 olarak bulunması ve bu örneğe ait Tmax değerinin 437 C^o olması henüz olgunlaşmamış-erken olgun safhada olduğunun göstergesidir.

Moretanlar, 17α (H) Hopanlara göre daha az duraylıdırlar (Waples ve Machihara 1991). Dolayısıyla Moretan/hopan oranı ısısal olgunlaşmanın atmasıyla birlikte azalır. Bu oranın olgunlaşmamış kaynak kayalardaki değeri yaklaşık 0.8 civarındayken, olgunlaşmış kaynak kayada yaklaşık 0.15-0.05 aralığındadır (Mackenzie vd. 1980, Seifert ve Moldowan 1981). Buna göre incelenen KÜ-35 no'lu örnekte bu oranın 1.17 olarak bulunması, henüz olgunlaşmamış- erken olgun safhada bir kaynak kayayı işaret etmektedir.

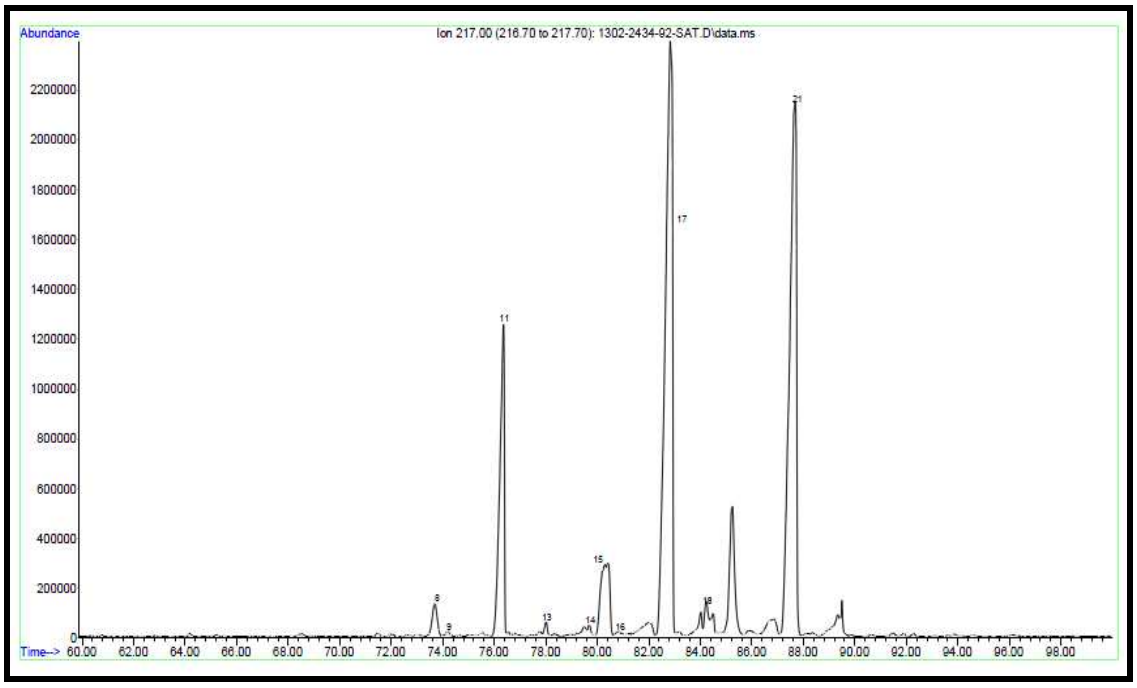
C_{31} ve C_{32} homohopanlar tipik olarak 22S/(22S+22R) oranının hesaplanmasında kullanılırlar. Olgunlaşma süresince bu oran 0.6 değerine kadar yükselir (denge değeri 0.57 ile 0.62 aralığındadır) (Seifert ve Moldowan 1980). İncelenen örnekte oranın 0.34 olarak bulunması henüz denge değerine ulaşmadığına ve örneğin olgunlaşmamış-erken olgun aşamada olduğuna işaret etmektedir.

18 α (H)-30 norhopan(C_{29}Ts)'ın ısısal duraylılığı, 17 α (H)-30 norhopana göre daha fazladır (Kolaczkowska vd. 1990). Buna bağlı olarak C_{29}Ts/C_{29} hopan oranı ısısal olgunlukla birlikte artış göstermektedir (Fowler ve Brooks 1990). İncelenen KÜ-35

no'lu örnek için hesaplanan $C_{29}Ts/C_{29}H$ oranı 0.49 olarak bulunmuş ve henüz olgunlaşmamış-erken olgun aşamayı işaret ettiği belirlenmiştir.

5.3.1 m/z 217 steranlar

Steran dağılımları doymuş hidrokarbonların m/z 217 kromatogramlarından pik yükseklikleri ölçülerek değerlendirilmiştir. Bu aşamada kullanılan kaynak ve depolanma işaretçisi terpanlar ile olgunlaşma işaretçisi terpanlar çizelge 5.33'de sıralanmıştır. Şekil 5.18'de KÜ-35 no'lu bitümlü şeyl örneğinin m/z 217 kütleli triterpan dağılımları görülmektedir. Bu analizde kullanılan tanımlanmış m/z 217 terpan iyonlarının listesi çizelge 5.34'de verilmiştir.



Şekil 5.18 KÜ-35 no'lu örneğe ait m/z 217 steran fragmentogramı

Çizelge 5.33 GC-MS analizlerinde kullanılan tanımlanmış m/z 217 steran iyonları listesi

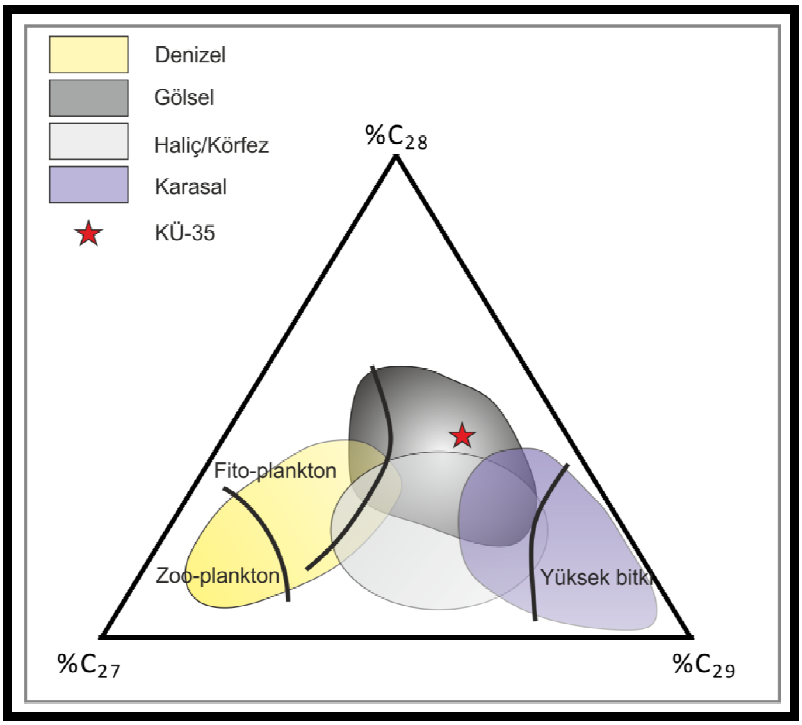
BİLEŞEN NO	BİLEŞEN ADI
1	C27 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
2	C27 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
3	C27 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
4	C27 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20R)
5	C28 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
6	C28 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
7	C28 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
8	C27 5α (H), 14α (H),17α(H)-Steran (20S)+C28 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
9	C27 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20R)+C29 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20S)
10	C27 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20S)+C28 13α (H), 17 β (H)-Diasteran (20R)
11	C27 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20R)
12	C29 13β (H), 17α (H)-Diasteran (20R)
13	C29 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20S)
14	C28 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20S)
15	C28 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20R)+C29 13α (H), 17β (H)-Diasteran (20R)
16	C28 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20S)
17	C28 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20R)
18	C29 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20S)
19	C29 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20R)
20	C29 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20S)
21	C29 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20R)
22	C30 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20S)
23	C30 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20R)
24	C30 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20S)
25	C30 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20R)

Çizelge 5.34 KÜ-35 no'lu örneğin m/z 217 kütleli fragmentogramı ile hesaplanan biyomarker parametreleri, açıklamaları ve sonuçları

Kaynak ve depolanma işaretçisi olarak steranlar		
% C_{27} %C_{28} %C_{29}	**%21.50, %41.30 %37.20**	***C_{29} 17α(H), 21β(H)-30-NORHOPAN/C_{30}17α(H), 21β(H)-HOPAN=*** ***(18/23)piklerinin yüksekliği (m/z 191)***
Diasteran/ steran	**-**	***C_{27} 13β(H),17 α(H)-(20S+20R)DİASTERANE/C_{27} 5α(H),14 α(H),17α(H)-(20S+20R)STERAN=*** ***[(1+2)/(8+11)]x100 piklerinin yüksekliği (m/z 217)***
C_{30} Steran	**-**	***C_{30} 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20S), C_{30} 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20R), C_{30} 5α (H), 14β (H),17β (H)-Steran (20S), C_{30} 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20R)=*** ***22,23,24,25 pikleri (m/z 217)***
Olgunluk işaretçisi olarak steranlar		
C_{29} 20S/(20S+20R)	**0.04**	***C_{29} 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20S)/ (C_{29} 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20S) + C_{29} 5α (H), 14α (H),17α (H)-Steran (20R))=*** ***18/(18+21)piklerinin yüksekliği (m/z 217)***
Yaş işaretçisi olarak steranlar		
C_{28}/C_{29}	**1.10**	***C_{27} 17α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Tm)/ C_{27} 18α(H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Ts)=*** ***(14/13) piklerinin yüksekliği (m/z 191)***

C_{27} C_{28} ve C_{29} normal steranlarının göreceli bollukları organik madde tipinin belirlenmesinde kullanılır (Gurgey 1999). Huang ve Meinschein (1979)'e göre C_{27}-C_{29} steranların dağılımı petrollerdeki depolanma koşullarının ve organik kökenin göstergesi olarak kullanılabilir. Huang ve Meinschein (1979)'a göre C_{27} steranlar denizel fitoplanktonlar ve zooplanktonlardan türeyen bir organik maddeyi işaret ederken, C_{29} steranların baskınlığı yüksek karasal bitkilerin oluşturduğu organik maddeyi işaret etmektedir. Buna bağlı olarak C_{29}/C_{27} steranların baskınlığı (>1) karasal organik maddece zengin bir kaynak kayayı gösterirken (Czochanska vd. 1988), tam tersi bir durum denizel aglerlerce zengin bir kaynak kayayı işaret eder. Birçok güncel çalışma sonucunda C_{29} steranların, daitomlar ve tatlı su eustigmatophytes gibi çok sayıda

mikroalglerde gözlendiği ispatlanmıştır (Volkman vd. 1998). Ancak tüm bu göstergelerle beraber C_{28} steranların bolluğu da dikkatli olarak incelenmelidir. C_{28} steranların baskın olarak gözlenmesi gölsel alglerin katkısını işaret edebilir (Waples ve Machihara 1991). KÜ-35 no'lu örnekte C_{28} steranların %41.30 bollukla C_{27} ve C_{29} steranlara baskınlığı gölsel alglerin varlığını akla getirmektedir. İncelenen örnekte C_{27}, C_{28} ve C_{29} steranların yüzde bollukları sırasıyla %21.50, %41.30, %37.20 olarak belirlenmiştir. Huang ve Meinchein (1979) C_{27}, C_{28} ve C_{29} steranların, organik maddenin kökeninin, kaynak kaya çökelme ortamının yorumlanmasında kullanılabileceğini savunmuşlar ve bununla ilişkili olarak üçlü bir diyagram geliştirmişlerdir. Bu diyagrama göre, incelenen örneğin kaynak kaya çökelme ortamının gölsel olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.19).



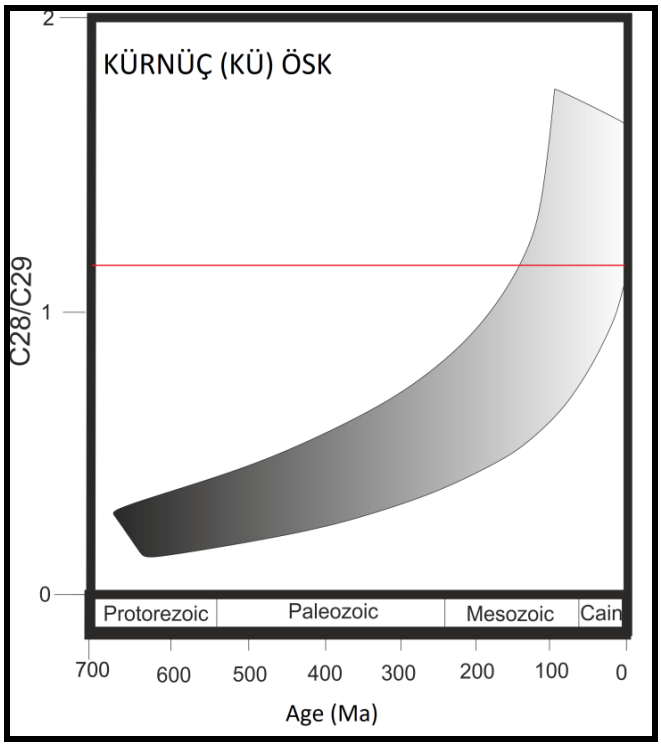
Şekil 5.19 Çökelme ortamı belirteci C_{27}, C_{28} ve C_{29} normal steranların üçlü diyagramı (Huang ve Meinchein 1979'dan derlenmiştir)

Yüksek diasteran konsantrasyonları düzenli steranlarla ilişkili olarak killi kaynak kayanın göstergesidir (Peters 1999). Düşük diasteran oranları ise kilce fakir, karbonatça zengin bir kaynak kayanının ve anoksik bir depolanma ortamının işaretçisidir (McKirdy

vd. 1983). Diasteran/steran oranı bu amaçla kullanılmakta olup incelenen örnekte diasteranların düşük konsantrasyonlarda veya hiç gözlenmemiş olması karbonatça zengin bir kaynak kayanın varlığını akla getirmektedir. Ancak daha önce yapılan çalışmalar KÜ-35 no'lu örneğin bitümlü şeyl litolojisinde olduğunu ortaya koymuş ve m/z 191 terpan çökelme ortamı biyomarker parametrelerine göre de kaynak kayasının şeyl olduğu yorumlanmıştır.

C_{30} normal steranların varlığı kaynak kaya çökelme ortamının denizel olduğunu gösterir (Moldowan vd. 1985). Ancak yokluğu çökelme ortamının denizel olmadığını göstermez (Moldowan vd. 1985, Hunt 1995, Peters vd. 1996). Buna karşılık Peters ve Moldowan (1993) C_{30} steranların varlığının yalnızca denizel ortam ile karakterize olabileceğini, olmadığı durumların denizel olmayan bir çökelme ortamını işaret ettiğini savunmuşlardır. Sonuçta C_{30} steranlar yorumlanırken kesin bir değerlendirme yapılamamıştır. İncelenen örnekte C_{30} steran varlığı gözlenmemesi nedeniyle denizel olmayan bir kaynak kayanın varlığından söz edilemeyeceği gibi, Peters ve Moldowan (1993)'e göre denizel olmayan bir çökelme ortamından söz edilebilir. 20S/(20S+20R) oranı ısısal olgunlaşmanın artması ile birlikte, (20R) $\alpha\alpha\alpha$ C_{27},C_{28} ve C_{29} normal steranların konsantrasyonları 20S epimerine bağlı olarak düşmektedir (Mackenzie vd. 1980). Bu oran ısısal olgunlaşmanın artmasıyla birlikte 0 değerinden itibaren yükselmeye başlar ve 0.52-0.55 denge aralığına kadar bu yükselme olgunlaşma ile birlikte devam eder (Seifert ve Moldowan 1980). Bu oran incelenen örnekte 0.04 olarak bulunmuştur. Bu sonuç henüz olgunlaşmamış-erken olgun safhayı işaret etmektedir.

Grantham ve Wakefield (1988) C_{28}/C_{29} normal steran oranının yaş göstergesi olarak kullanılabileceğini belirlemişlerdir. C_{28}/C_{29} oranın 0.5'ten küçük olduğu durumlar Erken Paleozoyik yaşını, 0.4-0.7 aralığında olduğu durumlar Üst Paleozoyik-Alt Jura yaş aralığını, 0.7'den büyük olduğu durumlarda Üst Jura-Miyosen yaş aralığını temsil edeceğini savunmuşlardır. İncelenen örnekte bu oran 1.10 olarak belirlenmiş olup, yaşı Üst Jura-Miyosen yaş aralığı içerisinde bulunmuştur (Şekil 5.20). Bu sonuç İnceleme konusunu oluşturan Kızılçay formasyonu Kabalar üyesine ait bitümlü şeyllerin daha önceki çalışmacılar tarafından belirlenen Paleosen-Alt Eosen yaşı ile uyumluluk göstermektedir.



Şekil 5.20 C_{28}/C_{29} oranına göre belirlenen yaş diyagramı (Grantham ve Wakefield 1988)

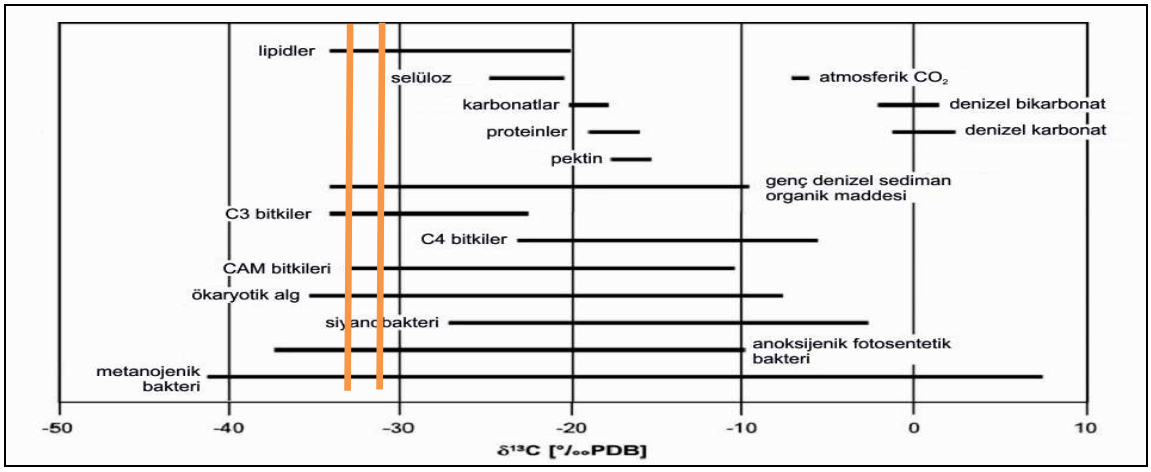
5.4 Duraylı Karbon İzotop Analizi (IRMS)

Karbon izotop oranları organik jeokimya çalışmalarında, denizel ve karasal organik madde kökenini ayırt etmek ve değişik karasal bitki tiplerinden organik maddeyi belirleyebilmek için çok yaygın olarak kullanılırılar (Meyers 1997). Karbonun iki duraylı izotopu vardır: Kabon-12 (^{12}C) ve kabon-13 (^{13}C). Doğada ^{13}C içeriği yaklaşık %1.10 civarındadır ancak, bileşime ve belirli karbon materyalinin geçmişine bağlı olarak bu değerde belirgin sapmalar oluşabilir. Güncel ^{13}C aralığı doğada 1.02 %-1.13%'tür (Fuex 1977). Çünkü $^{13}C/^{12}C$ oranındaki değişim çok azdır. Herhangi bir materyalin (kerojen, petrol, doğal gaz vs.) karbon izotopu belirlenmek isteniyorsa önce bu materyalin $^{13}C/^{12}C$ oranı ölçülür. Daha sonra bu oran standardın $^{13}C/^{12}C$ oranıyla karşılaştırılır. Çıkan sonuç oldukça küçük bir değerdir, per mil (‰) olarak ifade edilir ve δ simgesi ile gösterilir. Kullanılan formül;

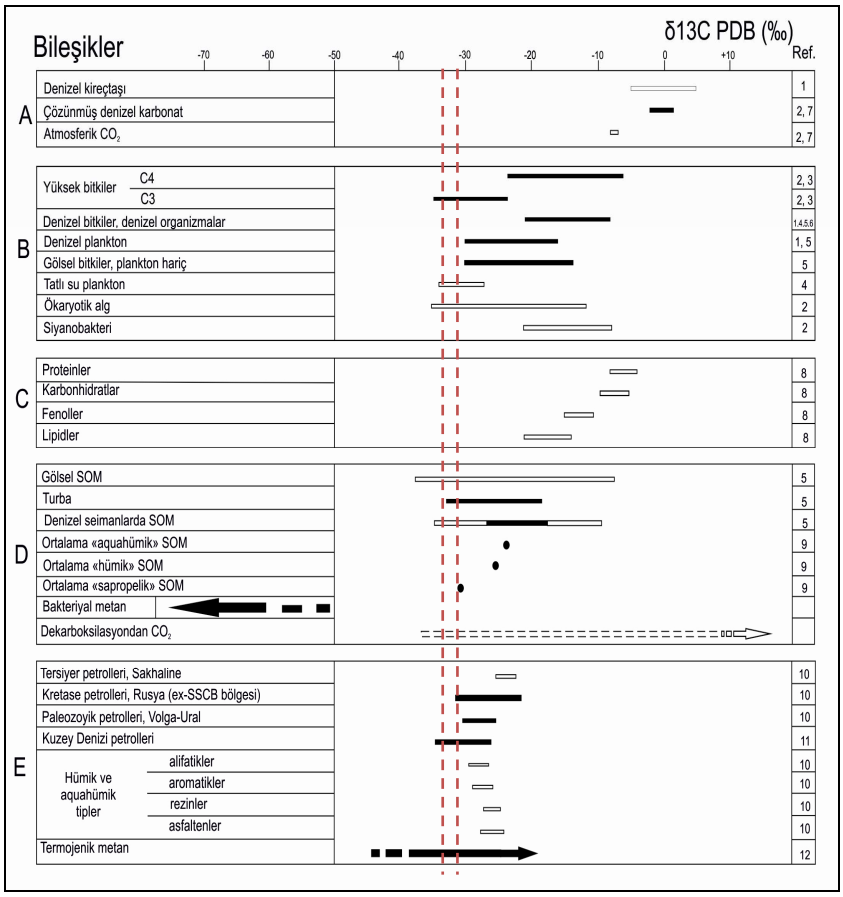
$$\delta^{13}C\ (‰) = \{[(^{13}C/^{12}C)_{örnek}/\ (^{13}C/^{12}C)_{standart}] - 1\} \times 100\text{'tür.}$$

En çok kullanılan standart PDB (Pee Dee Belemnitella) olarak adlandırılan Güney Carolina'da ki Pee Dee Formasyonuna ait karbonat belemnites fosilleridir. ^{12}C'ye bağlı ^{13}C tüketilmesini $\delta^{13}C$ değeri ifade etmektedir. Standart olarak PDB standardı yaklaşık olarak denizel karbonatlarının değerine yakın olan 0 ‰ $\delta^{13}C$ değerine sahiptir. -1 ‰ değerli $\delta^{13}C$, örneğin PDB standardına oranla 1 ‰ daha az ağır ^{13}C izotopa sahiptir ve böylece daha hafif olduğunu işaret eder. Pozitif $\delta^{13}C$ değerleri ise örnekte PDB standardından daha yüksek ^{13}C içerdiğini işaret edip izotopik olarak daha ağır olduğunu gösterir.

Karbon izotopları, organik madde kökenini belirlemek için kullanılırlar. Karasal bitkiler $\delta^{13}C$ değerlerine göre iki farklı gruba ayrılır (Smith ve Epstein 1971). Karasal bitkilerin çoğu biyokimyasal C3 (Calvin döngüsü) tarafından CO_2 metabolize eder; Bu organizmaların -24 ‰'ten -34 ‰'e (PDB standartına karşılık) kadar değişen değerleri vardır. Özellikle zor şartlar altında yetişen birkaç karasal bitki (çöller, bataklık) C4 tarafından CO_2 metabolize ederler ve daha yüksek ^{13}C içerikleri vardır. Bu bitkilerin $\delta^{13}C$ değerleri PDB ye karşı -6 ‰ ile -19 ‰ arasında değişmektedir. Denizel planktonların C4 karasal bitkilere göre $\delta^{13}C$ değerleri nispeten daha düşükken, tatlı su planktonlarının $\delta^{13}C$ değerleri C3 karasal bitkileri ile örtüşmektedir. Bu genellemeler şekil 5.21-5.22'de gösterilmiştir.



Şekil 5.21 İnorganik bileşiklerin, organik bileşiklerin, denizel ve karasal organizmaların karbon izotop kompozisyonlarının karşılaştırmaları (Schidlowski vd. 1983, Degens 1989)



Şekil 5.22 Karbonat, organizmalar, kerojen ve petrol ürünlerinin izotopik karbon kompozisyonu (Fuex 1977, Schidlowski vd. 1983, Bordenave vd. 1993).

A. CO_2 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 $\delta\ ^{13}C$ 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 alanına ait 3 adet bitümlü şeyl örneği üzerinde yapılan karbon izotop analizi sonucu elde edilen $\delta^{13}C$ (Doymuş Hidrokarbon) izotop değerleri aralığı tespit edilmiş olup, şekiller üzerinde işaretlenmiştir. Birçok karasal bitki C3 grubuna aittir ve birçok denizel organik maddenin kökeni planktoniktir (C4 bitkilerinin $\delta^{13}C$ değerleri gibi). Kayaçlardaki organik maddenin kökeni ^{13}C içeriği ile ilişkilendirilebilir (Waples 1980).

Çalışma alanı bitümlü kayaçlarından alınan 3 adet bitümlü şeyl örneği üzerinde yapılan karbon izotop analizine göre örneklerimizin $\delta^{13}C$ (Doymuş Hidrokarbon) izotop

değerleri -32.07 ile -31.31 arasında ve $\delta^{13}C$ (Aromatik Hidrokarbon) izotop değerleri de -32,59 ile -30.39 ‰ arasında değerler sunmaktadır. Ayrıca bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan CV (Conanical Variable) değerleri de çizelgede verilmiştir (Çizelge 5.35).

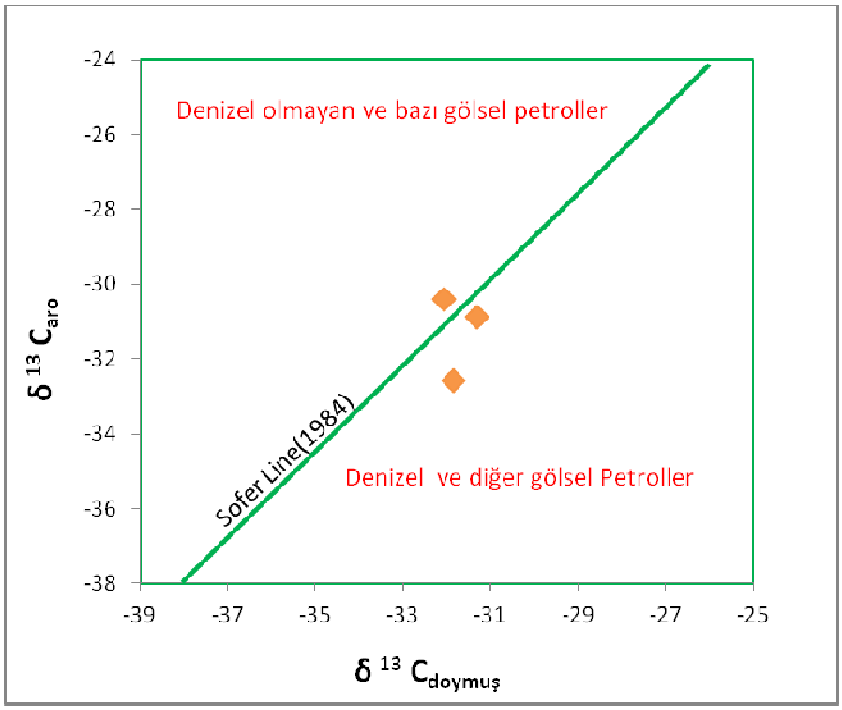
Petrollerin türediği organik maddenin tipini (denizel/karasal) belirlemek amacıyla Sofer (1984) tarafından önerilen CV (Canonical Variable) olarak adlandırılan istatistiksel bir parametre kullanılır. Hesaplanan CV değeri 0,47'den büyükse karasal kökenli petrolü, küçükse denizel kökenli petrolü göstermektedir.

$$CV\ (Canonical\ Variable) = -2.53 * \delta^{13} C_{doymuş} + 2.22 * \delta^{13} C_{aromatik} - (11.65)$$

Çizelge 5.35 İncelenen örneklerin Doymuş ve Aromatik HC $\delta^{13}C$ izotopları ve CV değerleri

Örnekler	**$\delta^{13}C$**			
	BULK	**SAT (Doymuş Hidrokarbon)**	**ARO (Aromatik Hidrokarbon)**	**CV**
KÜ-19		-31.85	-32.59	-4,3748
KÜ-35		-32.07	-30.39	1,0592
KÜ-50		-31.31	-30.88	-1,9286

Elde edilen CV sonuçlarına göre KÜ-35 no'lu örneğin karasal kökenli organik maddeye işaret ettiği, KÜ-19 ve KÜ-50 no'lu örneğin denizel kökenli organik maddeye işaret ettiği belirlenmiştir. Ayrıca Sofer (1984)'ın $\delta^{13}C$ (Doymuş Hidrokarbon) ve $\delta^{13}C$ (Aromatik Hidrokarbon) verilerini kullanarak oluşturduğu diagram kullanılmış ve denizel ve denizel olmayan bir kaynağın varlığı tespit edilmiştir (Şekil 5.23). Bu sonuçlar, daha önce piroliz analizi ile elde edilen verilerle belirlenmiş Tip I çok az da Tip II organik madde tipleri ile uyumluk göstermektedir



Şekil 5.23 Doymuş ve aromatik hidrokarbon fraksiyonu için δ ^{13} C değerlerine dayanan petrol korelasyonu ve kaynakla ilgili diyagram (Sofer 1984'ten derlenmiştir)

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kürnüç civarı organik maddece zengin kayaçlarının TOC değerleri 2.52-8.38 wt % aralığında değişmektedir. Buna göre çok iyi- mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip oldukları belirlenmiştir. İncelenen örneklerin kaynak kaya potansiyelleri S_1, S_2 hidrokarbonlarına göre değerlendirilmiş ve S_1 hidrokarbonlarına göre genellikle zayıftan iyiye kadar değişen kaynak kaya potansiyeline, S_2 hidrokarbonlarına göre ise çoğunlukla "mükemmel" kaynak kaya potansiyeline sahip oldukları tespit edilmiştir. Bu farklılığın sebebi, S_1 hidrokarbonlarının örneklerdeki mevcut hidrokarbon potansiyelini, S_2 hidrokarbonlarının ise örneklerin yeterli olgunlaşma seviyesine ulaştığında ulaşabileceği hidrokarbon potansiyelini göstermesidir.

İncelenen örneklerin organik madde tipi, HI sınır değerlerine göre genellikle Tip I çok az da Tip II dir. HI-OI, HI-Tmax, S_2- TOC diyagramları ve HC tip indeksi (S_2/S_3) bu sonucu desteklemektedir. Organik petrografik yöntemler de örneklerin tamamının %100 Algal+Amorf organik maddeden oluştuğunu göstermiştir. Gaz Kromatografi analizi sonuçlarına göre Kürnüç bitümlü kayaçlarında incelenen örneklerin Pr/nC17 ve Ph/nC18 oranları kullanılarak, organik madde tipinin Tip I-Tip II kerojen olduğu belirlenmiştir. Kromatogramlarda n-C_{23}, n-C_{25}, n-C_{27}, n-C_{29} ve n-C_{31} numaralı alkanların baskın olarak gözlendiği ve buna bağlı olarak, bu örneklerin karasal kökenli organik maddeyi işaret ettiği saptanmıştır Ancak çeşitli araştırmacılar bu n-alkanların baskınlığını denizel olmayan alglerle ilişkilendirmişlerdir (Peters vd. 2005, Riboulleau vd. 2007). Piroliz analizleri ile elde edilen organik madde tipi Tip I çok az da Tip II olduğu için bu sonuç denizel olmayan alglerle ilişkilendirilebilir. Organik fasiyes incelemeleri sonucunda Kürnüç bitümlü kayaçlarının A, B ve AB organik fasiyesi içerisinde olduğu belirlenmiş ve bu sonuçların piroliz analizi sonucu elde edilen HI verilerine göre belirlenen organik madde tipi (Tip I çok az da Tip II) değerlendirmeleri ile uyumluluk gösterdiği saptanmıştır. Duraylı karbon izotopu analizi sonucu elde edilen $\delta^{13}C$ doymuş ve $\delta^{13}C$ aromatik hidrokarbon verileri ile hesaplanan CV değerlerine göre organik madde tipi bazı örneklerde karasal kökenli, bazı örneklerde denizel kökenlidir (Sofer 1984). Bu sonuçlar, daha önce piroliz analizi ile elde edilen verilerle belirlenmiş Tip I çok az da Tip II organik madde tipleri uyumluk göstermektedir.

C_{25}/C_{26} Tricyclic terpan oranına bağlı olarak depolanma ortamının denizel olmadığı belirlenmiş, piroliz ve litolojik veriler ile daha önceki çalışmalar incelendiğinde gölsel bir depolanma ortamının varlığından söz edilebileceği tespit edilmiştir. İncelenen örnekte C_{30} normal steranların varlığı kaynak kaya çökelme ortamının denizel olduğunu gösterir. Ancak yokluğu çökelme ortamının denizel olmadığını göstermez (Moldowan vd. 1985, Hunt 1995, Peters vd. 1996). İncelenen örnekte C_{30} steran varlığı gözlenmemesi nedeniyle denizel olmayan bir kaynak kayanın varlığından söz edilemeyeceği gibi, Peters ve Moldowan (1993)'e göre denizel olmayan bir çökelme ortamından söz edilebilir Bu nedenle C_{30} biyomarker parametresi ile tam bir yorumlama yapılamamıştır. Paleosen-Eosen başlarında bölgede devam eden regresyonla birlikte Kızılçay formasyonu çökelleri depolanmaya devam etmiştir. Eosen'de denizin regresyonu ile Göynük civarı yer yer karasal ortam karakteri kazanmış, zaman zaman bölgede denizel etkinin varlığı da tespit edilmiştir (Gedik ve Aksay 2002). İncelenen bitümlü kayaçlardan elde edilen veriler ve daha önce bölgede yapılan çalışmalar doğrultusunda, incelenen kayaçların denizin regresyonu sonucunda oluşan bariyerlerin arkasındaki korunaklı göllerde çökeldiği söylenebilir.

C_{29} 17α(H)-hopan ve C_{24}*/C_{26}(S+R) oranına göre kaynak kaynın litolojisi klastik kökenlidir. Analizi yapılan örneğin daha önceki çalışmalar ile elde edilen veriler bu sonucu desteklemektedir. Yüksek diasteran konsantrasyonları düzenli steranlarla ilişkili olarak killi kaynak kayanın göstergesidir (Peters 1999). Düşük diasteran oranları ise kilce fakir, karbonatça zengin bir kaynak kayanının ve anoksik bir depolanma ortamının işaretçisidir (McKirdy vd. 1983). incelenen örnekte diasteranların düşük konsantrasyonlarda veya hiç gözlenmemiş olması karbonatça zengin bir kaynak kayanın varlığını akla getirmektedir. Daha önce yapılan çalışmalar KÜ-35 no'lu örneğin bitümlü şeyl litolojisinde olduğunu ortaya koymuş ve m/z 191 terpan çökelme ortamı biyomarker parametrelerine göre de kaynak kayasının şeyl olduğu yorumlanmıştır.

Kürnüç civarı organik maddece zengin kayaçların olgunlaşmaları, Tmax, PI, SCI ve KTI indeksleri ile gaz kromatogramlarından elde edilen Pr/nC17 ve Ph/nC18 oranları örneklerin tamamının henüz olgunlaşmamış aşamada olduklarını göstermiş, yine m/z 191 triterpan ve m/z 217 steran biyomarker verileri (Tm/Ts, C_{29}Ts/C_{29}H,

22S/22S+22R(C_{31}), Moretan/Hopan, C_{29} 20S/(20S+20R)) kullanılmış ve örneklerin tamamının olgunlaşmamış-erken olgun aşamada oldukları saptanmıştır.

Jenetik Potansiyel (S_1+S_2) değerleri de incelenen örneklerin, iyi kaynak kaya potansiyeline sahip oldukları tespit edilmiştir. S_2/S_3 oranı, HI-TOC ve S_2-TOC diyagramına göre incelenen örneklerin hidrokarbon üretme potansiyelinin petrol ve gaz üretebilecek kapasitede olduğu belirlenmiştir. Vitrinit-İnertinit-Eksinit üçgen diyagramına (Tissot ve Welte 1978) göre örneklerin tamamının üretebileceği hidrokarbon tipi petroldür. S_1-TOC diyagramı, Kürnüç civarı bitümlü kayaçların ürettikleri hidrokarbonların yerli olduğunu ve herhangi bir organik kirlenmeye maruz kalmadığını göstermiştir.

GC-MS analizi sonucu elde edilen veriler ile hesaplanan C_{28}/C_{29} oranına göre incelenen örneğin yaşı Üst Jura-Miyosen aralığı içerisinde bulunmuştur (Grantham ve Wakefield 1988). İnceleme konusunu oluşturan Kızılçay formasyonu Kabalar üyesine ait bitümlü şeyllerin daha önceki çalışmacılar tarafından bulunan Paleosen-Alt Eosen yaşı, C_{28}/C_{29} oranına göre bulunan yaş aralığı içerisinde yer almaktadır. Daha kesin bir yaş hesaplaması için izotop yaş tayinleri yapılması önerilmektedir.

Genel olarak yapılan analizlerden elde edilen değerlerin yorumlanması aşamasında çökelme ortamının belirlenmesi çalışmalarında çoğunlukla gölsel ortamı işaret eden veriler elde edilmiştir. Ancak yapılan analizlerin sayısı göz önünde bulundurulduğunda bu konuda daha ayrıntılı çalışma yapılması önerilmektedir. İncelenen örneklerin organik madde tipi, piroliz analizleri ve organik petrografik analizlerine göre Tip I çok az da Tip II olarak saptanmıştır. GC ve GC-MS sonucu elde edilen verilerin bir kısmı denizel olmayan organik maddeyi işaret etmiştir. Bölgede çeşitli araştırmacıların yaptığı çalışmalar (Beseme 1967, Saner 1977, Sonel vd. 1987, Besbelli 1991, Bulkan vd. 2005) ve konuyla ilgili litaratür çalışmaları (Peters vd. 2005, Riboulleau vd. 2007) göz önünde bulundurulduğunda bu sonuç denizel olmayan alglerle ilişkilendirilmiştir.

İncelenen örneklerin olgunlaşma aşamasının ise tüm analiz sonuçlarına göre olgunlaşmamış-erken olgun aşamada oldukları belirlenmiştir. Yine tüm analiz sonuçlarına göre örneklerin mükemmel kaynak kaya potansiyeline ve uygun organik madde tipine sahip olduğu ve yeterli olgunlaşma seviyesine ulaştığında üretebileceği hidrokarbon tipinin petrol olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Akyürek, B., Bilginer, E., Çatal, E., Dağer, Z., Soysal, Y. ve Sunu, O. 1980. Eldivan-Şabanözü (Çankırı), Hasayaz-Çandır (Kalecik-Ankara) dolayının jeolojisi. MTA Rap. No:6741 (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 Rapor No: 9961.

Albaiges, J., Albgaba, J. and Grimalt, J. 1985. Extractable and Bound Neutral Lipids in Some Lacustrine Sediments. Organic Geochemistry. Vol. 6; pp. 223–236.

Altıner, D. ve Koçyiğit, A. Farinacci A., Nicosia U., Conti M.-A., 1992. Kuzeybatı Anadolu güneyinin Jura-Erken Kretase'deki paleocoğrafik evrimi. Doğa Türkiye Yerbilimleri Dergisi 1, 1-9.

Altınlı, İ.E., 1973a, Bilecik Jurasiği: 50. Yıl Yer Bilimleri Kong. Tebliğleri, Ankara, s.112-113.

Altınlı, İ.E., 1973b, Orta Sakarya Jeolojisi: 50. Yıl Yer Bilimleri Kong. Tebliğleri, Ankara, s.159-191.

Altınlı, İ.E., 1975, Paleosen yaşlı Kızılçay grubunun çökelme ortamları. İ.Ü Fen. Fak. Seri B, Cilt: XXXX; s. 1-2.

Altunsoy, M. ve Özçelik O. 1993. Organik fasiyesler. Cumhuriyet Üniv. Müh. Fak. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, s. 43, 34-39.

Arthur, M.A. and Sageman, B.B. 1994. Marine black shales: depositional mechanisms and environments of ancient deposits. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, Vol. 22; pp. 499–551.

Ataman, G. and Beseme, P.1972, Decouverte de I'analcime Sedimantaire er Anotolie Du Nord-Quest (Turquie): Mineralogist, Genese, Paragenese, Chem. Geol, v.9, p.203-225.

Behar, F., Beaumont, V., De, B. and Penteado, H.L. 2001. Rock-Eval 6 technology: performances and developme nts. Oil & Gas Science and Technology—Rev. IFP Vol.56; pp.111–134.

Besbelli, B. 1991, Adapazarı H 25 b1,b4,c1 paftalarının jeolojisi ve petrol olanakları: MTA Raporu.

Beseme, P. 1967, Kabalar senklinalinin (Göynük-Bolu) genel ve uygulamalı jeolojik etüdü: MTA Raporu. No.4629.

Bordenave, M.L., Espitalie, J., Leplat, P., Oudin, J.L., and Vandenbroucke, M. 1993. Screening Techniques for Source Rock Evaluation, In: Applied Petroleum Geochemistry (M.L., Bordenave, eds.), Paris.

Bingöl, E., Akyürek, B. ve Korkmazer, B., 1973. Biga Yarımadasının jeolojisi ve Karakaya formasyonunun bazı özellikleri. Cumh. 50. Yılı Yerbilimleri kongresi tebliğler dergisi MTA yayınları 70-76.

Bostick, N.H., 1979. Microscopic Measurement of the Level Catagenesis of Solid Organic Matter in Sedimentary Rocks –a Review: SEPM special publ. No.26, 17-43.

Bray, E.E. and Evans, E.D., 1961. Distribution of n-parafins as a Clue to Recognition of Source Beds. Geochimicia et Cosmochimica Acta, Vol. 22; pp.2-15.

Bulkan, Ö. 2003 Himmetoğlu (Göynük-Bolu) yöresindeki kömür-bitümlü şist birlikteliğinin paleoekolojik nedenleri İst. Ünv. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi.

Bulkan, Ö.,Yalçın, N.M. ve Ulrich, M. 2005. Himmetoğlu havzasındaki (Göynük-Bolu) kömür bitümlü şeyl birlikteliğinin paleo-ortam koşuları.İstanbul Üniv.Müh.Fak.Yerbilimleri Dergisi, Cilt: 18; s.1, 81-97.

Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B. and Paulet, J. 1992. Rifted margin source rock deposition: carbon isotope and bio-marker study of a West African Lower Cretaceous ``lacustrine'' section. Organic Geochemistry Vol. 19; pp. 41-52.

Calvert, S.E. 1990. Geochemistry and origin of the Holocene sapropel in the Black Sea. In: Ittekkot, V., Kempe, S., Michaelis, W., Spitzy, A. (Eds.), Facets of Modern Biogeochemistry. Springer-Verlag, Berlin, pp. 326–352.

Clark, J.P. and Philp, R.P. 1989. Geochemical Characterization of Evaporite and Carbonate Depositional Environments and Corelation of Associated Crude Oils in the Black Creek Basin, Alberta, Bulletin of Canadian Petroleum Geology, Vol. 37; pp. 401-416.

Clementz, D.M., Demaison, G.J. and Daly, A.R. 1979. Well site geochemistry by programmed pyrolysis. Proceedings of the 11th Annual Offshore Technology Conference, Houston, OTC 3410, Vol.1; pp. 465-470.

Connan, J. and Cassou, A. M. 1980. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol. 44; pp.1–23.

Connan, J., Bouroullec, J., Dessort, D. and Albertch, P. 1986. The Microbial Input in Carbonate-Anhydrite Facies of a Sabkha Paleoenvironment from Guatemala: A Molecular Approach, In, Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds), Oxford, Pergamon Press, pp. 29-50.

Connan, J. 1993. Molecular Geochemistry in Oil Exploration, In: Applied Petroleum Geochemistry (M.L., Bordenave, eds.), Paris.

Czochanska, Z., Gilbet, T.D., Philp, R.P., Sheppard, C.M., Weston, R.J., Wood, T.A. and Woolhouse, A.D. 1988. Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zeealand. Organic Geochemistry, pp.123-135.

Çoğulu, H.E., Delaloye, M. and Chessex, R. 1965. Sur 1' age de Quelques roches plutoniques acides dans la region d'Eskişehir-Turquie: Arch.Sci.Geneve. Vol.18; pp. 692-699.

Degens, E. T. 1965. Geochemistry of Sediments, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J.

Degens, E.T., 1989. Perspectives on biogeochemistry. Springer, Berlin Heidelberg New York.

Demaison, G.J. and Moore, G.T., 1980. Anoxic environments and oil source bed genesis. American Association of Petroleum Geologists Bulletin. Vol. 64; pp. 1179–1209.

Dembicki, Jr. H. 2009. Three common source rock evaluation errors made by geologists during prospect or play appraisals. American Association of Petroleum Geologists Bulletin. Vol. 93 (3); pp. 341–356.

Demirci, S. 2003. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) linyit sahasındaki drenaj sorununun çözümüne ilişkin numeric ve analitik yöntemlerin karşılaştırılması. Hacettepe Üniv.Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans tezi.

Demirkol, C. 1973. Üzümlü-Tuzaklı (Bilecik ili) dolayının jeolojisi İ.Ü Fen Fak. Doktora Tezi Tatbiki Jeoloji Kürsüsü.

Demirkol, C. 1977. Üzümlü-Tuzaklı (Bilecik ili) dolayının jeolojisi. TJK Bült., 20/1, s. 9-16.

Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. and Eglinton G. 1978. Organic geochemical indicators of paleoeoenvironmental conditions of sedimentation. Nature. Vol. 272; pp. 216-222.

Dyni, J. R., Anders, D. E., and Rex, R. C. 1990. Comparison of hydroretorting, Fisher assay, and Rock-Eval analyses of some world oil shales.Proc.1989 Eastern Oil Shale Symp.Univ.Kentucky, Instute for Mining and Research,1990. pp.270-286.

Duru, M., Gedik, İ. ve Aksay, A. 2002. 1/100.000 Ölçekli Türkiye Jeoloji Haritaları, Adapazarı H24 Paft ası [Geological Map of the Adapazarı H24 Quadrangle, 1:100,000 Scale]. MTA Genel Müdürlüğü, Jeoloji Etüdleri Dairesi.

Eglinton, G. ve Hamilton, R.J., 1967. Leaf Epicuticular Waxes. Science Vol.156; pp. 1322 1335.

Eroskay, O., 1965, Paşalar Boğazı Gölpazarı sahasının jeolojisi. İstanbul Univ. Fen Fak. Mecm. Seri B. Cilt; XXX(3-4); s.135-170.

Espitalié, J., Madec, M., Tissot, J., Menning, J. and Leplat, P. 1977. Source rock characterization method for petroleum exploration. Proceedings, 9th Annual Offshore Technology Conference. Vol. 3; pp.439–448.

Espitalié, J. 1982. Instittute Francis du Petrole, Syntheses Geologiques et Geochimie. 7020 dated April 18.

Espitalié, J., Marquis, F. and Barsony, I. 1984. Geochemical Logging .in: Voorhees, K.J (Eds.) Analytical Pyrolysis-Techniques and Applications. Boston, Butterworth, pp. 276-304.

Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F. 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications. Partie 1-2. Rev. Inst. Fr. Pet. Vol.40; pp. 563–579, 755-784.

Espitalié, J., 1985. Use of Tmax as a maturation index for different types of organic matter-comparison with vitrinite reflectance. In: Burrus, J. (Ed.), Thermal Modeling in Sedimentary Basins. Editions Technip, Paris, pp. 475-496.

Farrimond, P., Beaven, J.C. and Bishop, A.N. 1999. Tricyclic terpanes maturity parameters: response to heating by an igneous intrusion. Organic Geochemistry, 30, 1011-1019.

Fischer, M.J., Barnard, P.C. and Cooper, B.S. 1981. Organic maturation and hydrocarbon generation in the Mesozoic sediments of the Sverdrup Basin, Arctic Canada. Proceedings IV International Palynological Conference, Lucknow (197-77), Vol. 2; pp. 581-588.

Fowler, M.G. and Brooks, P.W. 1990. Organic geochemistry as an aid in the interpretation of the history of oil migration into different reservoirs at the Hibernia K-18 and Ben Nevis I-45 wells, Jeanne d' Arc Basin, offshore eastern Canada. Organic Geochemistry. Vol 16; pp. 461-475.

Fuex, A. N. 1977, The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration. J. Geochem. Explor. Vol. 7; pp. 155- 188.

Gedik, I. ve Aksay, A., 2002. 1/100000 ölcekli Turkiye jeoloji haritalari No: 32, Adapazari G25. MTA Jeoloji Etutleri Dairesi, 40p.

Gogou, A., Bouloubassi I. andStephanou E.G. 2000. Marine organic geochemistry of the Eastern Mediterranean: 1 Aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in Cretan Sea surfical sediments. Mar chem. Vol.68; pp. 265-282.

Goutx, M. and Saliot, A. 1980. Relationships between dissolved and particulate fatty acids and hydrocarbons, chlorophyll a and zooplankton biomass in Villefranche Bay, Mediterranean Sea. Mar chem. Vol. 8; pp. 299-318.

Graint, Y. and Tintant, H. 1960. Observation preliminaires sur le Jurrasic de la region de Bilecik (Turquie): Comptes Rendus Acad. Science, Paris. Vol. 251; pp. 1801-1803.

Grantham, P.J. and Wakefield, L.L. 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. Organic Geochemistry. Vol. 12; pp. 61–73.

Güncüoğlu, 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 Raporu No.10094.

Gurgey, K. 1999. Geochemical characteristics and thermal maturity of oils from Thrace Basin (western Turkey) and western Turkmenistan. JPG 22, 35-75.

Hanson, A. D., Zhang, S. C., Moldowan, J. M., Liang, D. G. and Zhang, B. M. 2000. Molecular organic geochemistry of the Tarim basin, Northwest China. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. Vol.84; pp. 1109–1128.

Huang, W. Y. and W. G. Meinschein. 1979. Sterols as ecological indicators, Gechim. Cosmochim. Acta. Vol.40; pp.323-330.

Hufnagel, H. 1991. Investigation of oil shale deposits in Western Turkey. Part II: Himmetoğlu and Hatıldağ: Bundesanatalt für Geowissenschaften und Rrohstoffe. Hannover, pp.72

Hunt, J.M. 1979. Petroleum geochemistry and geology. W.H. Freeman and Company, San Francisco, pp. 617.

Hunt, J.M. 1995. Petroleum geochemistry and geology.W.H.Freeman and Company, New York, pp.743

Hunt, J.M. 1996. Petroleum geochemistry and geology, second ed. W.H. Freeman and Company, New York, pp. 742

Jackson, K. S., Hawkins, P. J. and Bennett, A.J.R. 1985. Regional facies and geochemical, evaluation of southern Denison Trough. APEA Jour. Vol.20; pp. 143- 158.

Jarvie, D.M. 1991. Total Organic Carbon (TOC) Analysis. Merrill, R.K. (Editör), Source and Migration Processesand Evaluation Techniques, Tulsa, American Association of Petroleum Geologists.

Jarvie, D.M. and Tobey, M.H. 1999. TOCR, Rock-Eval and SR Analyzer Interpretive Guidelines. Application Note 99-4. Humble Instruments and Services, Inc. Geochemical services Division, Texas, pp.11 .

Jones, R.W. and Demaison, G.J. 1982. In "Proceedings of the second ASCOPE conference and exhibition, Manila": (Saldivar-Sali, A, Ed.), 51-68.

Jones, R.W. 1987. Organic facies: Advanced in Petroleum Geochemistry (Brooks, J., and Welte, D. Eds.). Vol. 2; pp. 1-9.

Katz, B.J. 2006. Significance of ODP results on deepwater hydrocarbon exploration eastern equatorial Atlantic region. J. Afr. Earth Sci. Vol.46; pp.331–345.

Kibici, Y. 1982. Sancakaya (Eskişehir ili) masifinin jeolojisi, petrografisi ve petrolojik etüdü, masife ilişkin kalay araştırması: Eskişehir Devlet Müh. ve Mimarlık Akademisi Maden Fak., doktora tezi (yayınlanmamış), Eskişehir.

Killops, S.D. and Killops, V.J. 1993. An Introduction to Organic Geochemistry. Longman Group, UK.

Kogerman, A. 1996. Estonian oil shale energy, whenn will it come to the end?. Oil shale. Vol.16; pp. 291-301.

Kolaczkowska, E., Slougui, N.E., Watt, D.S., Maruca, R.E. and Moldowan, J.M. 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, deallkylated and rearranged 17- and 17-hopane isomers using moleculer mechanics calculations. Organic geochemistry. Vol.16; pp. 461-475.

Koons, C. B.,1965. Jamieson, G. W. and Ciereszko, L. S. Normal alkane distributions in marine organisms; possible significance to petroleum origin. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geologists. Vol. 49; pp. 301.

Lafargue, E., Marquis, F. and Pillot, D. 1998. Rock-Eval 6 Applications in Hydrocarbon Exploration, Production, and Soil Contamination Studies. Institut Français du Petrole. Vol. 53; no: 4.

Langford, F.F. and Blanc-Valleron. 1990. Interpreting Rock-Eval Pyrolysis Data Using Graphs of Pyrozilable Hidrokarbons vs. Total Organic Carbon. AAPG Bultein. Vol.74; pp.799-804.

Leythaeuser, D. and Schwarzkoph, T. 1986. The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects. Org. Geochem. Vol.10; pp.191-197.

Leventhal, J. 1993. Metals in black shales. Organic Geochemistry, Principles and Applications, pp. 581-592.

Lo, H.B., and B.J. Cardott. 1995. Detection of natural weathering of Upper McAlester coal and Woodford Shale, Oklahoma, U.S.A.: Organic Geochemistry, Vol. 22; pp. 73-83.

Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M. And Durand, B. 1980. Moleculer parameters of maturation in the Toarcian shales, Paris basin, France-1 change in configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes. Geochim. Et Cosmochim. Acta. Vol. 44; pp. 1709-1721.

McKirdy, D. M., Aldridge, A. K. and Ypma, P. J. M. 1983. A geochemical comparison of some crude oils from preOrdovician carbonate rocks. Proceedings of the International Meeting on Organic Geochemistry. Vol.10, pp. 99–107.

Mello, M. R., Telnaes, N. Gaglianone, P. C., Chicarelli, M. I., Brassell, S. C. and Maxwell, J. R. 1988. Organic Geochemical Characterizatin of Depositional Paleoenvironments of Source Rocks and Oils in Brazilian Marginal Basins. In, Advances in Organic Geochemistry 1987 (L. Mattavelli ve L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, pp. 31-45.

Meriç. E. ve Şengüler, İ. 1986. Göynük (Bolu, KB Anadolu) çevresinde Üst Kretase-Paleosen stratigrafisi üzerine yeni görüşler. Jeoloji Müh., 29, 61-64.

Merrill, R. K. 1991. Preface, in R. K. Merrill, ed., Source and Migration Processes and Evaluation Techniques: AAPG Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology, pp. xiii-xvii.

Meyers, P.A. 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and palaeoclimatic processes. Org Geochem. Vol.27: pp. 213–50.

Moldowan, J.M., Seifert, W.K. and Gallegos, E.J. 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. Bulletin of the American Assocation of Petroleum Geologists. Vol.69; pp. 1255-1268.

Okay, A.I., and Tüysüz, O. 1999. Tethyan sutures ofnorthern Turkey. In ‘’The Mediterranean Basins: Tertiary extension within the Alpin orogen’’, Geology Society, London, Special Publication. Vol.156; pp. 475-515.

Orkan, N. 1972. Osmaneli-Ciciler (Bilecik ili) alanının jeoloji incelemesi. Tatbiki jeoloji kürsüsü arşivi (yayımlanmamış).

Palacas, J.G., Anders, D.E., King, J.D. 1984. South Florida Basin - a prime example of carbonate source rocks of petroleum.In: Palacas, J.G. (Ed.), Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. Am. Assoc. Pet. Geol. Stud. Geol. Vol.18; pp.71-96.

Pearson, A. and Eglinton, T. 2000. The origin of n-alkanes in Santa Monica Basin surface sediment: a model based on compoundspecific D14C and d13C data. Organic Geochemistry. Vol. 31; pp. 1103–1116.

Peters, K.E. 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis, The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. Vol.70; pp. 318-329.

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

Peters, K. E. and Cassa, M.R. 1994. Applied Source Geochemistry. In: Magoon, L.B. and Dow, W.G. (Eds), The Petroleum System-from Source to Trap. American Assosiation of Petroleum Geologists Bulletin. Vol.70; pp. 329.

Peters, K. E., Cunningham, A. E., Walters, C. C., Jiang, J. and Fan, Z. 1996. Petroleum systems in the Jiangling–Dangyang area, Jianghan basin, China. Org. Geochem. Vol 24; pp.1035–1060.

Peters, K. E., Fraser, T. H., Amris, W., Rustanto, B. and Hermanto, E. 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull. Vol.83; pp. 1927–1942.

Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. 2005. The Biomarker Guide volume 2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History. Cambridge, Cambridge University Press, 2nd ed., pp. 475-1155.

Picha, F.J. 1996. Exploring for hydrocarbons under thrust belt frontier in the Carpathians and elsewhere, AAPG bull. Vol. 80; pp. 1547-1564.

Pütün, İ. 1998. Chemistry and geochemitry of Turkish oil shale kerogens. Fuel. Vol.67; pp. 1106-1110.

Raiswell, R. and Berner, R.A. 1987. Organic carbon losses during burial and thermal maturation of normal marine shales. Geology. Vol.15; pp. 853-56.

Riboulleau, A., Schnyder, J., Riquier, L., Lefebvre, V., Baudin, F. and Deconinck, J.F. 2007. Environmental change during the Early Cretaceous in the Purbeck-type Durlston Bay section (Dorset, Southern England): a biomarker approach. Org. Geochem. Vol.38; pp. 1804–182.

Saner, S. 1977. Geyve-Osmaneli-Gölpazarı-Taraklı alanının jeolojisi, eski çökelme ortamları ve çökelmenin evrimi. Doktora tezi, İst. Ünv. Fen Fak. Tatbiki Jeoloji Kürsüsü Arşivi.

Saner, S. 1978. Orta Sakarya'daki Üst Kretase-Paleosen-Eosen çökelme ilişkileri ve Anadolu'da petrol aramalarındaki önemi. Türkiye 4. Petrol Kongresi, 95-115.

Saner, S., 1980. Mudurnu-Göynük havzasının Jura ve sonrası çökelim nitelikleriyle paleocoğrafya yorumlanması. Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni. Cilt:23; s. 39-52.

Sarı, A., 1985. Himmetoğlu yöresinin ekonomik jeolojisi. Yüksek lisans tezi. Ankara Üniv. Fen Fak. Arşivi.

Sarı, A. ve Sonel, N, 2000. Gölsel bitümlü kayaçların organik jeokimyasal özellikleri ve ekonomik kullanım olanakları. Yerbilimleri/Geosound Dergisi. No 37, S 55-73.

Sarı, A. and Aliyev, S.A. 2005. Source rock evaluation of the lacustrine oil shale bearing deposits: Göynük/Bolu, Turkey. Energy Sources, Vol.27; pp. 279-298.

Sarı, A. ve Koralay, D. B. 2007. Ağsaklar yöresindeki (Göynük/Bolu) bitümlü kayaçların organik jeokimyasal incelemesi. S.Ü. Müh.-Mim. Fak. Derg., c.22, s. 1-2.

Sarı, A. and Geze,Y., 2008. Organic Geochemical Evaluations of Bituminous Rock and Coals in Miocene Himmetoglu Basin (Bolu, Turkey). Petroleum Science and Technology. Vol. 26 (6); pp. 649-664 (SCI).

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.

Seifert, W.K., and Moldowan, J.M. 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. Physics and Chemistry of the earth. Vol.12, pp. 229-237.

Seifert, W.K., and Moldowan, J.M. 1981. Paleoreconstruction by biological markers. Geochimica et Cosmochimica Acta. Vol.45; pp. 783–794.

Sinninghe Damsté, J.S., Hayes, J.M., Kenig, F., Koopsman, M.P., Koster, J., Schouten and S. 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. Geochim. Cosmochim. Acta. Vol.59; pp. 1895-1900.

Sofer, Z. 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils: Application to source depositional environments and petroleum alteration. AAPG Bulletin. Vol. 68.

Sonel, N., Sarı, A. ve Tozlu, E. 1987. Himmetoğlu-Göynük-Bolu yöresinin jeolojisi ve linyit oluşukları Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi., 2.

Smith, B.N. and Epstein, S. 1971. Two categories of 13C/12C ratios for higher plants. Plant Physiol. Vol. 47(3); pp. 380-384.

Stout, S.A., Uhler, A.D., McCharty, K.J. and Embso- Mattingly, S. 2002. Chemical fingerprinting of hydrocarbons in: Murphy, B.L., Morrison, R (Eds.), Introduction to Environmental forensics. Academic Press, Boston, pp. 137-260.

Şener, M. ve 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. Türkiye Jeoloji Bülteni, v. 36(2), s.45-54.

Şener, M. and Gündoğdu, M.N. 1998. Geochemical and petrographic investigation of Himmetoğlu oil shale field, Göynük, Turkey, Fuel Vol.75; pp.1313-1322.

Sengör, A.M.C. and Yılmaz, Y. 1981. Tethyan evolution of Turkey: A plate tectonic approach. Tectonophysics. Vol. 75; pp. 181-241.

Taka, M. ve Şener, M., 1988, Himmetoğlu (Göynük - Bolu) sahasının bitümlü şeyl olanakları ve sondajları. MTA Raporu, rapor no: 8533.

Ten Haven, H. L., de Leeuw, J. W., and Schenck, P. A., 1985. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy): I. Hydrocarbon biological markers for a hypersaline environment. Geochim. Cosmochim. Ada, 49: 2181—2191.

Tissot, B.P. and Welte, D.H., 1978. Petroleum Formation and Occurence, Springer Verlag. Berlin. 538.

Tissot, B.P. and Welte, D.H. 1984. Petroleum Formation and Occurence, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York Tokyo.

Tissot, B.P., Pelet, R. and Ungerer, P.H. 1987. Thermal history of sedimentary basins, maturation indices, and kinetics of oil and gas generation. American Association of Petroleum Geologists Bulletin. Vol.71; pp. 1445–1466.

Tourtelot, H.A. 1979. Black Shale –Its Deposition and Diagenesis1. Clays and Clay Minerals, Colarado. Vol.27; pp. 313-321.

Tuna, E. 1974. Çatak-Soğukçam (Bolu-ili) alanının jeoloji incelemesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi.

Turgut, A. ve Dümenci, S. 1980. Bolu-Göynük linyit havzasına ait jeolojik rapor: MTA Raporu No: 6885.

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. TJK Bülteni 19/2, s. 159-179.

Ünalan, G., Yüksel, V., Tekeli, T., Gönenç, O., Seyirt, Z. ve Hüseyin, S., 1976. Haymana-Polatlı yöresinin (GB Ankara) Üst Kretase-Alt Tersiyer stratigrafisi ve paleocoğrafik evrimi. TJK Bülteni, 19, 159-176.

Wang, X-C., Chen. R.F. and Berry, A. 2003. Sources and preservation of organic matter in Plum Island salt marsh sediments (MA, USA): long-chain n-alkanes and stable carbon isotope compositions. Estuar Coast Shelf. Vol.58; pp.917-928.

Waples, D.W. 1980. Time and temperature in petroleum formation: application of Lopatin's method to petroleum exploration, Bull. Am. Assoc. Pet Geol. Vol.64; pp. 916-926.

Waples, D.W. 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration: International Human Resources Development Corporation, Boston.

Waples, D.W. and Machihara, T. 1991. Biomarkers for Geologists-A pratical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. AAPG, Methods in Exploration Series, No:9.

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, vol. 8. Pergamon, Oxford, pp. 305– 333.

Van Krevelen, D.W. 1984. Organic geochemistry old and new. Org. Geochem. Vol.6; pp. 1-10.

Volkman, J.K., Barrett, S.M., Blackburn, S.I., Mansour, M.P., Sikes, E.L., and Gelin F. 1998. Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. Org. Geochem. Vol.29; pp. 1163-1179.

Yılmaz, Y. 1977. Söğüt-Bilecik dolayındaki ‘Eski Temel karmaşığı’nın petrojenik evrimi, Doçentlik Tezi. İstanbul Üniversitesi Yerbilimleri Fen Fakültesi, Tatbiki Jeolojisi Kürsüsü.

Zumberge, J.E. 1987. Prediction of Source Rock Characteristics Based on Terpane Biomarkers in Crude Oils: A Multivariate Statistical Approach. Vol.51; pp. 1625- 1637.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ekin ÖZAKAR

Doğum Yeri : ESKİŞEHİR

Doğum Tarihi: 16.05.1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Nermin Mehmet Çekiç Anadolu Lisesi (2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Jeoloji Mühendisliği Bölümü (2010)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
(Eylül 2010-Kasım 2012)

Çalıştığı Kurumlar

06/2009-08/2009 TPAO Arama Daire Başkanlığı (Stajer)

08/2011-09/2012 Kardeş Sondajcılık Etüd Taahhüt Ticaret Ltd. Şti.

Projeler ve Seminerler

Özakar, Ö., Sarı, A., Koç, Ş. 2012. Organik maddece zengin kayaçların (Kürnüç-Göynük/Bolu) organik karbon miktarının petrol türüm potansiyeline etkisinin incelenmesi. Uluslar arası katılımlı V. Jeokimya Sempozyumu, 23-25 Mayıs 2012, Denizli, Türkiye (poster sunumu).