

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**





**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DENİZEL KAYNAK KAYALARIN N-ALKAN VE BİYOMARKER  
KARAKTERİSTİKLERİ: SEÇİLMİŞ KAYNAK KAYALAR ÜZERİNDE UYGULANMASI**

**Petrol Müh. Edgar David MOLINA COTE**

**ORCID : 0000 - 0001 - 7528 - 8262**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
“YÜKSEK LİSANS (JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ)”  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 / 08 /2020**

**Tezin Savunma Tarihi : 28 /09 /2020**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY**  
**ORCID : 0000 -0002 -9600 -1870**

**Trabzon 2020**

## ÖNSÖZ

Bu proje yıllarca süren sıkı çalışmanın ve özverinin ürünü olmuştur. Venezuela'dan ayrılmaya karar verdiğimde, beni bekleyen büyük mücadeleyi asla hayal etmemiştim. Engellere rağmen hayatta her şey mümkündür. Sevgileri ve ölçülemez nezaketleriyle birlikte ilerlemeyi başardığım Tanrı'ya ve Meryem Ana'ya özel teşekkürler. Her başarı ve her neşe, şefkatinizin sonucudur. Düştüğümde hatalarımdan ders aldım.

Türkiye Cumhuriyetine, YTB Burs programı vasıtasıyla mesleki gelişimime katkı sağladığı için teşekkür ediyorum. Karadeniz Teknik Üniversitesi'ne, özellikle Jeoloji Mühendisliği Bölümü akademik personeline, tesislerinde akademik için teşekkürler.

Danışmanınız Prof. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY'a sabrı ve desteği için teşekkür ederim. Bu araştırma, adanmışlığınız olmasaydı mümkün olamazdı. Ayrıca katkılarından dolayı hocalarım Fatma HOŞ ÇEBİ ve Gülten YAYLALI ABANUZ'a teşekkür ederim.

Bu çalışma TÜBİTAK “114Y631” numaralı ve “Denizel, Gölsel ve Karasal Organik Maddelerin Biyomarker ve C İzotop karakteristiklerinin İstatistiksel Değerlendirilmesi Petrol aramalarına uygunlanması” isimli projeden elde edilen veriler kullanılarak gerçekleştirilmiş olup, teşekkür ederim.

Hayatımdaki en önemli iki kişi azim, sevgi ve mücadele örneklerim. Hayatımın başlangıcından beri içime değerler ve ilkeler aşıladılar. Mama Alba ve Papa Edgar, sizi tüm kalbimle seviyorum. Kardeşim Mariana'ya her şey için teşekkürler, mesafeye rağmen bağımız ve sevgimiz bozulmadan kalıyor. İkincisi, Isabel; prensesim ve sırdaşım... Sana en çok ihtiyacım olduğunda benimleydin. Teşekkürler çünkü sensiz bu macera çok daha zor olurdu, seni seviyorum.

Tüm aileme teşekkür ederim. Aynı şekilde bana bu yolda verdiği yeni aile için Tanrı'ya şükürler olsun. Enrica ve Olf benim için yaptıklarına şükretmenin bir yolu yok. Peder Max, Madre Nazareth ve tüm Santa Maria .

Bu yıllarda yaşanan her an tek kelimeyle benzersizdi, her fırsat, her deneyim, her saniye. Hayatım boyunca değer vereceğim bir anı olacak, bunun için genel olarak bana dolaylı veya doğrudan eşlik eden herkese teşekkür ediyorum. Hepinize teşekkür ederim!

Edgar David MOLINA COTE  
Eylül, 2020

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “DENİZEL KAYNAK KAYALARIN N-ALKAN VE BİYOMARKER KARAKTERİSTİKLERİ: SEÇİLMİŞ KAYNAK KAYALAR ÜZERİNDE UYGULANMASI” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/arazileri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklarda aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 28.09.2020



Edgar David MOLINA COTE



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>II</b>
<b>TEZ ETİK BEYANNAMESİ</b> .....	<b>IV</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>V</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>XI</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	<b>XIX</b>
<b>SEMBOLLER DİZİNİ</b> .....	<b>XXI</b>
<b>1. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>1</b>
1.1. Giriş .....	1
1.2. AMAÇ .....	3
1.3. COĞRAFİK KONUM .....	4
1.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
1.4.1. Çağlayan Formasyonu .....	5
1.4.2. Dereköy Formasyonu .....	6
1.4.3. Ziyarettepe Formasyonu .....	6
1.4.4. Karababa Formasyonu.....	7
1.4.5. Karaboğaz Formasyonu .....	8
1.4.6. Dadaş Formasyonu .....	9
<b>2. YAPILAN ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>11</b>
2.1. MATERYAL VE YÖNTEM .....	11
2.2. VERİ İŞLEME TEKNİĞİ VE ENSTRÜMANLAR .....	13
<b>3. BULGULAR</b> .....	<b>14</b>
3.1. BÖLGESEL JEOLJİ .....	14
3.1.1. Çağlayan Formasyonu .....	14
3.1.2. Dereköy Formasyonu .....	21

3.1.3.	Ziyarattepe Formation .....	26
3.1.4.	Karababa Formasyonu .....	30
3.1.5.	Karaboğaz Formasyonu .....	34
3.1.6.	Dadaş Formasyonu .....	36
3.2.	ORGANİK JEOKİMYA .....	39
3.2.1	Toplam Organik Karbon (TOK) ve Piroiliz (Rock-Eval) Analizleri.....	40
3.2.1.1.	Piroiliz (Rock-Eval) Analizleri.....	40
3.2.1.2.	Toplam Organik Karbon (TOK).....	42
3.2.1.3.	Organik Madde Miktarı .....	43
3.2.1.4.	Organik Madde Tipi .....	45
3.2.1.5.	Organik Madde Olgunluğu.....	48
3.2.1.6.	Hidrokarbon Potansiyeli .....	49
3.2.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	50
3.2.2.1.	Gaz Kromatografi Analizleri (GC).....	50
3.2.2.1.1.	n-alkanlar dağılımları. ....	50
3.2.2.1.2.	Pristan/Fitan (Pr/Ph) Oranı. ....	51
3.2.2.1.3.	Izopirenoit / n-alkan Oranları. ....	53
3.2.2.1.4.	CPI İndeksi. ....	53
3.2.2.1.5.	TAR İndeksi. ....	54
3.2.2.2.	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi. ....	54
3.2.2.3.	Biyomarkerler .....	55
3.2.2.3.1.	Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Biyomarkerler parametreler tarafından belirleme.....	59
3.2.2.3.2.	Organik Madde Olgunluğu Biyomarker parametreler tarafından belirleme. ....	66
3.2.3.	Çağlayan Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri.....	72
3.2.3.1.	Piroiliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.....	72
3.2.3.1.1.	Organik Madde Miktarı .....	72
3.2.3.1.2.	Organik Madde Tipi .....	72
3.2.3.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	76
3.2.3.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	77
3.2.3.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	78
3.2.3.2.1.	Gaz Kromatografi Analizleri (GC).....	78

3.2.3.2.2.	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi .....	80
3.2.4.	Dereköy Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri .....	92
3.2.4.1.	Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.....	92
3.2.4.1.1.	Organik Madde Miktarı .....	93
3.2.4.1.2.	Organik Madde Tipi .....	94
3.2.4.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	95
3.2.4.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	96
3.2.4.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	97
3.2.4.2.1.	Gaz Kromatografi Analizleri (GC).....	97
3.2.4.2.2.	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi .....	99
3.2.5.	Ziyarettepe Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri.....	110
3.2.5.1.	Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.....	110
3.2.5.1.1.	Organik Madde Miktarı .....	110
3.2.5.1.2.	Organik Madde Tipi .....	111
3.2.5.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	113
3.2.5.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	113
3.2.5.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	114
3.2.5.2.1.	Gaz Kromatografi Analizleri (GC).....	114
3.2.5.2.2.	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi .....	117
3.2.6.	Karababa Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri.....	129
3.2.6.1.	Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.....	129
3.2.6.1.1.	Organik Madde Miktarı .....	129
3.2.6.1.2.	Organik Madde Tipi .....	130
3.2.6.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	132
3.2.6.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	132
3.2.6.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	132
3.2.6.2.1.	Gaz Kromatografi Analizleri (GC).....	133
3.2.6.2.2.	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi .....	136
3.2.7.	Karaboğaz Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri.....	148
3.2.7.1.	Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.....	148
3.2.7.1.1.	Organik Madde Miktarı .....	149
3.2.7.1.2.	Organik Madde Tipi .....	149
3.2.7.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	151

3.2.7.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	151
3.2.7.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	152
3.2.7.2.1.	Gaz Kromatografi Analizleri (GC).....	152
3.2.7.2.2.	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	155
3.2.8	Dadaş Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri.....	167
3.2.8.1.	Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.....	167
3.2.8.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	167
3.2.8.1.2.	Organik Madde Tipi.....	167
3.2.8.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	168
3.2.8.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	170
3.2.8.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	171
3.2.8.2.1.	Gaz Kromatografi Analizleri (GC).....	171
3.2.8.2.2.	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	174
<b>4.</b>	<b>İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>185</b>
4.1.	GİRİŞ.....	186
4.2.	N-ALKANLAR.....	186
4.3.	TERPANLAR.....	187
4.4.	STERANLAR.....	188
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR.....</b>	<b>190</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>194</b>

## ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans

ÖZET

Denizel Kaynak Kayaların n-Alkan ve Biyomarker Karakteristikleri: Seçilmiş kaynak kayalar üzerinde uygulanması.

Edgar David MOLINA COTE

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı  
Danışman: Prof. Dr. Reyhan KARA GÜLBAY  
2020, 198 Sayfa

Denizel ortamda çökeldiği bilinen Çağlayan, Dereköy, Ziyarettepe, Karababa, Karaboğaz ve Dadaş formasyonlarının kaynak kaya karakteristikleri, n-alkan ve biyomarker verilerinin istatistiksel davranışlarını belirlemek amacıyla Piroliz/TOK, GC ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen n-alkan, steran-terpan bileşenlerine cluster analizi uygulanmıştır. TOK içeriğine göre Dereköy Formasyonu çok iyi (mükemmel), Ziyarettepe, Dadaş, Karababa ve Karaboğaz formasyonları iyi ve Çağlayan Formasyonu orta-iyi kaynak kaya özelliğine sahiptir. Dereköy, Karababa ve Karaboğaz formasyonları baskın olarak Tip II kerojen içerirken, Çağlayan, Ziyarettepe ve Dadaş formasyonları Tip II-III kerojen içermektedirler. Karababa ve Karaboğaz formasyonları anoksik bir ortamda çökelmişken, Ziyarettepe formasyonu suboksik-oksik, Dadaş ve Dereköy formasyonları ise suboksik bir ortamda çökelmişlerdir. Piroliz, GC ve biyomarker verilerine göre Dereköy Formasyonu olgunlaşmamış, Çağlayan ve Karaboğaz formasyonları erken olgun ve Ziyarettepe, Karababa ve Dadaş formasyonları olgun özellik taşımaktadır. Elde edilen verilere göre Çağlayan, Dadaş ve Ziyarettepe formasyonları aktif kaynak kayalar olup. Karababa ve Karaboğaz formasyonları aktif kaynak kayalar olup petrol türetmiş ve halen önemli oranda petrol türüm potansiyeli taşımaktadırlar. Dereköy formasyonu ise olgunlaşmamış özellikte olduğu için henüz hidrokarbon türetmemiş olup, uygun koşullarda yeterli olgunluğa eriştiğinde yüksek miktarda petrol türetebilecek potansiyel kaynak kayalardır. Cluster analizi sonucunda orta karbon numaralı n-alkanlar ile yüksek karbon numaralı n-alkanlar belirgin bir şekilde ayrılmışlardır. Terpanların cluster analizi sonucunda ise trisiklik terpanlar aynı grupta yer almış ve benzer faktörden etkilendikleri belirlenmiştir. Steran bileşenleri ise cluster analizi sonucunda diasteranlar ve steranlar olarak ayrı gruplara ayrılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kaynak kaya, denizel çökel ortamı, biyomarker, n-alkan, TOK, piroliz, istatistik.

Master Thesis

SUMMARY

Characterization of Marine Source Rocks by n-Alkanes and biomarkers:  
Interpretation of selected samples.

Edgar David MOLINA COTE

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Geological Engineering Graduate Program  
Supervisor: Assoc. Prof. Reyhan KARA GÜLBAY  
2020, 198 Pages

To characterize the marine sources rock of the Çağlayan, Dereköy, Ziyarettepe, Karababa, Karaboğaz, and Dadaş geological Fms. Pyrolysis/TOK, GC, and GC-MS analyzes were performed to determine the statistical behavior of the data for n-alkanes and biomarkers. Similarly, a sterane-Cluster analysis was applied to the terpene components. According to the results, the TOK content of the Dereköy Fm. is excellent, the Ziyarettepe, Dadaş, Karababa, and Karaboğaz Fms. are good, and the Çağlayan Fm. has a good source rock characteristics. With respect to the type of organic matter, the Dereköy, Karababa and Karaboğaz Fms. are mainly Type II kerogen, the Çağlayan, Ziyarettepe and Dadaş Fms. contain Type II-III kerogen. By transitivity, the Karababa, and Karaboğaz Fms. were deposited in an anoxic environment, the Ziyarettepe and Çağlayan Fms. were deposited in between a sub-toxic and oxic, while the Dadaş and Dereköy Fms. were deposited in a sub-oxic. Based on pyrolysis, GC, and biomarkers results, the Dereköy Fm. is immature, the Çağlayan and Karaboğaz Fms. are early maturing, and the Ziyarettepe, Karababa, and Dadaş Fms. are mature. The data indicate that the Çağlayan, Dadaş, and Ziyarettepe Fms. are active source rocks and are derived from oil/gas and still have potentiality. The Karababa and Karabogaz Fms. are active source rocks, produced oil and still have potentiality. Since the Dereköy Fm. is immature, it has not yet generated hydrocarbons and, its potential source rocks could generate oil when it reaches the right conditions. As a result of the cluster analysis; the n-alkanes with a medium and high carbon number were clearly separated. The Tricyclic Terpenes were in the same group and are affected by similar factors. Homohopanes were included in two groups as 22S and 22R. Finally, the steranes components were divided into diasteranes and steranes.

**Key Words:** Biomarkers, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Pyrolysis, Rock-Eval 6, Cluster analysis, Marine Formation, Geo-chemistry, Turkey, Geology.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1. Jeoloji formasyonlari kaynak kayalar lokasyon haritasi. ....	5
Şekil 2. Sinop bölgesindeki çalışma alanının coğrafi konumu. Ayrıca Yeşilçam ve Dranaz kesitlerinin yerleride görülmektedir (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	15
Şekil 3. Sinop-Boyabat Havzası'na ait stratigrafik kesit (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	16
Şekil 4. Çağlayan Formasyonu'nun Dranaz Bölgesinden alınan stratigrafik kesit (x: 4607772,62; y: 655999.51; Z <sub>taban</sub> : 1014m). (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	17
Şekil 5. Kumtaşı ardalımalı siyah kumlar içeren Çağlayan Formasyonu'nun Dranaz kesitindeki görünümü. (X: 4607772.62; y: 655999.51; zBase: 1014 m). (a), (c): Güney; (b), (f): Güneybatı; (d): Batı ve (e): Kuzey tarafı), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	18
Şekil 6. Çağlayan Formasyonu'nun Yeşilçam Bölgesi'nden elde edilen stratigrafik kesit (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	19
Şekil 7. Yeşilçam'ın güneyinde bölünmüş yoldaki Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyllerin görünüşü. (a) Kuzeybatı; (b), (c), (d) Doğu; (d), (f), (g), (h), (ı) Güneydoğu. (X: 4612277; y: 649919; ztaban: 1255 m), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	20
Şekil 8. Antalya bölgesindeki çalışma alanının coğrafi konumu ve örneklerin konumu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	22
Şekil 9. Çataltepe napındaki Dereköy-I ve Dereköy-II mostralarından elde edilen Dereköy Formasyonunun stratigrafik sütunu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	23
Şekil 10. Dereköy Formasyonundan stratigrafik kesitler (a) DK-4'ten DK-8'e kadar örnekler (x: 4073118, y: 261932, z: 1268m) ve (b) Dereköy-I'den örnekler (x: 4072915, y: 261479 , z: 1268m), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	24
Şekil 11. Dereköy Formasyonunun bitümlü şeyllerinin örnek ve dikme kesit yerlerinin görünüşü; (a) DK 4-8 (x: 4073118, y: 261932, z: 1377 m); (b), (c), (d) Dereköy-I (x: 4072915; y: 261479; z: 1268 m); (e),(f) Dereköy-II (x: 4072656; y: 261668; z: 1248 m); (g),(h) DB-I; (ı) DB 22-33 (x: 4071187; y: 261648; z: 1288 m); (i) BAK 1-5 (x: 4070225; y: 261891; z: 1213 m). ....	25
Şekil 12. Adana ilçesindeki çalışma alanının coğrafi konumu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	26
Şekil 13. Ziyarettepe Formasyonu'nun çalışma alanının stratigrafik sütunu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	27
Şekil 14. Ziyarettepe Formasyonunun stratigrafik kesiti (x: 41993765; y: 752019; z: 650m), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). ....	28

Şekil 15. Ziyarettepe Formasyonu'nun yoldaki güneybatı görünümü. (X: 41993765; Y: 752019; Z: 752019 m), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). .....	29
Şekil 16. Karababa Formasyonu çalışma alanının coğrafi konumu ve Yananköy-I'in konum alanı (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). .....	31
Şekil 17. Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu bölgesinin stratigrafik kesit (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). .....	32
Şekil 18. Karababa Formasyonunun stratigrafik kesiti (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). .....	33
Şekil 19. Karaboğaz Formasyonu'nun çalışma alanının ve Çalgan-I kuyusunun yer coğrafi konumu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). .....	34
Şekil 20. Karaboğaz Formasyonunun stratigrafik kesiti (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). .....	35
Şekil 21. Dadaş Formasyonu çalışma alanının ve Abdülaziz-I kuyusunun coğrafi konumu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). .....	37
Şekil 22. Türkiye'nin Güneydoğu Bölgesinin stratigrafik kesiti (Kara - Gülbay ve diğ. 2018). .....	38
Şekil 23. Dadaş Formasyonunun stratigrafik kesiti (Kara-Gülbay ve diğ. 2018). .....	39
Şekil 24. Analiz edilen kayaların toplam organik maddesinin farklı kısımlarını, karşılık gelen parametreleri ve kayıtlarını gösteren Rock-Eval VI genel şeması (Lafargue, Marquis, & Pillot, 1998). .....	41
Şekil 25. Tortu örneğinde organik karbon dağılımının modeli (Merril ve diğ. 1991). .....	44
Şekil 26. Krevelen Diyagramı; hidrojen / karbon atom oranlarının (H/C) ve karbon oksijen oranlarının (O/C) gösterimi. Kerojen tiplerini yorumlamak için kullanılır (Aderoju, 2016). .....	47
Şekil 27. Hidrojen İndeksi ve Tmax kerojen tipi belirleme diyagramı (Mukhopadhyay, Wade, ve Kruge, 1995) .....	47
Şekil 28. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) analiz düzeni (Mc Carthy ve diğ., 2011). .....	55
Şekil 29. C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> Steranler vs. yaş diyagramı (Peters ve diğ. 2005). .....	60
Şekil 30. Hidrokarbon-Üretim Penceresi (Mc Carthy ve diğ., 2011). .....	66
Şekil 31. Biyomarker olgunluk parametreleri ile hidrokarbon türetim aralıkları arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram (Peters ve diğ., 2005) .....	68
Şekil 32. Çağlayan Formasyonu ait şeyllerin Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı). .....	73
Şekil 33. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin H <sub>I</sub> -O <sub>I</sub> sınıflandırma grafiği. ....	75
Şekil 34. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin H <sub>I</sub> - Tmax kerojen. ....	75
Şekil 35. S2-TOK kerojen sınıflama diyagramında Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin dağılımı. ....	75
Şekil 36. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S2 grafiği. ....	77
Şekil 37. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinden (BD-15, BD-21, BD-39, and BY-28) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları. ....	79



Şekil 38. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yuzdedağılım grafiğıç .....	79
Şekil 39. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Pr/nC <sub>17</sub> - Ph/nC <sub>18</sub> digramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015). .....	81
Şekil 40. Çağlayan Dereköyün Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları. ....	82
Şekil 41. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>28</sub> / C <sub>29</sub> steran yaş diyagramındaki yeri. ....	84
Şekil 42. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>28</sub> / C <sub>29</sub> steran yaş diyagramındaki yeri. ....	84
Şekil 43. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> (A oranı) - C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> (B oranı) diyagramı. ....	85
Şekil 44. Çağlaya Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>31</sub> / C <sub>30</sub> Hopan vs C <sub>26</sub> / C <sub>25</sub> Triciclik Terpan temsili. ....	86
Şekil 45. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>35</sub> S/C <sub>34</sub> S Hopan - C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Trisiklik Terpan temsili. ....	86
Şekil 46. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin homohopan dağılımı (C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> ). ..	87
Şekil 47. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları. ....	88
Şekil 48. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> , C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı. ....	89
Şekil 49. Çağlayan'ın Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS). ....	89
Şekil 50. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları. ....	90
Şekil 51. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013). ....	92
Şekil 52. Dereköy Formasyonu ait şeyllerin Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiğı (n: örnek sayısı). ....	93
Şekil 53. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-Oİ sınıflandırma grafiğı. ....	95
Şekil 55. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-T <sub>max</sub> kerojen. ....	95
Şekil 54. S2-TOK kerojen sınıflama diyagramında Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin dağılımı. ....	95
Şekil 56. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S2 grafiğı. ....	96
Şekil 57. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinden (DK-2, BD-11, DB-29, and BAK-5) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları. ....	97
Şekil 58. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yuzdedağılım grafiğı. ....	98

Şekil 59. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Pr/nC17 - Ph/nC18 digramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015). .....	99
Şekil 60. Dereköyün Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları. ....	100
Şekil 61. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C27-C28-C29 steran (a) ve C27-C28-C29 diasteran (b) üçgen diyagramları. ....	102
Şekil 62. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C28 / C29 steran yaş diyagramındaki yeri. ....	103
Şekil 63. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C22/C21 (A oranı)- C24/C23 (B oranı) diyagramı. ....	104
Şekil 64. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin homohopan dağılımı (C31-C35). ....	104
Şekil 65. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C31 / C30 Hopan vs C26 / C25 Triciclik Terpan temsili. ....	105
Şekil 66. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>35</sub> S/C <sub>34</sub> S Hopan - C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Trisiklik Terpan temsili. ....	105
Şekil 67. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları. ....	106
Şekil 68. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C27- C28-C29, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı. ....	107
Şekil 69. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS). ....	108
Şekil 70. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları. ....	108
Şekil 71. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013). ....	109
Şekil 72. Ziyarettepe Formasyonu ait şeyllerin Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı). ....	111
Şekil 73. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-Oİ sınıflandırma grafiği. ..	112
Şekil 74. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-Tmax kerojen. sınıflandırma grafiği .....	112
Şekil 75. S2-TOK kerojen sınıflama diyagramında Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin dağılımı. ....	113
Şekil 76. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S2 grafiği. ....	114
Şekil 77. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinden (BA-4, BA-10, BA-14, and BA-17) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları. ....	115
Şekil 78. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yuzde dağılım grafiği. ....	116
Şekil 79. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Pr/nC17 - Ph/nC18 digramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015). ....	117

Şekil 80. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları.....	118
Şekil 81. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C27-C28-C29 steran (a) ve C27-C28-C29 diasteran (b) üçgen diyagramları. ....	120
Şekil 82. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C28 / C29 steran yaş diyagramındaki yeri.....	121
Şekil 83. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C22/C21 (A oranı)- C24/C23 (B oranı) diyagramı. ....	122
Şekil 84. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>31</sub> / C <sub>30</sub> Hopan vs C <sub>26</sub> / C <sub>25</sub> Triciclik Terpan temsili.....	122
Şekil 85. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin homohopan dağılımı (C31-C35). ....	123
Şekil 86. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları. ....	124
Şekil 87. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C27-C28-C29, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı. ....	125
Şekil 88. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS). ....	126
Şekil 89. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları.....	126
Şekil 90. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013). ....	127
Şekil 91. Karababa Formasyonu ait kireçtaşları Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı). ....	130
Şekil 94. S2-TOK kerojen sınıflama diyagramında Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin dağılımı. ....	131
Şekil 92. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Hİ-Tmax kerojen sınıflandırma grafiği. ....	131
Şekil 93. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Hİ-Oİ kerojen sınıflandırma grafiği. ....	131
Şekil 95. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S2 grafiği. ....	133
Şekil 96. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinden (YK-1/2274, YK-1/2294, YK-1/2308, and YK-1/2314) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları.....	134
Şekil 97. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yüzde dağılım grafiği. ....	134
Şekil 98. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Pr/nC17 - Ph/nC18 digramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015). ....	136
Şekil 99. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları. ....	137

Şekil 100. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C27-C28-C29 steran (a) ve C27-C28-C29 diasteran (b) üçgen diyagramları. ....	139
Şekil 101. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C28 / C29 steran yaş diyagramındaki yeri. ....	139
Şekil 102. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C22/C21 (A oranı) - C24/C23 (B oranı) diyagramı. ....	140
Şekil 103. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin homohopan dağılımı (C31-C35). ....	141
Şekil 104. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C31R/C30 Hopane - C26/C35 trisiklik terpan diyagramı (Peters ve diğ. 2005). ....	142
Şekil 105. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C <sub>35</sub> S/C <sub>34</sub> S hopan – C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> trisiklik trepan diyagramı. ....	142
Şekil 106. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları. ....	143
Şekil 107. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C27-C28-C29, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı. ....	144
Şekil 108. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS). ....	145
Şekil 109. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GCMS) kütle kromatogramları. ....	145
Şekil 110. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013). ....	146
Şekil 111. Karaboğaz Formasyonu ait kireçtaşları Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı). ....	149
Şekil 112. Dadaş Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin H <sub>I</sub> -T <sub>max</sub> kerojen sınıflandırma grafiği. ....	150
Şekil 113. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin H <sub>I</sub> -O <sub>I</sub> kerojen sınıflandırma grafiği. ....	150
Şekil 114. S <sub>2</sub> -TOK kerojen sınıflama diyagramında Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin dağılımı. ....	150
Şekil 115. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S <sub>2</sub> grafiği. ....	152
Şekil 116. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinden (Çlg-1/1290, Çlg-1/1308 ve Çlg-1/1328) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları. ....	153
Şekil 117. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yüzde dağılım grafiği. ....	154
Şekil 118. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Pr/nC <sub>17</sub> - Ph/nC <sub>18</sub> digramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015). ....	155
Şekil 119. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları. ....	156

Şekil 120. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> steran (a) ve C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> diasteran (b) üçgen diyagramları.....	158
Şekil 121. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C <sub>28</sub> / C <sub>29</sub> steran yaş diyagramındaki yeri.....	159
Şekil 122. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> (A oranı) - C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> (B oranı) diyagramı. ....	160
Şekil 123. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin homohopan dağılımı (C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> ).....	160
Şekil 124. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C <sub>31</sub> R/C <sub>30</sub> Hopane - C <sub>26</sub> /C <sub>35</sub> trisiklik terpan diyagramı (Peters ve diğ. 2005). ....	161
Şekil 125. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C <sub>35</sub> S/C <sub>34</sub> S hopan - C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> trisiklik terpan diyagramı.....	161
Şekil 126. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları.....	162
Şekil 127. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> , C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı. ....	163
Şekil 128. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS).....	164
Şekil 129. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m / z 184 ve m / z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları. ....	165
Şekil 130. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013). ....	166
Şekil 131. Dadaş Formasyonu ait şeyllerin Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı). ....	168
Şekil 132. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-Oİ kerojen sınıflandırma grafiği.....	169
Şekil 133. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-T <sub>max</sub> kerojen sınıflandırma grafiği.....	169
Şekil 134. S <sub>2</sub> -TOK kerojen sınıflama diyagramında Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin dağılımı.....	169
Şekil 135. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S <sub>2</sub> grafiği. ....	171
Şekil 136. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinden (Abz-1/2827, Abz-1/2840, Abz-1/2856 ve Abz-1/2892) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları.....	172
Şekil 137. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yuzde dağılım grafiği.....	173
Şekil 138. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Pr/nC <sub>17</sub> - Ph/nC <sub>18</sub> digramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015). ....	174
Şekil 139. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları. ....	175

Şekil 140. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> steran (a) ve C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> diasteran (b) üçgen diyagramları.....	177
Şekil 141. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>28</sub> / C <sub>29</sub> steran yaş diyagramındaki yeri. ....	178
Şekil 142. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> (A oranı) - C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> (B oranı) diyagramı. ....	178
Şekil 143. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin homohopan dağılımı (C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> ). ...	179
Şekil 144. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>35</sub> S/C <sub>34</sub> S hopan - C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> trisiklik terpan diyagramı. ....	180
Şekil 145. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları. ....	181
Şekil 146. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub> -C <sub>29</sub> , C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı. ....	182
Şekil 147. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS). ....	183
Şekil 148. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları. ....	183
Şekil 149. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013). ....	184
Şekil 150. Denizel kaynak kayalara ait n-alkan verilerinden elde edilen Dendrogram. ....	187
Şekil 151. Denizel kaynak kayalara ait terpan verilerinden elde edilen Dendrogram. ....	188
Şekil 152. Denizel kaynak kayalara ait steran verilerinden elde edilen Dendrogram. ....	189

## TABLULAR DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Tablo 1. Şeyl ve karbonatlarda TOK içeriğinin yorumlanması (Beaumont and Foster, 2000).....	44
Tablo 2. TOK içeriğine göre kaynak kaya sınıflaması (Merril, ve diğ., 1991). ....	45
Tablo 3. Hidrojen İndeksi değerlerine göre kerojen tipi ve türetilecek hidrokarbon türü sınıflaması (Jarvie ve Tobey., 1999). ....	47
Tablo 4. HI değerlerine göre hidrokarbon türüm tipi sınıflaması (Merrill ve diğ., 1991)...	47
Tablo 5. S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> , kerojen tipi ve hidrokarbon türü sınıflaması (Jarvie ve Tobey, 1999).....	48
Tablo 6. Kaynak kayalar için S <sub>2</sub> / S <sub>3</sub> değerlerine göre, hidrokarbon türü belirleme sınıflaması (Merrill ve diğ., 1991).....	48
Tablo 7. Tmax ve Ro değerlerine göre olgunluk sınıflaması (Jarvie ve Tobey., 1999). ....	48
Tablo 8. Tmax değerlerine göre olgunluk sınıflaması (Jarvie ve Tobey., 1999). ....	49
Tablo 9. Üİ değerine göre kaynak kaya olgunluk sınıflaması (Jarvie ve Tobey, 1999).....	49
Tablo 10. Potansiyel ürün parametresine göre kaynak kayanın hidrokarbon potansiyelinin sınıflaması (Merrill ve diğ. 1982). ....	49
Tablo 11. S <sub>2</sub> değerine göre kaynak kaya potansiyelinin sınıflaması (Jarvie ve Tobey, (1999).....	50
Tablo 12. Pr / Ph oranına göre petrolün kaynak kaya karakteristikleri (Peters ve diğ. 2005). ....	52
Tablo 13. Pr / Ph oranına göre kaynak kaya çökeltme ortamı (Peters ve diğ., 2005). ....	52
Tablo 14. Pr / Ph oranına göre kaynak kaya litolojisi ve çökeltme ortamları (Peters ve diğ., 2005). ....	52
Tablo 15. Pr/ nC <sub>17</sub> oranına göre kaynak kaya çökeltme ortamları (Peters ve diğ. 2005)....	53
Tablo 16. Ph/ nC <sub>18</sub> oranına göre kaynak kaya litolojisi (Peters ve diğ. 2005). ....	53
Tablo 17. CPI'ye göre petrolün kaynak kaya karakteristikleri (Peters ve diğ., 2005). ....	54
Tablo 18. m/z 217 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları .....	56
Tablo 19. m/z 191 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları .....	57
Tablo 20. m/z 178 ve 192 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları.....	57
Tablo 21. m/z 231 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları .....	58
Tablo 22. m/z 253 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları .....	58
Tablo 23. m/z 184 ve 198 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları.....	58

Tablo 24. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	74
Tablo 25. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.....	80
Tablo 26. Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker parametreleri.	83
Tablo 27. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	94
Tablo 28. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.....	99
Tablo 29. Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker parametreleri.	101
Tablo 30. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	111
Tablo 31. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.....	115
Tablo 32. Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker parametreleri. ....	119
Tablo 33. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	129
Tablo 34. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.....	135
Tablo 35. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin biyomarker parametreleri.	138
Tablo 36. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	148
Tablo 37. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.....	154
Tablo 38. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin biyomarker parametreleri. ....	157
Tablo 39. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	170
Tablo 40. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler. ....	173
Tablo 41. Dadaş Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker parametreleri....	176



## SEMBOLLER DİZİNİ.

CPI:	Carbon Preference Index (Karbon Tercih İndeksi)
EOM:	ExtracTablo Organic Matter
GC:	Gaz Kromatografi
GC-MS:	Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri
HI:	Hidrojen İndeksi
OI:	Oksijen İndeksi
Ph:	Fitan
ÜI:	Üretim İndeksi
Pr:	Pristan
PY:	Potential Yield or Hydrocarbon Source Potential
Ro:	Vitrinit Yansıması Değeri
S <sub>1</sub> :	Kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı
S <sub>2</sub> :	Kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan hidrokarbon miktarı
S <sub>3</sub> :	Kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan CO <sub>2</sub>
S <sub>4</sub> :	S <sub>2</sub> kaydedildikten sonar geri kalan organik karbon miktarı
TOK:	Toplam Organik Karbon

# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1 Giriş

Hidrokarbonların oluşum tarihi, ortalama olarak yaklaşık 200 milyon yıl önce, dünya gezegeninin büyük okyanuslar ve denizlerle kaplı olduğunda başlar (Rincón Educativo, 2020). Bu süre zarfında ve neredeyse 100 milyon boyunca, yaklaşık 299 milyon yıl önce (Permiyen jeolojik zaman döneminin başlangıcında) ve yaklaşık 180 milyon yıl önceye (Jura boyunca) denk gelen zaman aralığında Pangea'nın ayrılması başladı.

Pangea, dünya kara alanlarının çoğunu ya da tamamının oluşturduğu süper bir kıtadır. Bu tanıma göre büyük kıta; Afrika, Avrasya ve günümüz kıtalarının geçmişteki karşılıkları tarafından oluşturulmaktadır. Pangea'nın ayrılması büyük önem taşıyan jeolojik bir olaydı ve bu da dünya gezegeni düzeninde büyük değişikliklere neden oldu (Rafferty, 2020).

Pangea'nın ayrılmasıyla, yeni denizlerin ve okyanusların oluşumu başladı ve bu olayın ana sonuçlarından biri, genel kıyı uzunluğu arttıkça daha sığ su habitatının ortaya çıkmasıydı. Daha küçük kara kütleleri arasındaki kanallar açılmasıyla, ılık ve soğuk okyanus sularının karışmasıyla yeni habitatlar yaratıldı ve deniz biyoçeşitliliği arttı (Rafferty, 2020). Biyoçeşitlilikteki bu artışla birlikte denizlerden üretilen bu organik maddeler okyanusların tabanını kapladı ve milyonlarca yıl geçmesi ile birlikte deniz ve okyanusların tabanlarında biriken bu organik maddeler, doğal olarak maruz kaldıkları kimyasal, fiziksel ve biyolojik etkiler (jeolojik karbon döngüsü) nedeniyle değişikliklere uğradı. Bu şekilde, kerojen olarak adlandırılan yeni bir organik ve çözünmez malzeme ortaya çıktı. Bu yeni organik bileşim birkaç dönüşüm işleminden sonra hidrokarbonların türümüne (doğal gaz, petrol) yol açacaktır.

Hidrokarbonların karakterizasyonunu belirlemede en yaygın olarak kerojen kullanılmaktadır. Kerojenin bileşimi milyonlarca yıl maruz kaldığı fiziksel, kimyasal ve biyolojik koşullara rağmen değişmemektedir. Ayrıntılı bir kerojen çalışması yapmak için bir setin parçası olarak tüm jeolojik birimin analizini yapmak ve bu yolla diğer yönlerin yanı sıra, kaynak, üretim süreçleri, göç, olgunlaşma, biyolojik bozunma gibi yönleri

belirleyebilmek esastır. Bu hidrokarbon türeten bir birimin diyajenez, katajenez ve metajenez sürecinin tam bir analizi anlamına gelmektedir.

Bu amaçla, temel bilimleri (kimya, fizik ve biyoloji) inceleyen bilim adamları ile uygulamalı jeoloji bilimleri çalışmaları arasında detaylı, metodolojik ve kapsamlı çalışmalar gereklidir. Çok disiplinli bir ekip, hidrokarbon üretimi sırasında organik maddenin maruz kaldığı aşamaların ve süreçlerin her birini zamanında ve kapsamlı bir şekilde çalışmalıdır.

Gerekli tüm analizler ve testler yapıldıktan sonra elde edilen sonuçlar sadece hidrokarbonların ve jeolojik birimlerin tanımlanmasına ve karakterizasyonuna izin vermekle kalmaz, aynı zamanda hidrokarbon endüstrisi tarafından arama işlemi ve sondaj, işletme ve üretimin planlanması sırasında kullanılan teknik bilgileri sağlar. Böylece hidrokarbon türümünden üretimine kadar ilgili tüm süreçlerin anlaşılması sağlanır. Bununla birlikte, hidrokarbonların türümü ve üretimi arasındaki sürecin bir dizi alt işlemde oluştuğunu vurgulamak önemlidir ve bugün bile, büyük bilimsel ilerlemelere ve mevcut teknolojiye rağmen, bunları bütünüyle anlamak zordur.

Kaynak kayaların oluşum ve çökme koşullarının bilinmesi, oluşturdukları petrol ve doğal gazın bulunması için çok önemlidir. Bir kaynak kayanın hidrokarbon türetip türetmediği ve ne tür hidrokarbon türettiği, içerdiği organik madde ile ilişkilidir ve dolayısıyla organik maddenin jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi petrol ve doğal gazın bulunması ve ekonomiye kazandırılması için oldukça önemlidir.

Bu çalışmada denizel kaynak kayalar konu edilmiş ve Türkiye'de farklı lokasyonlarda yer alan 6 ayrı denizel kaynak kaya belirlenerek organik jeokimyasal özellikleri incelenmiş ve özellikle biyomarker verileri ile çökme koşulları, organik madde tipi, miktarı ve olgunluğu yorumlanmış ve hidrokarbon potansiyelleri belirlenmiştir. Ayrıca n-alkan ve biyomarker (doğun-aromatik) verileri üzerinde çok değişkenli istatistik yöntemleri kullanılarak farklı kaynak kayalar korele edilmiş ve farklılıklar ve benzerlikler ortaya çıkarılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan veriler "Denizel, Görsel ve Karasal organik maddelerin biyomarker ve C izotop karakteristiklerinin istatistiksel değerlendirilmesi: Petrol aramalarına uygulanması" isimli ve "114Y631" nolu Tübitak 1001 projesinden elde edilmiştir.

Petrol jeokimyasının "petrolün kökenine, üretimine, göçü, birikimine ve alterasyonuna odaklanmak için jeolojik ve kimyasal ilkeleri uyguladığını" vurgulamak önemlidir (Schaefer, 199, s. 494). Bu bilim, hidrokarbon üreten kayaların ve bileşenlerinin kimyasal

ve jeolojik özelliklerini göz önünde bulundurarak spesifikten genele değişen analizlere izin verdiği anlamına gelir.

Gerçekleştirilen ana analizler arasında Toplam Organik Karbon (TOK), Rock-Eval Piroliz analizi, Gaz Kromatografi analizi (GC) ve Gaz Kromatografi ve Kütle Kütle Spektrometre (GC-MS) analizleri gibi diğer teknikler listelenebilir. Öte yandan, istatistiksel analizler, asıl amacı yüksek derecede iç homojenlik ve dış heterojenliğe sahip parametreleri gruplamak olan bir teknik olan bir konglomerat veya küme analizi yapılmasına dayanmaktadır.

Bu araştırmada çalışmaya konu edilen 6 denizel kaynak kayanın çökel koşullarının nasıl olduğu, organik madde miktarları, organik madde tipi ve olgunluğunun hidrokarbon türümü için uygun olup olmadığı ve ne tür hidrokarbonlar türetebilecekleri sorularına cevap aranmıştır. Ayrıca bu 6 farklı denizel kaynak kaya, jeokimyasal olarak ortak biyomarker ve n-alkan karakteristiklerine sahip midir ve denizel ortamda çökelen kaynak kayaların organik jeokimyasal karakteristikleri nelerdir soruları irdelenmiştir. Bu sorulara verilen cevaplar ışığında bu kaynak kayalar ekonomik olarak hidrokarbon türetmiş midir ve bu bölgelerin hidrokarbon potansiyeli açısından önemi nedir sorularının cevabı ortaya konulmuştur.

## 1.2 Amaç

Denizel bir ortamda çökelmiş Çağlayan, Dereköy, Ziyarettepe, Karababa, Karaboğaz ve Dadaş Formasyonlarının organik jeokimyasal veriler kullanılarak çökel ortam koşullarının belirlenmesi, hidrokarbon türüm potansiyellerinin ortaya konulması ve özellikle denizel ortamda çökelen kaynak kayaların n-alkan ve biyomarker karakterizasyonlarının multi değişkenli istatistik yöntemlerle belirlenmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

Çalışmanın amacına ulaşmak için aşağıdaki hedefler belirlenmiş gerçekleştirilmiştir.

- Çağlayan, Dereköy, Ziyarettepe, Karababa, Karabogaz ve Dadaş Formasyonu'na ait Piroliz/TOK analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ile kaynak kaya karakteristiklerinin (organik madde miktarı, tipi ve olgunluğu, hidrokarbon potansiyeli) ortaya konulması. Ayrıca bu analiz verilerinden yararlanarak ileri analizler için örnek seçilmesi.

- Gaz Kromatografi ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre analiz sonuçlarını kullanarak kaynak kayaların çökel ortam koşullarının belirlenmesi, organik madde tiplerinin, olgunluğunun farklı parametreler kullanılarak ortaya konulması ve kaynak kayaların yaşlarının jeokimyasal verilerle yorumlanması.
- 6 ayrı denizel kaynak kayanın özellikle n-alkan, biyomarker (terpan ve steran) verileri üzerinde cluster analizinin uygulanması ve bu analiz sonucunda denizel organik maddelerde n-alkan, steran ve terpan bileşenlerinin karakteristiklerinin ortaya konulması.

### **1.3 Coğrafik Konum**

Bu çalışmaya 6 ayrı lokasyonda yer alan, denizel ortamda çökelediği bilinen kaynak kayalar konu edilmiştir. Çalışma kapsamında denizel kaynak kayaları temsilen Adıyaman İli'nin güneyinde yer alan Çalgan-1 kuyusundan Üst Kretase yaşlı Karaboğaz Formasyonu, Gaziantep İli'nin güneyinde ve Kilis'in hemen doğusunda yer alan Yananköy-1 kuyusundan Üst Kretase yaşlı Karababa Formasyonu, Diyarbakır'ın hemen kuzeybatısında yer alan Abdülaziz-1 kuyusundan Erken Siluriyen-Erken Devoniyen yaşlı Dadaş Formasyonu, Sinop havzasında yüzeyleyen Erken Kretase yaşlı Çağlayan Formasyonu Boyabat (Sinop) civarındaki mostralardan, Doğu Toroslarda yüzeyleyen Erken Karbonifer yaşlı Ziyarettepe Formasyonu ve Belen civarında mostralardan, Batı Toroslarda yüzeyleme veren Jura-Kretase yaşlı Dereköy Formasyonu Antalya ili'nin batısında Dereköy ve Büyükalan köyleri arasındaki mostralarda çalışılmıştır (Şekil 1).

### **1.4 Önceki Çalışmalar**

Türkiye'de hidrokarbonları araştırmaya yönelik, özellikle kaynak kaya özelliği taşıyan Çağlayan, Dereköy, Ziyarettepe, Karababa, Karaboğaz ve Dadaş formasyonlarını konu alan çok sayıda araştırma mevcuttur. Formasyonlara ait önceki çalışmalar sahalara gruplandırılmış ve aşağıda verilmiştir.



Şekil 1. Jeoloji formasyonları kaynak kayalar lokasyon haritası.

#### 1.4.1. Çağlayan Formasyonu

Janbu vd. (2007) Anadolu'nun kuzey merkezinde yer alan Sinop-Boyabat Havzasının oluşum ve birikim sürecini detaylı olarak çalışmışlardır. Janbu vd. (2007) Orta Pontidlerin bir retro-ark ön havzası içerisinde başarısız bir ark-ark riftinden farklı sedimantasyon evrelerinin bir jeokronolojik analizini yapmışlardır. Janbu vd. (2007), Çağlayan Formasyonunu riftin başlangıcına giriş olarak tanımlamış ve bu birimin Barremiyen-Albiyen'de çökeldiğini ortaya koymuşlardır.

Akdoğan vd., (2017) tarafından yazılan makalede, Pontid kuşağının Mesozoik sırasında Laurasia'nın güney aktif kenarını nasıl oluşturduğunu açıklamış ve araştırma Laurasian kenarının sedimantasyon sürecini ortaya koymuşlardır. Akdoğan vd. (2017) Çağlayan Formasyonu'nun (Erken Kretase), 400 km x 90 km'lik bir alanı kapladığı ve yaklaşık 2 km kalınlığa sahip olduğunu belirtmişlerdir. Sedimantasyon alanında büyük bir türbidit yelpaze kompleksi oluşmuştur. Akdoğan vd. (2017)'ye göre bu türbiditlerin kökeni Pontidler ve Ukrayna Kalkanı'ndan gelmekte ve böylece kaynak Karadeniz'in kuzeyidir. Akdoğan vd. (2017) bu bilgiye paleo-akıntı ölçümleri, U-Pb detriyal zirkon yaşları, yaşlandırılmış zirkonların REE bollukları ve kırıntılı rutil tanelerinin jeokimya verilerini değerlendirerek varmışlardır. Ayrıca Akdoğan vd. (2017) Alt Kretase'nin iki sekansa

ayrılabilirliğini belirlemiştir: Birinci sekans, Batı Karadeniz sınırı boyunca açığa çıkan bir shelf sekansı ve ikincisi Çağlayan Formasyonu adı verilen derin deniz türbidit sekansıdır.

Korkmaz vd. (2013) tarafından yayınlanan makaleye göre, Erken Kretase yaşlı Çağlayan Formasyonu, iyi kaynak kaya potansiyeline sahiptir. Ayrıca Sinop Havzası Ekinveren bölgesinde bir petrol sızıntısı yer almaktadır. Çağlayan Formasyonu kumtaşı, silttaşı arakatkıları içeren siyah renkli şeyllerden oluşmaktadır. Şeyl örnekleri ve petrol sızıntısına ait biyomarker verilerinin korelasyonu bölgedeki petrol sızıntısının Çağlayan Formasyonuna ait şeyllerden türediğini göstermiştir.

#### **1.4.2. Dereköy Formasyonu**

Kara-Gülbay vd., (2010) çalışmalarında Türkiye'nin güneybatısında Batı Toroslarda yer alan Dereköy ve Ballık formasyonlarını çalışmışlar ve bu formasyonların kayanka kaya karakteristiklerini ve çökel ortam koşullarını organik jeokimyasal yöntemlerle değerlendirmişlerdir. Formasyonların Tip I ve Tip II kerojen içerdiğini ve mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip olduklarını ortaya koymuşlardır.

Kağan vd., (2015), Antalya ilinde, özellikle Batı Toros bölgesindeki Antalya Körfezi'nin batısında yer alan Çataltepe ve Alakırçay Naplarında bulunan Ballık ve Dereköy formasyonlarının organik jeokimyasal analizlerini yapmışlardır. Kağan vd. (2015) bu çalışmada formasyonlara ait organik maddenin miktarı, tipi ve olgunluğunu ortaya koymuşlardır. Ayrıca bu bölgedeki litoloji ve fasiyeleri incelemiş ve ilgili oluşumların birikme zamanını ve koşullarını tahmin etmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre Kağan vd., (2015), Dereköy ve Ballık formasyonlarının sırasıyla % 12.25 ve % 26.10 TOK değerine sahip olduklarını ve çok iyi hidrokarbon potansiyeline sahip olduklarını belirtmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre formasyonlar Tip II kerojen içermekte ve yüksek S içeriğine sahiptirler. Tmax ve Üretim indeksi verilerine göre formasyonlar olgunlaşmamış özelliğe sahip olup petrol türümü gerçekleştirmemişlerdir.

#### **1.4.3. Ziyarettepe Formasyonu**

Kara-Gülbay vd., (2014) Türkiye'nin güneydoğusunda Belen ve Naltaş'ta (Adana İli) Ziyarettepe Formasyonunu çalışmışlar ve organik jeokimyasal analizleri kullanarak formasyonun organik madde miktarı, tipi, olgunluğu ve hidrokarbon potansiyelini ortaya koymuşlardır. Ayrıca özellikle biyomarker verilerini kullanarak çökel ortam koşullarını

yorumlamışlardır. Bu çalışmada Ziyarettepe Formasyonunun hidrokarbon türetme potansiyeline sahip olduğunu ve olgun özellik taşıdığını ve petrol penceresinde yer aldığını ortaya koymuşlardır.

Demirel (2004) çalışması, Türkiye'nin doğu ve orta Toros Bölgesinin petrol sistemini anlamak için çok önemlidir. Demirel (2004) bölgedeki kaynak kaya ve rezervuar birimlerini belirlemiştir. Bu çalışmada kaynak kayaların esasen    birimden olşutuğunu ortaya koymuştur: Üst Devoniyen kalkerleri, Alt Karbonifer (Ziyarettepe) Şeylleri ve karbonatları ve  st Permiyen alg kalkerleri ve Şeylleri. Benzer Şekilde Demirel (2004) Burdigalian-Serravillian kumtaşı ve kireçtaşlarını, Geç Torton-Messinian evaporitlerini ve Adana Havzasının Őeylerini rezervuar kayası olarak tanımlamıştır. Son olarak Demirel (2004), petrol üretimi sürecinin bugüne kadar Maastrichtiyen ve Lutesiyen, Aptian ve Bartoniyen arasında gerçekleştiğini açıklamıştır.

Atakul- zdemir (2017) çalışmasını, Adana ilinde, özellikle Feke, Saimbeyli ve Tufanbeyli alanlarında yoğunlaştırmıştır. Çalışma sahasında, Atakul- zdemir (2017)  okelme yaşına göre farklı stratigrafik dizilerden Halevikdere (Alt Silüriyen), Gürleşen (Orta -  st Silüriyen) ve Naltaş ve Belen (Alt Karbonifer)  rnekleme yapmıştır. Bu birimlerin hidrokarbon potansiyelini belirlemek için Atakul- zdemir (2017) jeokimyasal analizler yapmış ve sonuçları aralarında karşılaştırmıştır. Atakul- zdemir'in (2017) sonuçları, Halevikdere ve Gürleşen'den alınan numunelerin karasal bir kaynağa karşılık gelen Kerogen Tip III içerdiğini göstermektedir. Naltaş ve Belen bölgelerinde ait numuneler denizel ve karasal organik madde karışıma karşılık gelen Tip II ve Tip III kerojen i erirmektedir.

#### **1.4.4. Karababa Formasyonu.**

Mülayim, vd., (2016) araştırması, Türkiye'nin en önemli petrol sahalarından biri olan Çemberlitaş Petrol Sahasını (Adıyaman İli) kapsamaktadır. Mülayim ve diğ. (2016) Çemberlitaş sahasındaki petrolerin, Mardin Grubu içerisinde yer alan  st Kretase yaşlı Derdere ve Karababa formasyonları tarafından türediğini belirtmiştir. Araştırmada Mülayim ve diğ. (2016), bölgede daha önce adlandırılan birimlerin mikrofasiyelerini, Çokelme ortamlarını ve sekans stratigrafisini incelemiştir. Bu  zellikleri sınıflandırmak için Mülayim ve diğ. (2016) birimlerin sedimantolojik, petrografik ve mikrofasiyes özelliklerinin ayrıntılı bir analizini yapmış ve ilgili oluşumların diğer bölgesel sekans stratigrafi birimleri ile



karşılaştırılmasını sağlamıştır. Sonuç olarak Derdere Formasyonunun lagünel, Karababa Formasyonunun ise sığ-derin denizel havzalarda çökeldiğini ortaya koymuşlardır.

Hoşgörmez vd., (2014) tarafından yapılan çalışma, Dodan sahasındaki gaz bileşimini belirlemeye ve gazların kökenini tanımlamaya yöneliktir. Bu alan Türkiye'nin güneydoğusundaki Batman yakınlarında, Güneydoğu Anadolu bölgesinde yer almaktadır. Bu araştırmanın amacına ulaşmak için Dodan 16M, Dodan 17M, Dodan 6G, Dodan 6M, Dodan 17G ve Dodan 1A kuyularından bazı gaz örnekleri alınmış ve numuneler moleküler ve izotopik kompozisyonları için analiz edilmiş ve bu sonuçlarla Hoşgörmez vd. (2014), izotopik kompozisyonu ve oranları etkileyen olası ikincil süreçlerin yanı sıra, kaynaklarının ayırt edilmesi için gazları karakterize etmiş ve sınıflandırmıştır. Hoşgörmez vd. (2014), Dodan sahasındaki hidrokarbon gazlarının termojenik kökenli olduğu sonucuna varmışlardır. Ağır izotopik değerler, olası bir değişim sürecini gösteren metan ve etan için tipiktir. Bölgedeki gaz bileşimli hidrokarbonların, organik madde açısından zengin Kaş ve Gomanibrik formasyonlarından türemiş olduğu sonucuna varılmıştır.

Kara-Gülbay ve Korkmaz (2012) tarafından yapılan çalışmada, Türkiye'de güneydoğyu Anadolu Bölgesinden 6 kuyudan petrol örneği (Özlüce-1, Yolaçan-1, C-amurlu-28, B.Kozluca-22 ve D. Sınırtepe-1) ve üç ayrı lokasyondan asfaltit örnekleri (Avgamasya, Herbol ve Seridahle) konu edilmiş ve petrol-petrol ve petrol-asfaltit korelasyonları yapılmıştır.

#### **1.4.5. Karaboğaz Formasyonu**

Sarı ve Bahtiyar (1999) yaptıkları çalışmada, Adıyaman Beşikli Petrol Sahası'ndaki Karababa ve Karaboğaz formasyonunlarını detaylı bir şekilde incelemişlerdir. Sarı ve Bahtiyar (1999) potansiyel kaynak kayaların karakteristiklerini ortaya koymak için organik jeokimyasal yöntemleri kullanmışlardır. Sarı ve Bahtiyar (1999) çökeltme ortamlarının yeniden yorumlamış ve böylece havzadaki bu kaynak kayaların bölgesel farklılıkları incelemiş ve potansiyel kaynak kayalar ile petrol varlıkları arasında bir ilişki kurmuşlardır. Karababa Formasyonu (Karababa-A) üyesi ve Karabogaz Formasyonu önemli miktarda petrol üretme potansiyeline sahip olan Tip II kerojen içermektedir. Ayrıca Karababa-A üyesi hem de Karabogaz Formasyonunun erken olgun özellikte olduğunu ortaya koymuşlardır.

Demirel vd., (2001) yaptıkları çalışmada Türkiye'nin güneydoğusunda Adıyaman Bölgesi petrol sistemini konu edinmişlerdir. Karagağ-1, Suvarlı-1, Altıntop-1, Çemberlitaş-9 ve Alıdağ-2 kuyularından aldıkları örnekler üzerinde organik jeokimyasal analizler gerçekleştirilmiş ve Kretase-Tersiyer sürecindeki petrol sistemine ait olaylarını yorumlamışlardır. Kretase deniz karbonatlarının kaynak kaya potansiyellerini değerlendirmişlerdir. Demirel vd. (2001) Adıyaman bölgesindeki havza evrimine dayanarak, iki petrol sisteminin olduğunu; birincisinin kıtasal kıvrım tipi petrol sistemine karşılık gelen Alt Paleozoik dizide yer aldığını ve ikinci sistemin ise Kretase karbonatları olduğunu vurgulamışlardır. Buna göre Demirel vd. (2001) ikinci sistemde (Kretase karbonatları) ana jeolojik birimlerin Derdere, Karababa ve Karaboğaz formasyonları olduğunu ortaya koymuşlardır.

#### **1.4.6. Dadaş Formasyonu**

Öztürk vd., (2016) çalışması, özellikle Güneydoğu Anadolu'da Korudağ ve Hazro bölgesine odaklanmış ve bu çalışmada Silüriyen yaşlı Dadaş Formasyonuna ait şeyllerin kaynak kaya özelliklerini araştırmak için organik jeokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Öztürk ve diğ. (2016) bu araştırmalarında bölgede yeni konvansiyonel ve/veya konvansiyonel olmayan rezervler bulmak için araştırmalar yapmış ve Silüriyen şeylllerinin organik jeokimyasal özelliklerini belirlemek, geleneksel olmayan gaz araştırmalarına rehberlik etmeyi amaçlamışlardır. Bu araştırmada Hazro'dan 17 örnek ve Korudağ'dan 12 örnek olmak üzere toplam 29 örnek üzerinde çalışılmıştır.

İztan, 2004, “Güneydoğu Anadolu X. ve XI. Bölgeler Paleozoik Birimlerin (Dadaş, Bedinan) Jeokimyasal Değerlendirmesi“ isimli çalışmasında, X ve XI bölgelerinde bulunan kuyular yeniden gözden geçirilmiş, jeokimyasal veriler tekrar ele alınmış ve bölgede yer alan potansiyel bölgeler yeniden işaretlenmiştir. Çalışmanın amacı Güneydoğu Anadolu Bölgesinin petrol türüm alanlarını gözden geçirmek ve yabancı şirketlerin verileri ile eski verileri karşılaştırarak bölgenin tekrar incelenmesidir. Çalışma sonrası hidrokarbon türüm alanı genişletilmiştir.

Işık, 2013, çalışmasında TPAO tarafından açılan Derindere-1 ve Çeltikli-1 sondaj kuyularında kesilmiş olan Dadaş Formasyonunun Rock-Eval analiz yöntemi ile organik jeokimyasal özelliklerini ve X-ışınları analiz yöntemi ile tüm kayaç ve kil fraksiyon

minerallerini tespit etmiştir. Bu analizler sonucunda Dadaş Formasyonunun hidrokarbon kaynak kayası olabilme özellikleri ile birimin şeyl gazı veya kaya gazı potansiyelini incelemiştir.



## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu bölüm, problemi çözmek için kullanılan ilgili yöntem ve teknikler dahil olmak üzere araştırma geliştirme sırasında yapılacak eylemleri ve yöntemleri açıklamaktadır. Aynı şekilde, çalışmaların geliştirilmesi sırasında elde edilen bilgileri seçmek, işlemek ve analiz etmeyi kapsamaktadır. Aşağıda, bu çalışmada geliştirilen ilgili metodolojik çerçeve ayrıntılı olarak açıklanmaktadır.

### 2.1 Materyal ve Yöntem

Bu araştırma için önerilen hedefe göre, Çağlayan, Dereköy, Ziyarettepe, Karababa, Karaboğaz ve Dadaş formasyonları organik jeokimyasal ve istatistiksel analizlerle karakterize edilmiştir.

Çalışmada amaca ulaşmak için öncelikle kaynak kaya örnekleri üzerinde piroliz/TOK (rock/eval) analizi. Bu anlamda, örneklerin dağılımı ve incelenen oluşumlara göre Rock/Eval 6 analizi şu şekildedir: Çağlayan Formasyonu için örnekler, biri Dranaz alanında (22 örnek incelendi) ve Yeşilçam bölgesinde diğer (11 örnek analiz edildi). Dereköy Formasyonu için üç bölgeden örnekler toplanmıştır; Dereköy-1'den 2 örnek, Dereköy-2'den 11 örnek ve Büyükalar Köyü'nden 2 örnek. Ziyarettepe Formasyonu için hepsi aynı kökene sahip 16 örnek incelenmiştir. Karababa, Karaboğaz ve Dadaş Formasyonları durumunda, tüm örnekler keşif kuyularından gelir ve toplamda ilgili formasyonların her birinde analiz edilen 9 numune vardır. Rock-Eval 6 piroliz ile analiz edilen toplam 91 numune ekleme ve elde edinilen sonuçlara göre seçilen her bir formasyona ait 4 örnek üzerinde GC, GC-MS (doymuş-aromatik biyomarkerler) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Rock-Eval piroliz / TOK analizi, bir TOK modülü ile donatılmış bir Rock-Eval 6 cihazı kullandı. Numuneler 300 ° C'den (tutma süresi 3 dakika) 650 ° C'ye 25 ° C/dakikada ısıtıldı. Ezilmiş kaya, oksidasyon için 25 ° C / dakikada 400 ° C'den (tutma süresi 3 dakika) 850 ° C'ye (tutma süresi 5 dakika) ısıtıldı.

Rock-Eval / TOK analizi, gaz kromatografisi (GC) (toplu ekstrakt), gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) (doymuş hidrokarbonlar - steran ve terpan / aromatik hidrokarbonlar - monoaromatik ve triaromatik steroidler, fenantren ve metil

fenantrenler, dibenzotiofen ve metil-dibenzotiofen) analizleri çeşitli örneklerden elde edilen ekstraktlar üzerinde gerçekleştirilmiş ve 6 farklı jeolojik formasyonlarından (Çağlayan, Dereköy, Ziyarettepe, Karababa, Karaboğaz ve Dadaş) vitrinit yansıma ölçümleri yapılmıştır. Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) Jeokimya Laboratuvarlarında Rock-Eval / TOK, GC ve GC-MS analizleri, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Laboratuvarlarında vitrinit yansıma ölçümleri yapılmıştır.

C<sub>15</sub> + çözüner organik madde (SOM), diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ile toz haline getirilmiş kayanın Soxhlet ekstraksiyonunu (40 saat) takiben izole edildi. Tüm kömür ekstraktları, alev fotometrik (FPD) ve alev iyonizasyon detektörleri (FID) ile donatılmış bir Varian 3400 gaz kromatografisi kullanılarak analiz edildi. Çapraz bağlanmış dimetilpolisiloksan (J&W, 0.25 µm film kalınlığı) ile kaplanmış bir erimiş kapiler kolon (60 m, 0.20 mm i.d.) kullanıldı. Helyum taşıyıcı gazdı. Fırın sıcaklığı 4°C / dk'da 40°C (8 dk tutma süresi) ile 270°C (60 dk tutma süresi) arasında programlanmıştır.

*n*-pentan kullanılarak asfaltini giderilen kaya özütleri ince tabaka kromatografisiyle (MK-Iatroscan) fraksiyonlarına ayrılmıştır. Sırasıyla doymuş hidrokarbon, aromatik hidrokarbon ve NSO fraksiyonları ayırmak için sırasıyla *n*-hekzan, toluen ve metanol kullanılmıştır. GC-MS analizleri, bir 7890A gaz kromatografisine ve bir 7683B otomatik sıvı örnekleyicisine bağlanmış bir Agilent 5975C dörtlü kütle spektrometresi kullanılarak doymuş ve aromatik fraksiyonlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografisi, 60 m uzunluğunda, 0.25 mm i.d. ve 0.25 µm film kalınlığında bir HP-1MS kaynaşık silika kapiler kolon ile donatılmıştır. Fırın sıcaklığı öncelikli 50 ° C 10 dakika bekletilerek dakikada 10° C artırılarak 200 ° C 'ye çıkarılmaktadır. 200 ° C'de 15 dakika bekletilip dakikada 5° C'e artırılarak 250 ° C çıkarılır. 250 ° C'de 24 dakika bekletilerek dakikada 2 ° C artırılarak sıcaklık 280 ° C'ye çıkarılır ve bu sıcaklıkta 24 dakika bekletilir. Son olarak, fırın sıcaklığı dakikada 1 ° C artırılarak 290 ° C'ye çıkarılır ve bu sıcaklıkta 40 dakika bekletilir. Kütle spektrometresi, EI modunda 70 eV'lik bir iyonizasyon enerjisinde ve 300 ° C'lik bir kaynak sıcaklığında çalıştırılmaktadır. Biyomarker içerikleri, terpanlar ve trisiklik triterpanlar için m/z 191'de, steranlar ve yeniden düzenlenmiş steranlar için m/z 217'de, monoaromatik steranlar için m/z 253'de, triaromatik steranlar için m/z 231, fenantren ve metilfenantren için 178 ve 192'de ve dibenzotiofen ve metil-dibenzotiofenler için m/z 187 ve 198'de belirlenmektedir.

## 2.2 Veri İşleme Tekniği ve Enstrümanlar

Verilerin işelenmesi ve değeriendirilmesinde, tablolar oluşturulmuş, çeşitli diyagram ve grafikler çizilerek veriler yorumlanmıştır. Ayrıca istatistiksel yöntemler kullanılarak verilerin sınıflandırılması sağlanmıştır.

Bu araştırma sırasında elde edilen verilere ait tabloların oluşturulmasını, diyagramların ve grafiklerin çizilmesini, farklı oranlardan oluşan parametrelerin hesaplanmasını ve istatistiksel değeriendirmesini gerçekleştirmek için birçok dijital program kullanılmıştır. Başlangıçta, Microsoft Office 2013 yazılımı kullanılarak tez yazılmış ve veri tabloları oluşturulmuştur. Özellikle Microsoft Office Excel 2013 kullanılarak farklı bileşen oranlarından oluşan bir çok parametre hesaplanmıştır. Ayrıca, grafiklerin ve diyagramların hazırlanması ve yorumlanması için Grapher 12 yazılımı ve CorelDRAW Graphics Suites X7 kullanılmıştır. Son olarak, istatistiksel analizlerin yapılmasında Windows için Sosyal Bilimler İstatistik Paketi (SPSS) kullanılmıştır.

### **3. BULGULAR**

#### **3.1 Bölgesel Jeoloji**

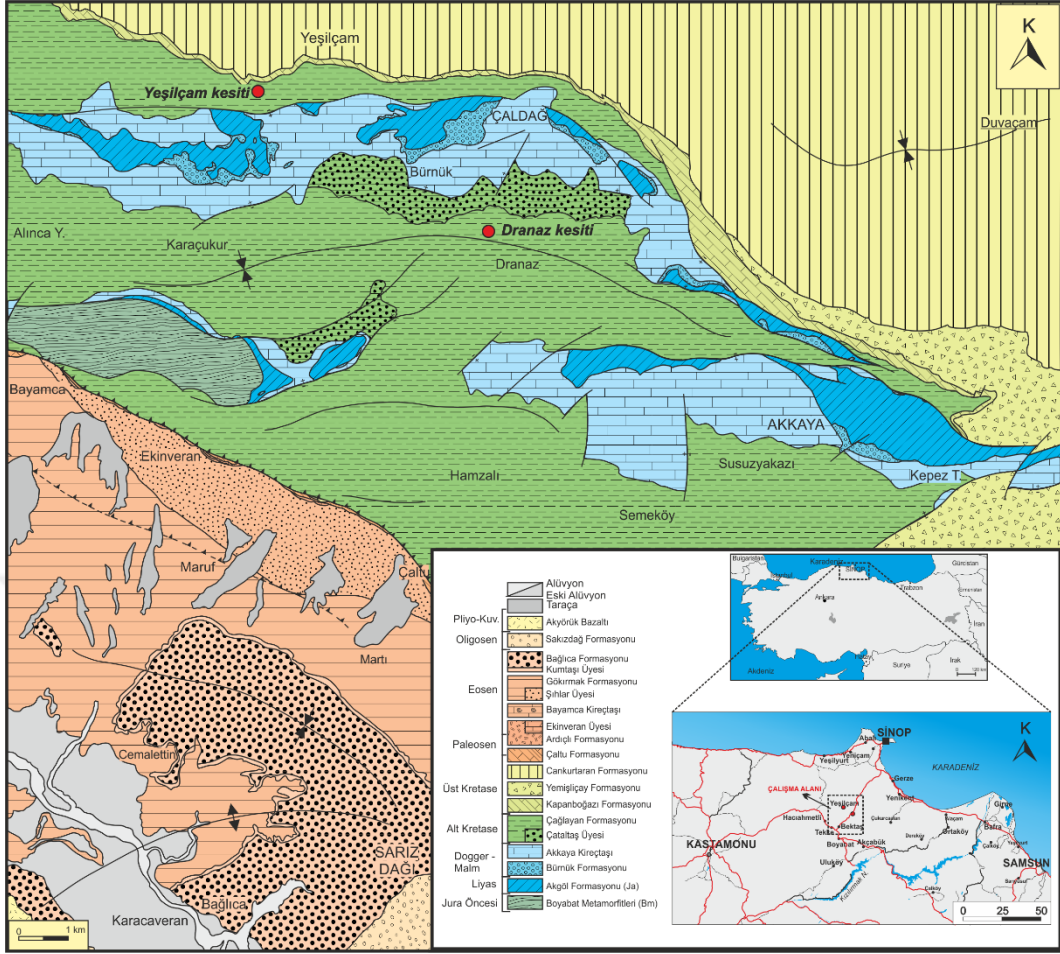
##### **3.1.1. Çağlayan Formasyonu**

Türkiye'nin Orta-Kuzey bölgesinde, Pontid Orojenik Kuşağının orta kesiminde Sinop-Boyabat Havzası bulunur; bu yapı, Kuzey Karadeniz Rift'in kuzeye güçlü bir şekilde çökmesi ile Orta Pontid toplanma bölgesi arasında genişlemeli bir graben olarak oluşturulmuştur. Havzanın orojenik kasılmaya ve progresif tektonik inversiyona maruz kalmadan önce ~ 80 km genişliğinde ve en az 200 km uzunluğunda olduğu tahmin edilmektedir. Havzanın güneydoğu sınırı korunmamış, Doğu Pontidlerin güçlü bir şekilde yükselmesi sonucu aşınmış. Kuzeybatı kısmı açık denizde uzanır (Junbu ve diğ. 2007).

Çağlayan Formasyonu Sinop-Boyabat Havzası'nın tabanında yer almaktadır (Şekil 2), çökelişi Alt Kretase'de, özellikle Barremiyen'de başlayıp ve Albiyen'de bitmektedir. Bu birimin altındaki Akkaya formasyonu ve üzerinde ki Kapanboğazı formasyonu ile sınırı uyumsuz olarak gözlenmektedir (Şekil 3).

Çağlayan Formasyonu, Batı Karadeniz kenarı boyunca ortaya çıkan bir şelf sekansına ve Orta Pontidlerde geniş bir alanda mostra veren derin deniz türbidit sistemine bölünebilir.

Erken Kretase yaşlı Çağlayan Formasyonu kesiti Sinop Havzası'ndaki mostra yüzeylerinden elde edilmiştir; Boyabat İlçesi'nin güneyinde Alece Yayla, Karacukur, Dranaz, Hamzalı, Semeköy, Susuyakazı bölgelerinde ve Yeşilçam Formasyonunun güneyi ile Çaldağ Formasyonunun kuzeyinde geniş bir alanda yayılım göstermektedir. Bu kesitteki Çağlayan Formasyonu kumtaşı, kumlu kireçtaşı ve kireçtaşı ara katkılı gri ve siyah şeyllerden oluşmaktadır.

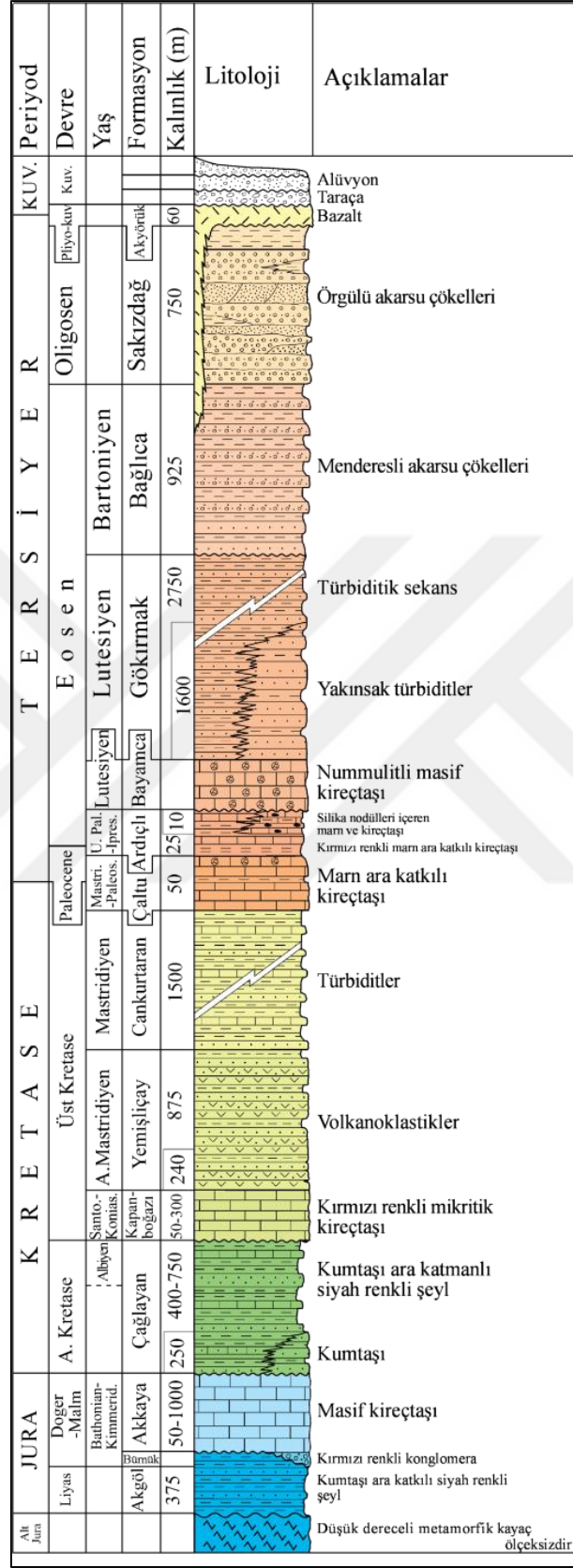


Şekil 2. Sinop bölgesindeki çalışma alanının coğrafi konumu. Ayrıca Yeşilçam ve Dranz kesitlerinin yerlerinde görülmektedir (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

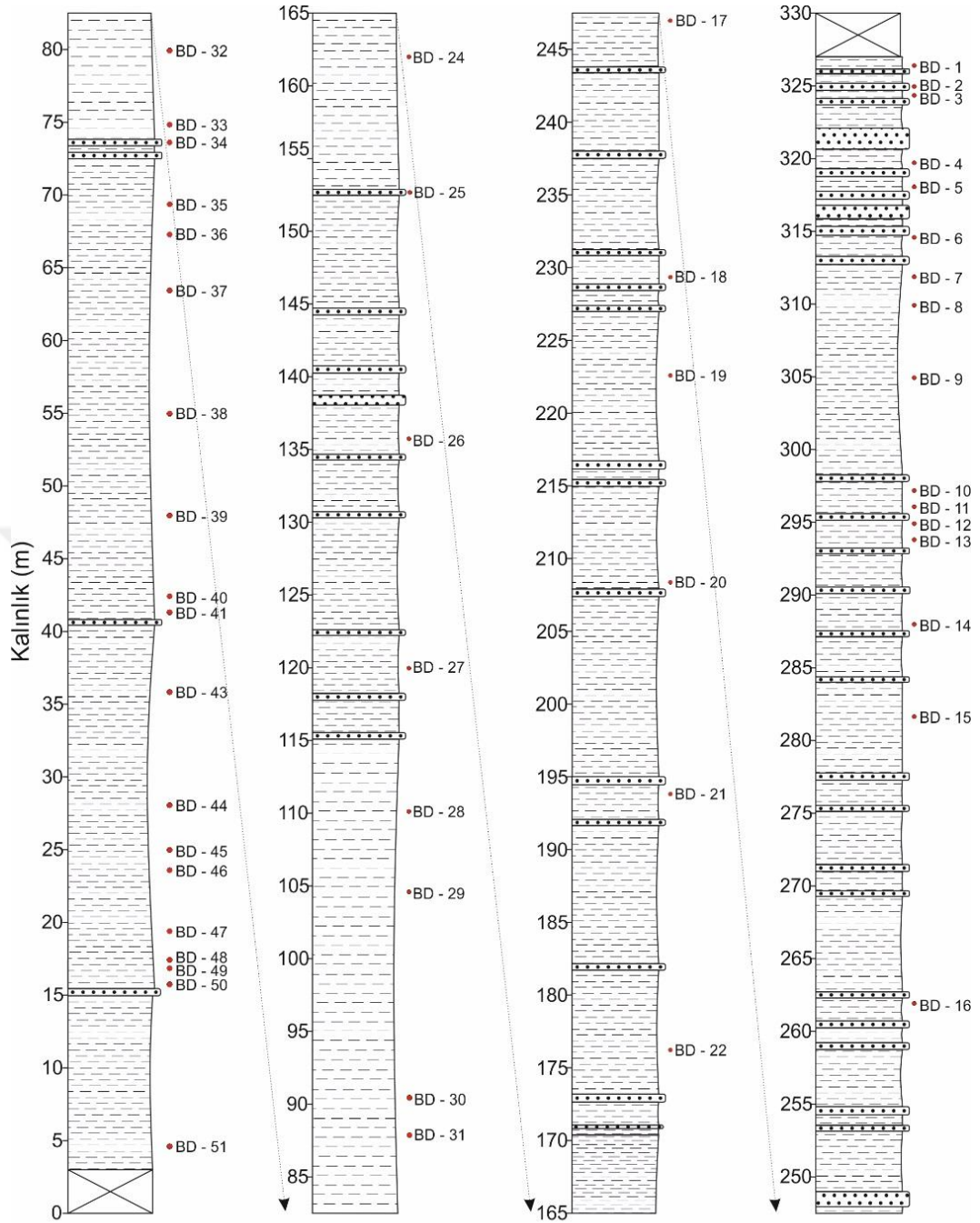
Çağlayan Formasyonu kesiti Dranz bölgesindeki D785 karayolu üzerinden alınmıştır. 325 m kalınlığında stratigrafik kesit ölçülmüş litolojik özellikleri belirlenerek ve sistematik örnekleme yapılmıştır (Şekil 4).

Dranaz bölgesinde siyah şeyller 5-125 cm arasında değişen kalınlıklarda ince-orta-kalın katmanlı kumtaşı ara seviyeleri içerir (Şekil 3 ve 5). Kumtaşı ara seviyeleri özellikle alt seviyelerde nadiren görülürken üst seviyelerde daha yoğun olarak görülmektedir (Şekil 3). Siyah şeyller genellikle orta-kalın katmanlıdır ve özellikle daha alt seviyelerde belirgin foliasyon göstermektedirler (Şekil 5a-f).





Şekil 3. Sinop-Boyabat Havzası'na ait stratigrafik kesit (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).



#### AÇIKLAMALAR

Kumtaşı
  Siyah şeyl
  Örtülü

Şekil 4. Çağlayan Formasyonu'nun Dranzaz Bölgesinden alınan stratigrafik kesit (x: 4607772,62; y: 655999,51; Z<sub>taban</sub>: 1014m). (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

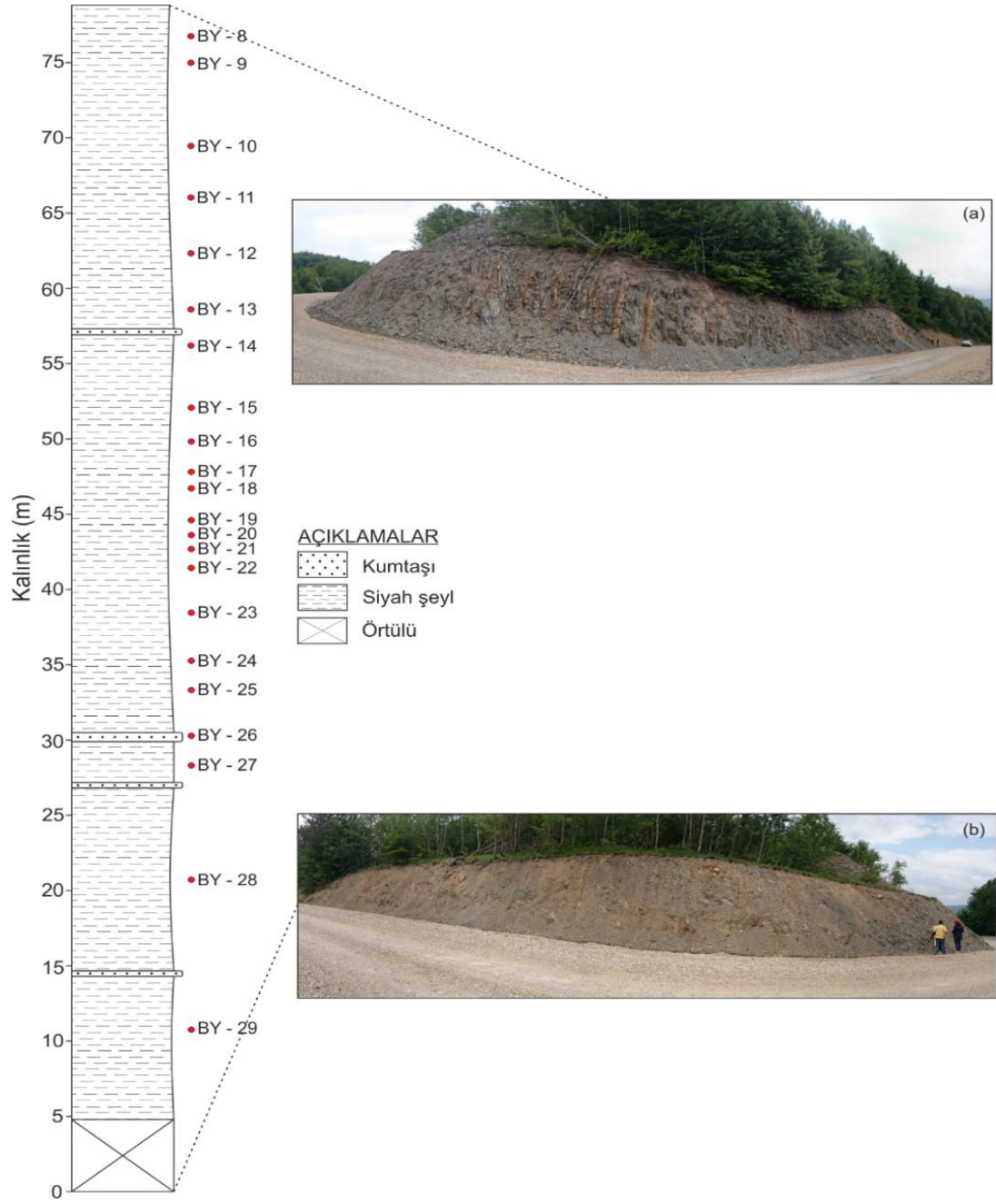


Şekil 5. Kumtaşı ardalınlı siyah kumlar içeren Çağlayan Formasyonu'nun Dranz kesitindeki görünümü. (X: 4607772.62; y: 655999.51; zBase: 1014 m). (a), (c): Güney; (b), (f): Güneybatı; (d): Batı ve (e): Kuzey tarafı), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

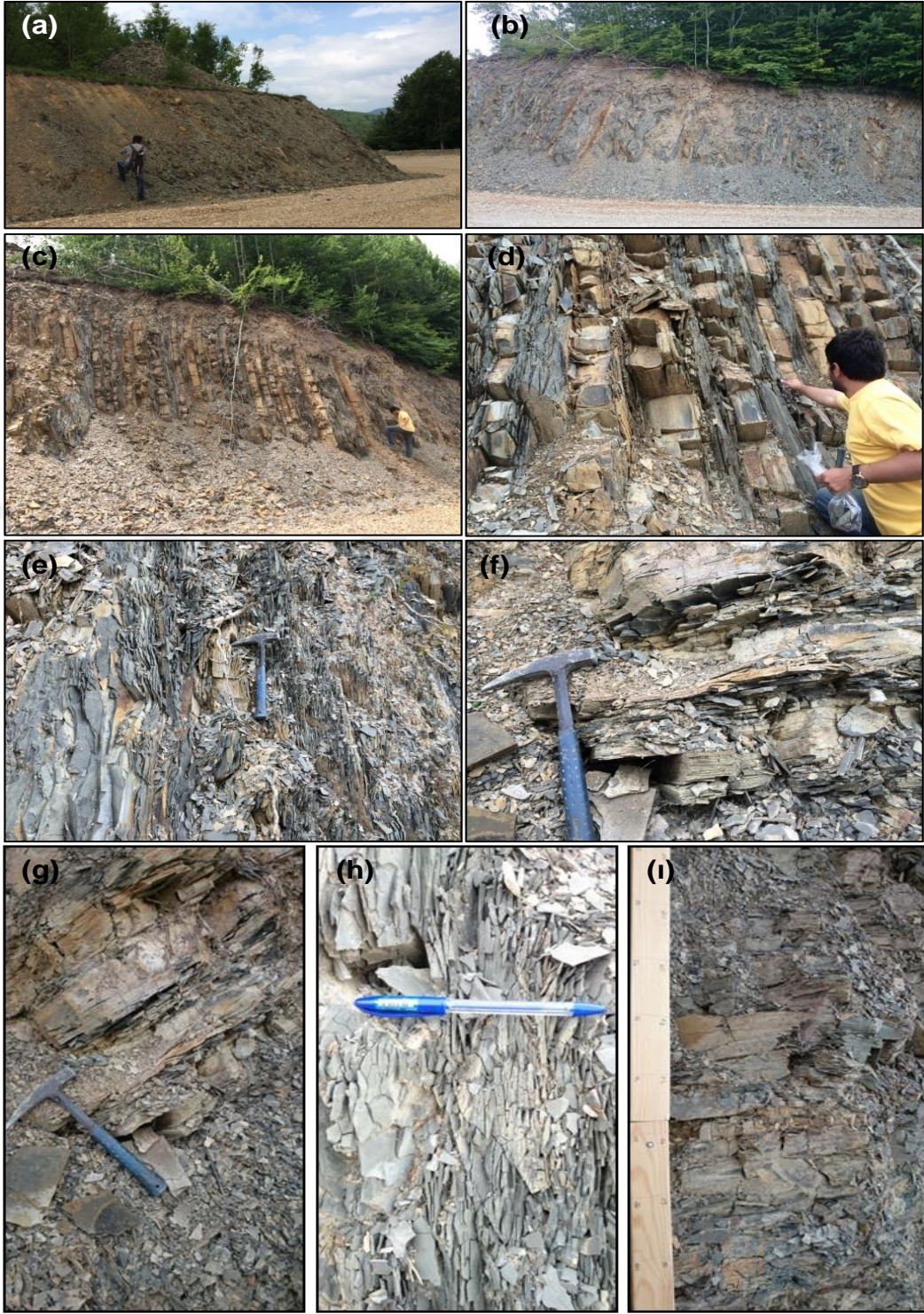
Öte yandan Çağlayan Formasyonu'nun siyah şeyllerinden 74 m'lik stratigrafik bir kesit ölçülmüş, bu kesit Yeşilçam'ın güneyinde bölünmüş yol üzerinde gözlenmiştir (Şekil 6 ve 7). Siyah şeyller, kalınlığı 10-30 cm arasında değişen az sayıda kumtaşı ara seviyesi içerir (Şekil 6).

Siyah şeyller genellikle orta kalınlıkta tabakalanmaya sahiptir ve çok farklı bir foliasyon yapısı göstermektedirler (Şekil 7a-I) (Korkmaz vd 2013). Çağlayan Formasyona ait kesitin en genç yeri başlangıç kısmınıdır ve siyah-koyu gri, ince katmanlı laminalı silisli şeyllerle; çok ince taneli litik siltler ve kumtaşları ile ardalınlı olarak gözlenmektedir (Tüysüz ve diğ. 2016).





Şekil 6. Çağlayan Formasyonu'nun Yeşilçam Bölgesi'nden elde edilen stratigrafik kesit (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).



Şekil 7. Yeşilçam'ın güneyinde bölünmüş yoldaki Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyllerin görünüşü. (a) Kuzeybatı; (b), (c), (d) Doğu; (d), (f), (g), (h), (i) Güneydoğu. (X: 4612277; y: 649919; ztaban: 1255 m), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Çağlayan Formasyonu'nun incelenen bölümün başlangıcındaki en genç kısmı, ince ila çok ince taneli litik siltler ve kumtaşları ile dönüşümlü olarak lamine silisli şeyllere ince yataklı siyahtan koyu griye kadar temsil edilmektedir. (Tüysüz ve diğ. 2016).

### 3.1.2. Dereköy Formasyonu

Yaklaşık 1300 km uzunluğunda ve 150 km genişliğinde, Alp - Himalaya Orojenik Kuşağında yer alan Toroslar, Türkiye'yi batıdan doğuya kuşatmaktadır. Toros Kuşağı, yapısal karakteristiklerine göre Doğu, Orta ve Batı olmak üzere üç bölgeye ayrılmıştır.

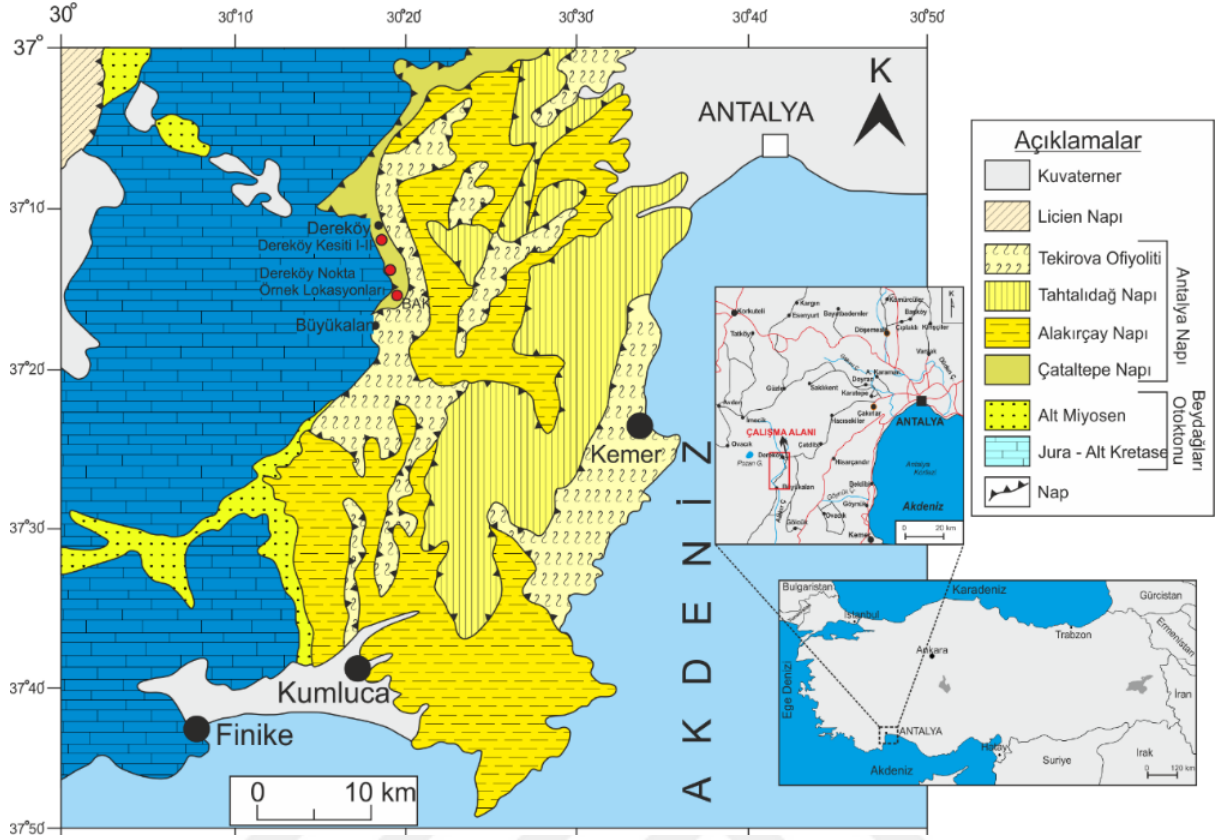
İnceleme alanı; Toros kuşağının Batı Toroslar bölümünde, Antalya İlinin batısında (GB Türkiye) yer alır (Şekil 8). Batı Torosların temelini Beydağları otokton istifini oluşturur. Bu istifin tabanında Jura-Alt Kretase yaşlı platform tipi kalın neritik karbonat kayaçları yer alır (Şekil 8). Bu birim üzerine Üst Kretase yaşlı kireçtaşları ve Paleosen-Oligosen yaşlı marn ve killi kireçtaşı istifini gelir. Beydağları otokton istifini üzerine doğuda Antalya napları, batıda Likya napları oturur.

Antalya napları bölgeye dört ayrı tektonik dilim olarak yerleşmiştir. Antalya Napının en alt dilimini Üst Triyas-Üst Kretase yaşlı Çataltepe Napıdır. Bu nap dört formasyondan oluşur.

Bu nap üzerine Üst Permiyen-Üst Kretase yaşlı Alakırçayır Napı gelir. Alakırçay Napı sekiz formasyondan oluşur. Üçüncü nap dilimini Orta Kambriyen-Üst Kretase yaşlı Tahtalıdağ Napıdır. Bu nap dokuz formasyondan oluşur. Antalya naplarının en üst dilimini Üst Kretase yaşlı Tekirova Ofiyolit Napı oluşturur (Brunn, ve diğerleri, 1971).

Dereköy Formasyonu, Senomaniyen-Turoniyen arasında bulunan Jura-Kretase'de tespit edilmiştir, Keçili Formasyonu ile örtülmüştür ve Tilkideliğitepe Formasyonu üzerinde yer almaktadır. Bu formasyon Dereköy-I ile incelenmiştir. Dereköy-II ölçülü stratigrafik kesiti Dereköy Köyünün kuzeyinde Dereköy-I den alınmıştır ve nokta örnekleme yapılmıştır (Şekil 8). Dereköy formasyonunun stratigrafik kolonu Şekil 9'da gösterilmektedir.

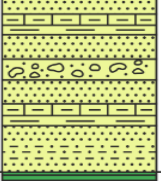
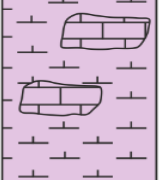




Şekil 8. Antalya bölgesindeki çalışma alanının coğrafi konumu ve örneklerin konumu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Dereköy-I kesiti, Dereköy'ün kuzey yamaçlardaki Dereköy Formasyonundan 46 metre ölçülmüştür ve sekansın, siyah şeyl, marn ve kiltası ara katmanları içeren ince-orta tabakalı çört ve kireçtaşı arakatmanlarından oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 10a, 11b, c, d). Sarımsı kahverengi ve kırmızı ayrışma renklerine sahiptir ve genellikle yeşilimsi bir renk tonunda görülür.

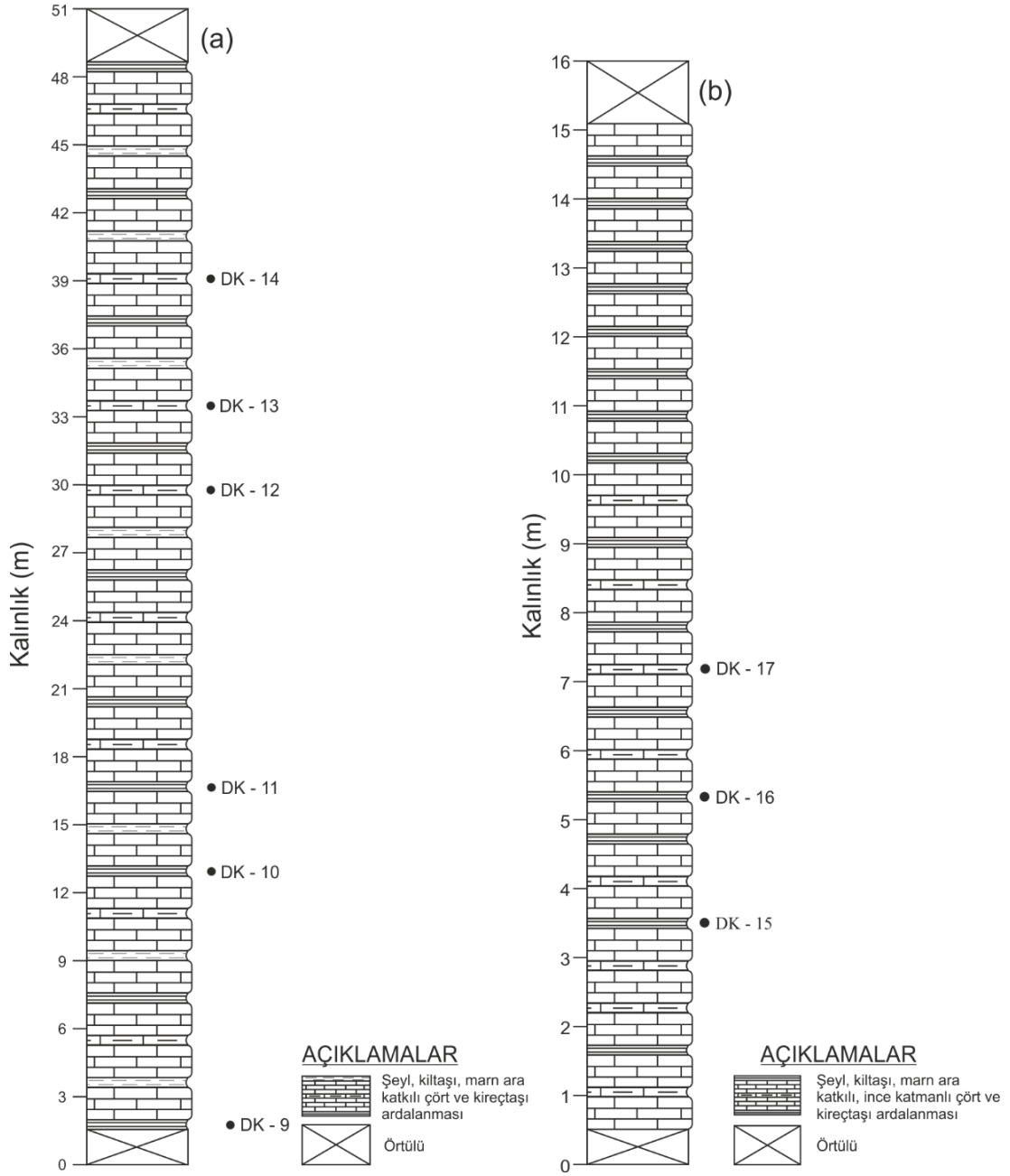
Dereköy-II kesiti Dereköy'deki mostralardan 15 m olarak ölçülmüş ve istifin çok ince katmanlı yeşil renkli çörtlerden ve şeyl-marn arakatmanları içeren kireçtaşlarından oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 10b, 11e, f).

SİSTEM	SERİ	FORMASYON	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR
M E S O Z O Y İ K	Ust-Kampanyen Maastrihtiyen	Keçili		Çakıltası, kumtaşı şeyl ve mikritik kireçtaşı ardalanması
			M a l m	A l t - O r t a K r e t a s e Dereköy
T R I Y A S	N o r i y e n	Tilkideliğitepe		Marn ve resifal kireçtaşı

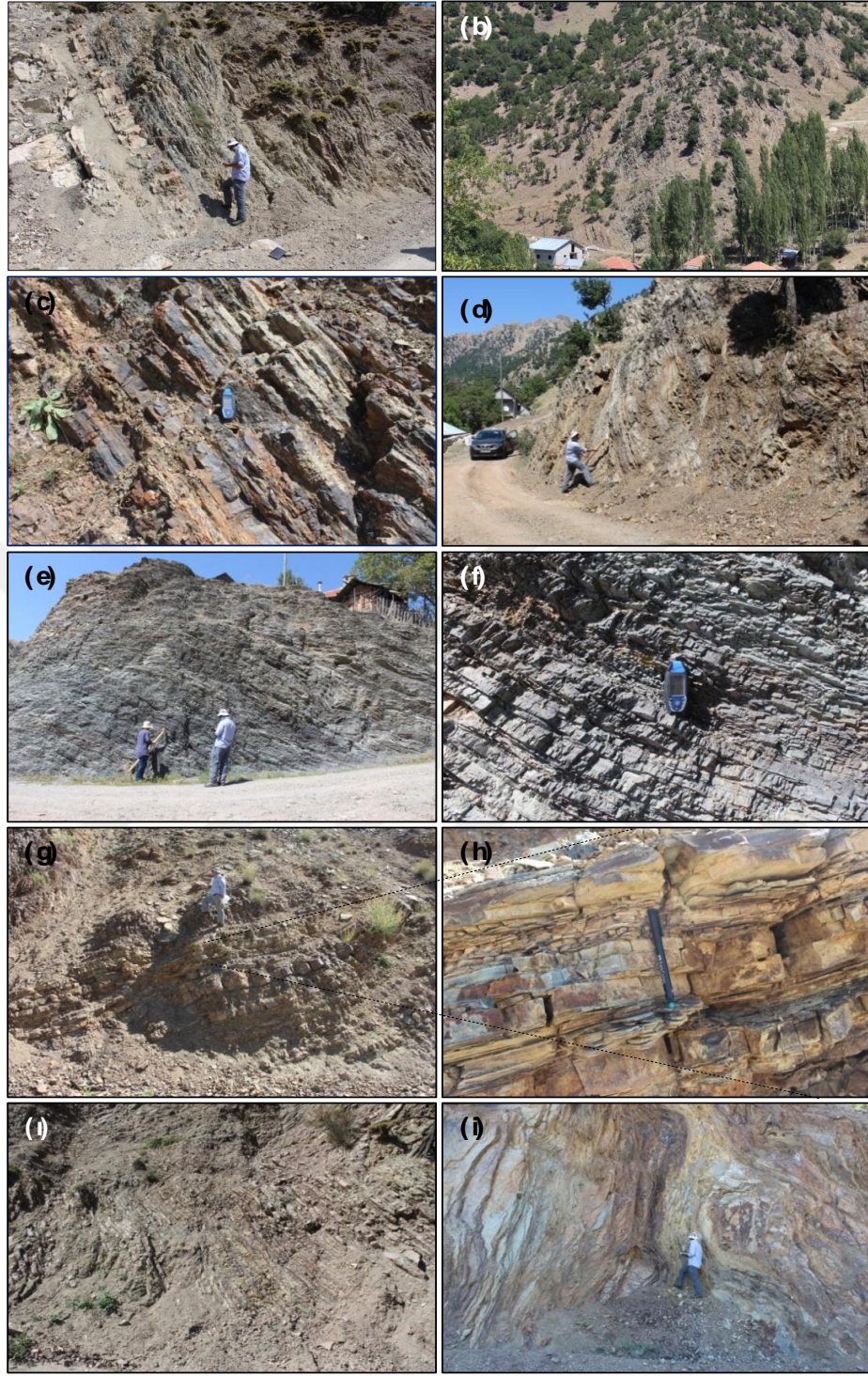
Şekil 9. Çataltepe napındaki Dereköy-I ve Dereköy-II mostralarından elde edilen Dereköy Formasyonunun stratigrafik sütunu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Nokta örnekler Dereköy'ün kuzeydoğusunda dar bir alanda orta seviyede olarak gözlenen siyah şeyllerden alınmıştır (Şekil 11a). Bitümlü şeyl ara seviyeleri, Dereköy Formasyonu'ndaki özellikle de Dereköy-Büyükalan köyleri arasındaki alanda bulunan ve çok belirgin bir yapraklanma özelliği gösteren mostralarda lokal olarak bulunur (Şekil 11g-i). Bu bitümlü şeyller sistematik olarak örneklenmemiştir ve istif yoğun kıvrımlı ve faylı yapılar içerdiği için nokta örnekleme yöntemi kullanılmıştır (Kağan ve diğ. 2015).





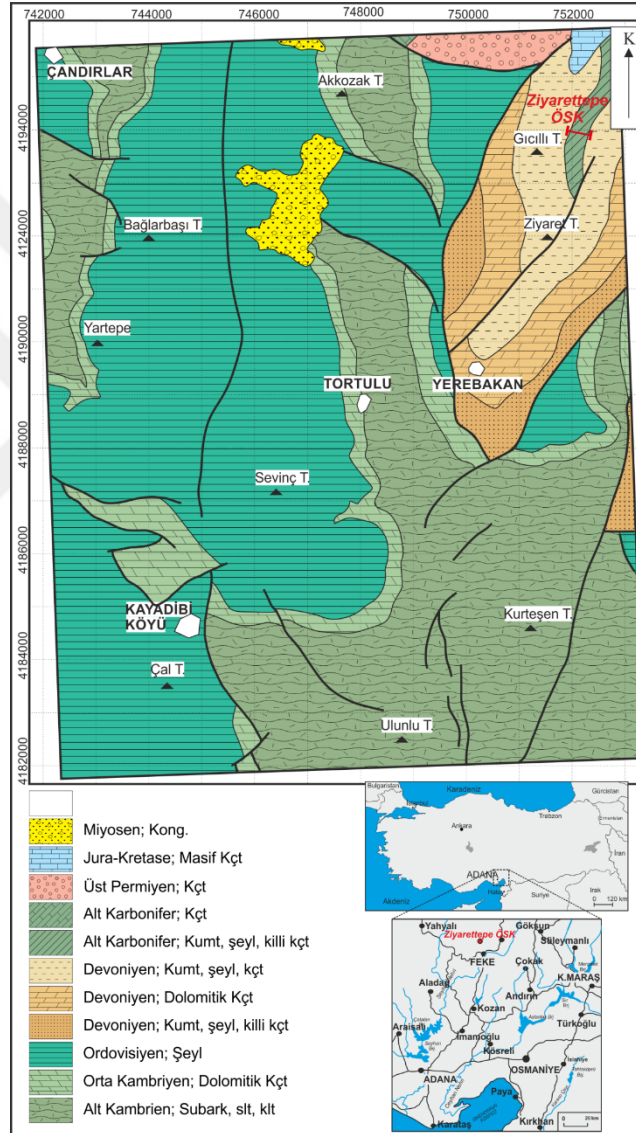
Şekil 10. Dereköy Formasyonundan stratigrafik kesitler (a) DK-4'ten DK-8'e kadar örnekler (x: 4073118, y: 261932, z: 1268m) ve (b) Dereköy-I'den örnekler (x: 4072915, y: 261479, z: 1268m), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).



Şekil 11. Dereköy Formasyonunun bitümlü şeyllerin örnek ve dikme kesit yerlerinin görünüşü; (a) DK 4-8 (x: 4073118, y: 261932, z: 1377 m); (b), (c), (d) Dereköy-I (x: 4072915; y: 261479; z: 1268 m); (e),(f) Dereköy-II (x: 4072656; y: 261668; z: 1248 m); (g),(h) DB-I; (i) DB 22-33 (x: 4071187; y: 261648; z: 1288 m); (j) BAK 1-5 (x: 4070225; y: 261891; z: 1213 m).

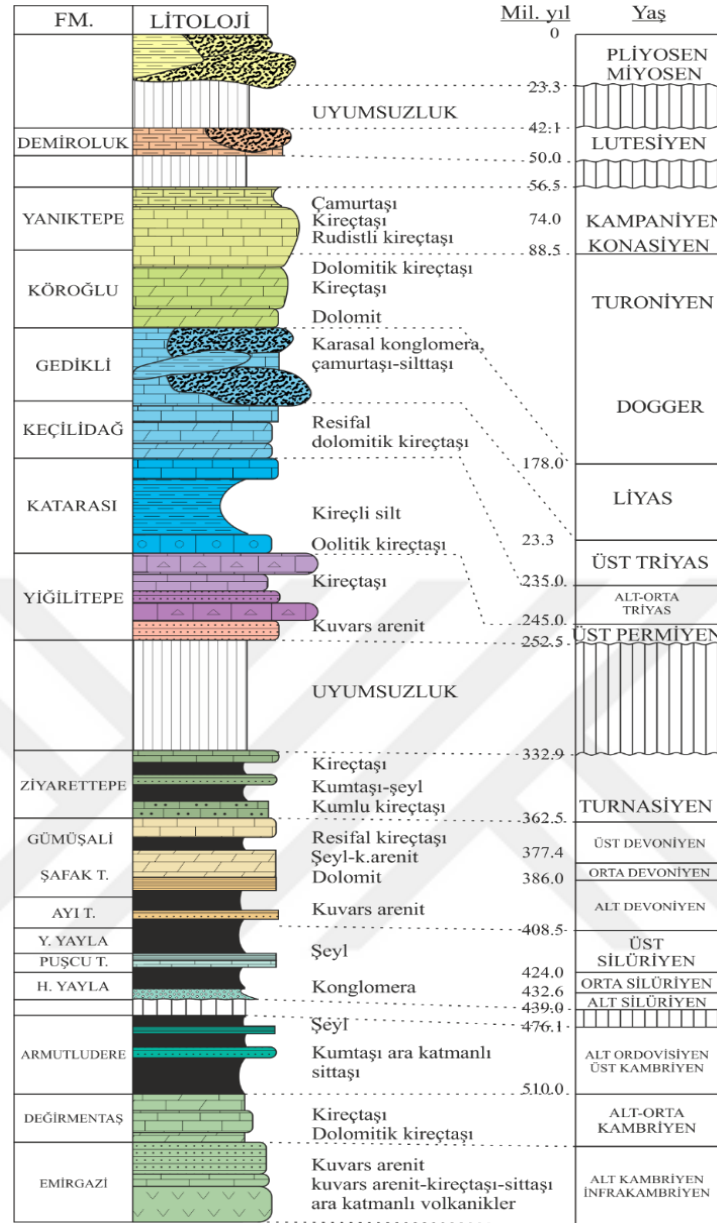
### 3.1.3. Ziyarettepe Formation

Batı Toros kuşağının Güneybatısında, Ecemis fayı ile Doğu Anadolu fayı arasında otokton Geyik dağı bulunur bu ünite ile Üst Devoniyen ve Alt Karbonifer dizileri ortaya çıkar ve Gümüşali ile Ziyarettepe formasyonu ayırt edilir. Özellikle Naltaş ve Belen köylerinde Alt Karbonifer görülmüştür (Şekil 12).



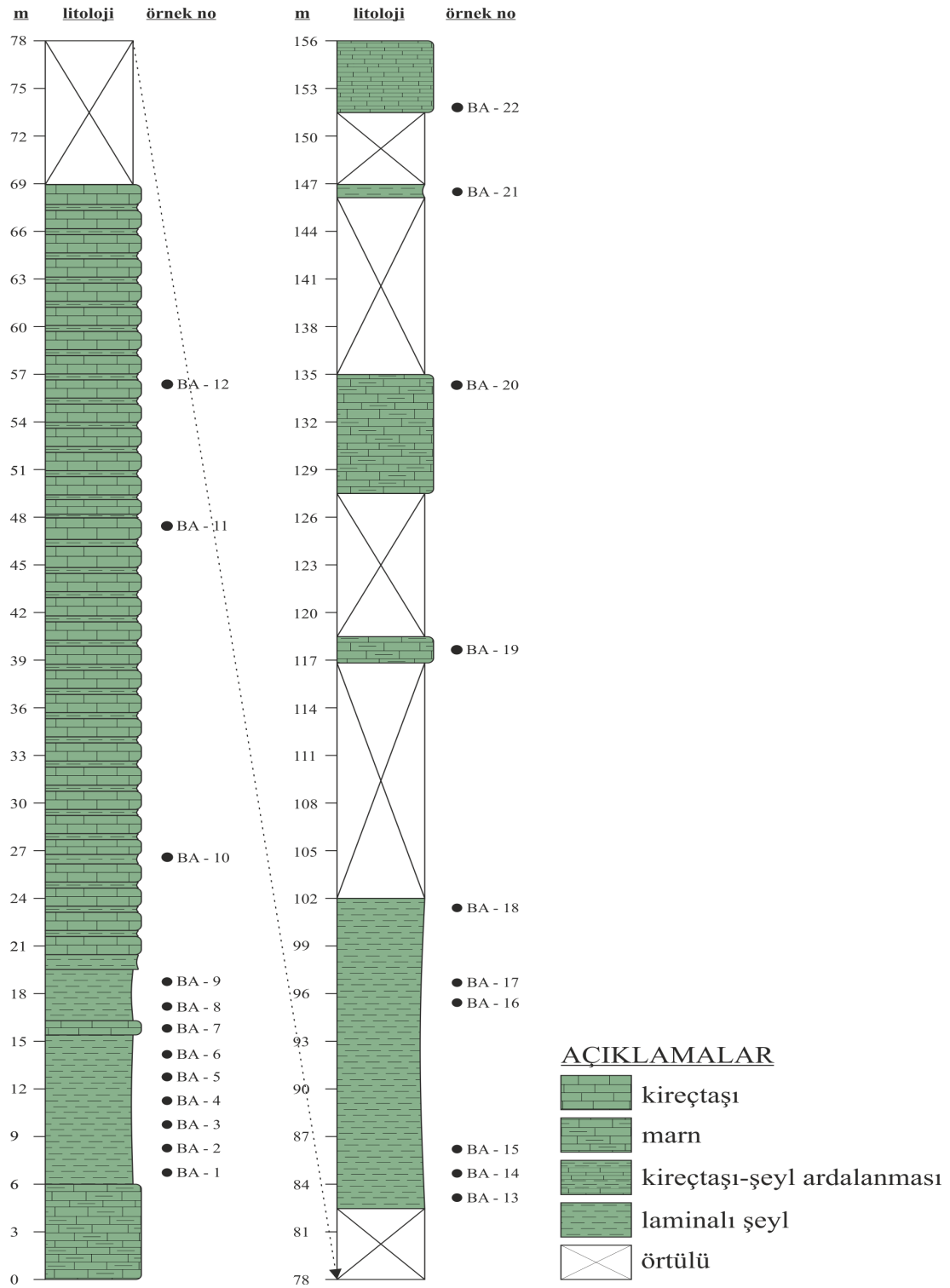
Şekil 12. Adana ilçesindeki çalışma alanının coğrafi konumu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).





Şekil 13. Ziyarettepe Formasyonu'nun çalışma alanının stratigrafik sütunu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Alt Karbonifer Ziyarettepe Formasyonu, Yığılıtepe Formasyonu ile uyumsuz olarak örtülür ve Gümüşali Formasyonu üzerinde uzanır Şekil 13. Genel olarak, bu birim alt kısımlarda koyu renkli şeyler ve şeyl-kireçtaşı ardalanması ile başlar. Bu seviye yaklaşık 100 m kalınlığındadır, bol miktarda organik madde içeriğine sahiptir ve 25 - 30m kalınlığındaki kuvars arenit ve koyu kül rengi kireçtaşları makro fosil seviyesine sahiptir (Atakul-Özdemir, 2017).



Şekil 14. Ziyarettepe Formasyonunun stratigrafik kesiti (x: 41993765; y: 752019; z: 650m), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Birim siyah şeyl, kireçtaşı ve kuvars arenitlerden oluşmaktadır. Formasyonun tabanındaki kireçtaşı ve şeyl seviyeleri derin deniz çökelleriyken kuvars arenit, üst biyoklastik ve resifal kireçtaşı seviyeleri ise sığ bir deniz ortamında çökelmiştir (Demirel 2004). Bu örnekleri Tournaisiyan yaşlı *Tomiproductus* sp. Brachiopodlar içerirler ve ayrıca Kara-Gülbay, vd. (2014) belirttiği gibi bir denizel çökelme ortamını işaret eder.



Şekil 15. Ziyarettepe Formasyonu'nun yoldaki güneybatı görünümü. (X: 41993765; Y: 752019; Z: 752019 m), (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Doğu Toroslarda otokton istifte yüzeyleyen Erken Karbonifer (V/T) yaşlı Ziyarettepe Formasyonu başlıca siyah renkli şeyl, ve şeyl-kireçtaşı aralanmasından oluşmaktadır. İstiften Feka'nin yaklaşık 6.5 km kuzeybatısında yer alan Asmacadere yöresinden 156 m kalınlıkta bir adet kesit ölçülmüştür (Şekil 14, 15). İstif, tabanda 6 m kalınlıkta marnlar ile başlamakta ve yaklaşık 20. metreye kadar siyah şeyllerle devam etmektedir. 69. metreye kadar şeyl ve kireçtaşı aralanmasından oluşan birim bu seviyeden sonra örtülü olmasından dolayı yer yer ölçülebilmıştır. Birimin 82.5 ila 102. metreleri arasında siyah şeyller yer almaktadır. 127.5 ve 135 metre arasında marnlar gözlenmiştir. İstifin 146-147 metreleri arasında şeyl belirlenmiş olup, 151.5-156 metreler arasında yer alan kireçtaşları ile kesit tamamlanmıştır. İstiften 17 siyah şeyl ve 3 kireçtaşı ve 2 marn örneği alınmıştır.

#### **3.1.4. Karababa Formasyonu**

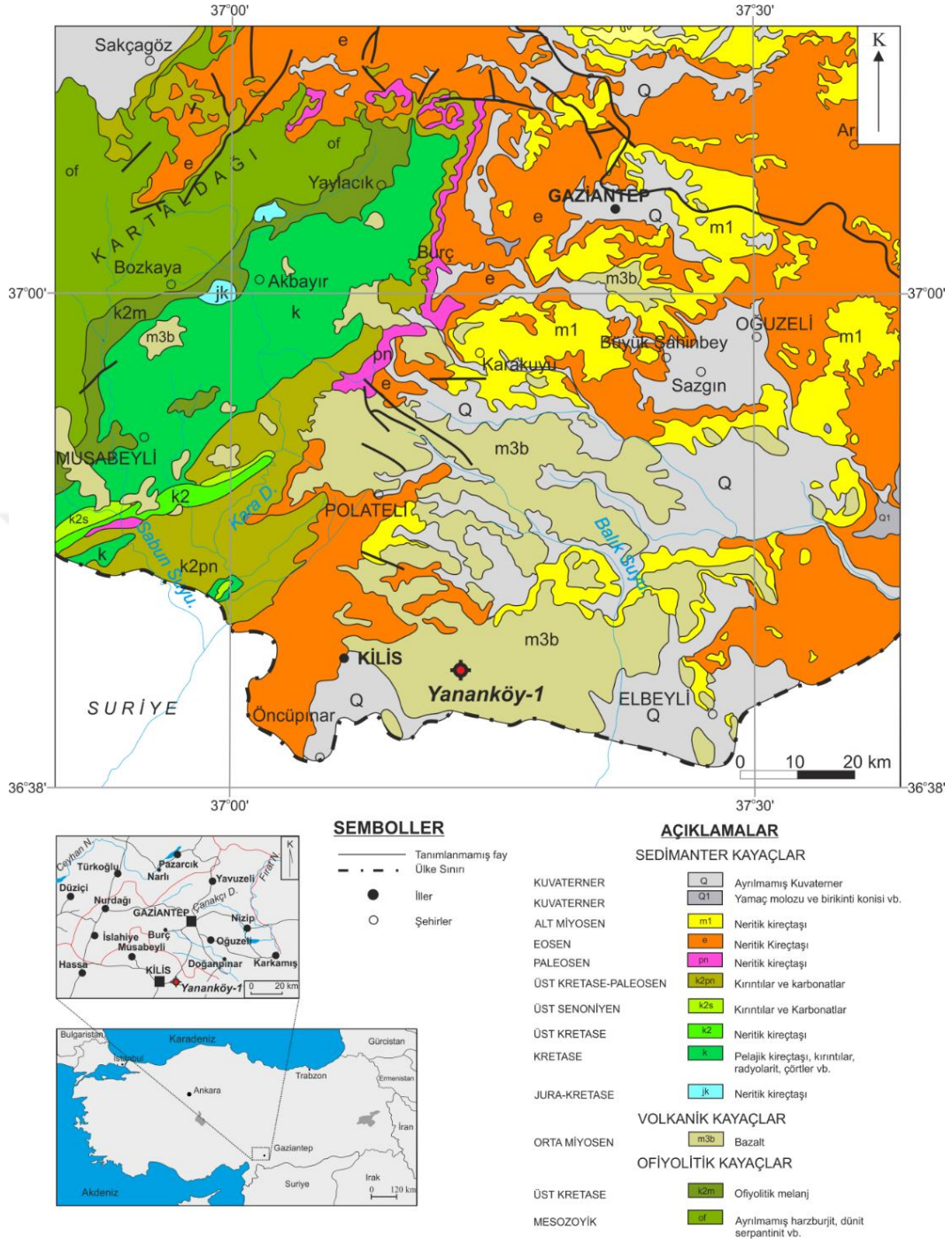
Türkiye'nin Güneydoğu Bölgesinde, Toros kuşağı ile sınırlı olan Arap Plakasının kuzey kısmı bulunmaktadır. Bu alanda Üst Kretase Mardin Grubu, Gaziantep, Adıyaman, Diyarbakır ve Mardin dahil olmak üzere birçok ilde yer almaktadır (Şekil 16).

Mardin karbonatlar Grubunun çökelişi Kretase döneminde olmuştur, bu Grup dört formasyona bölünebilir. Kronolojik olarak Arap Formasyonu, Sabunsuyu Formasyonu, Derdere Formasyonu ve Karababa Formasyonu olarak ayrılmaktadır (Şekil 17).

Mardin grubundaki Karababa ve Derdere formasyonları sırasıyla Orta Cenomaniyen - Kampiyen'de değerlendirilir. Bu formasyonların, Arap Plakasının kuzeye bakan pasif kenarı boyunca şelf ve intrashelf havzalarında çökeldiği belirtilmiştir (Kara-Gülbay vd. 2014).

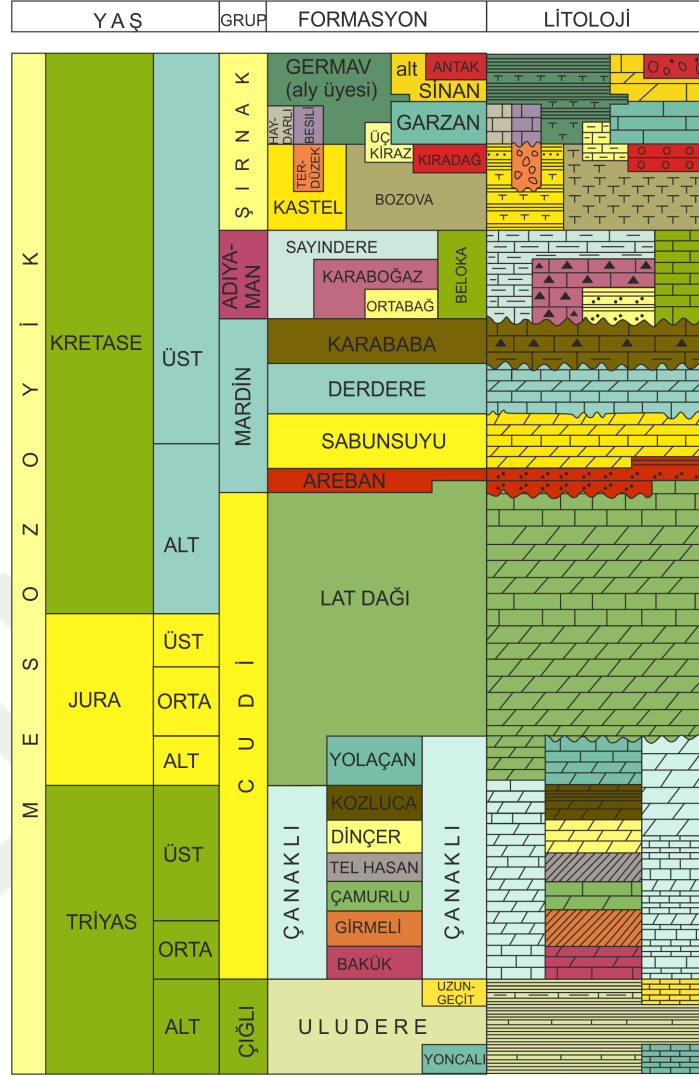
Karababa Formasyonu Beloka Formasyonu ile uyumsuz bir şekilde örtülür ve Derdere Formasyonu üzerinde yer alır (Demirel, 2004). Benzer şekilde Kara-Gülbay vd. (2014) Karababa Formasyonu'nun kalınlığının 77 m. ila 133 m arasında değiştiğini ve düzensiz olduğunu belirtmiştir. Petrol açısından Türkiye'nin Güneydoğu bölgesi önemlidir, çünkü en önemli petrol sahalarının (Çemberlitaş, Silivanka, Dodan, Camurlu, diğerleri arasında) bulunduğu yer burasıdır. Buna göre, Karababa Formasyonu bu sisteme giren en önemli kaynaklardan biridir.





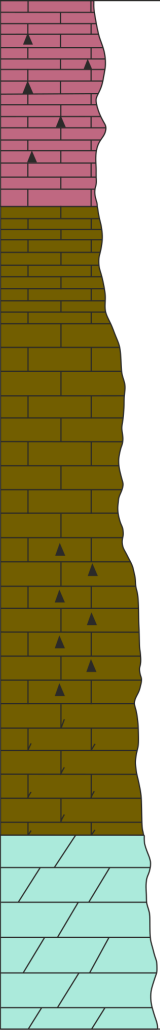
Şekil 16. Karababa Formasyonu çalışma alanının coğrafi konumu ve Yananköy-I'nin konum alanı (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).





Şekil 17. Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu bölgesinin stratigrafik kesit (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Karababa-B üyesi 42 m kalınlığındadır ve ince - orta tabakalı, nadiren kalın tabakalı mikritik kireçtaşlarından oluşmaktadır. Bu üye, özellikle tabanda glokonit ve fosfat taşıyan tabakalar içerir. Boyutları 1 ila 10 cm arasında değişen sık görülen çört mercikleri veya nodülleri, Karababa B üyesinin en ayırt edici özellikleridir. Son olarak Karababa-C üyesi yaklaşık 15 m kalınlığında biyoklastik kireçtaşı ve kısmen dolomitlerden oluşmaktadır (Kara-Gülbay ve Korkmaz, 2012). Şekil 18'de Karababa Formasyonunun üç üyesi ve litoloji özellikleri gösterilmiştir.

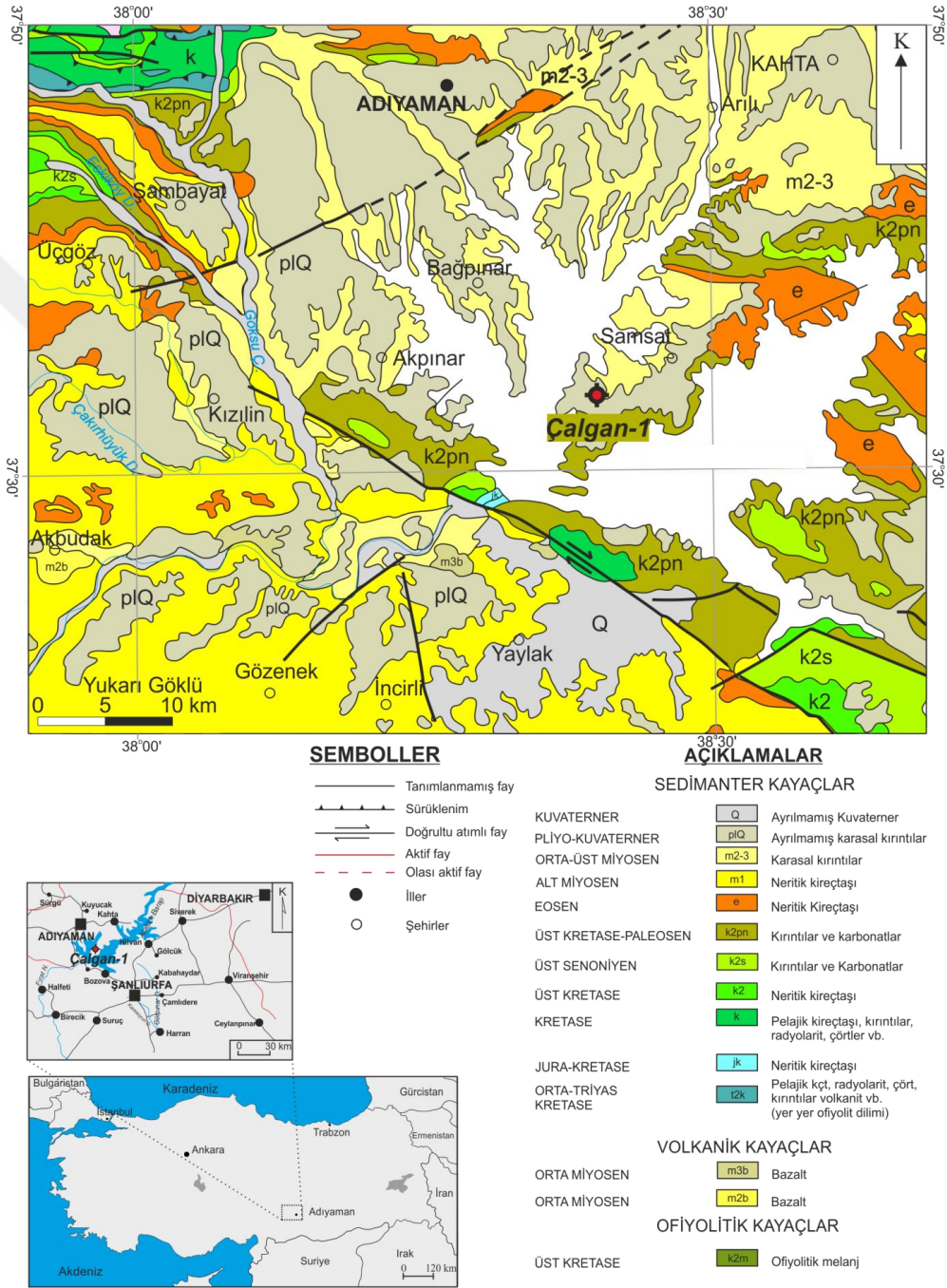
YAŞ	GRUP	FORMASYON	KALINLIK (m)	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR
ORTA KAMPANIYEN	ADİYAMAN	KARABOĞAZ			KİREÇTAŞI: Gri renkli, ince tabakalı
ÜST KONIYASİYEN - ? ALT KAMPANIYEN	M A R D İ N	K A R A B A B A	106.50		KİREÇTAŞI: Bej renkli, ince-orta tabakalı, iyi tabakalanmalı
SENOMANIYEN ALT TURONIYEN	DERDERE	A? B C			KİREÇTAŞI: Bej renkli, orta tabakalı, iyi tabakalanmalı, çörtlü DOLOMİTİK KİREÇTAŞI: Gri renkli, kalın tabakalı, iyi tabakalanmalı
					DOLOMİT: Bej renkli, kalın tabakalı, iyi tabakalanmalı

Şekil 18. Karababa Formasyonunun stratigrafik kesiti (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Bu çalışmada denizel kaynak kaya grubunda değerlendirilen Karababa Formasyonu Gaziantep'in güneybatısında açılan Yananköy-1 kuyusundan örneklendirilmiştir. Birimin kaynak kaya özelliği taşıyan ve Karababa A üyesi olarak tanımlanan alt kesiminden (2270-2322m derinlik) toplam 9 adet killi kireçtaşı kırıntı örneği alınmıştır.

### 3.1.5. Karaboğaz Formasyonu

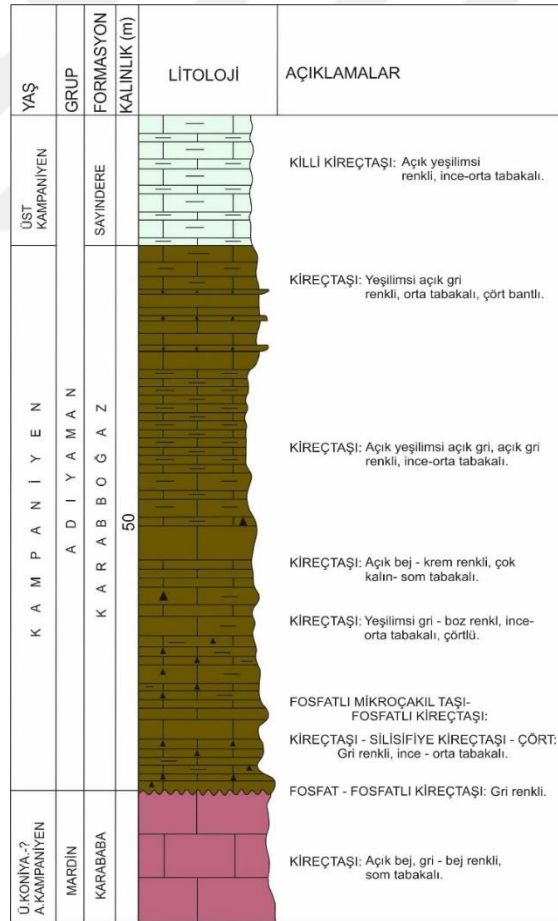
Toros Kuşağı ve Arap Plakası kenarında olan Güneydoğu Türkiye'de Adıyaman ili bulunmaktadır. Burada aynı adı taşıyan Jeolojik grup gözlenebilir ve bu birimde Karaboğaz Formasyonu Sayındere, Ortabağ ve Beloka Formasyonları birlikte gözlenebilir.



Şekil 19. Karaboğaz Formasyonu'nun çalışma alanının ve Çalgan-I kuyusunun yer coğrafi konumu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Karaboğaz Formasyonu, siyah renkli kireçtaşı, çört, fosfatlar, glokonit ve organik maddelerden oluşur. Derin deniz çörtleri, fosfatları ve yüksek miktarda organik madde içerir ve koyu renklidir. Karbonat sekansı, planktonik foraminifer içerir ve anoksik koşullar altında çökelmiştir (Bahtiyar, 1999) (Şekil 20). Karaboğaz Formasyonu Erken Kretase, özellikle de Kampaniyen yaşlıdır. Bu birimin Karababa formasyonu üzerine uyumsuz olarak gelmekte ve Sayindere Formasyonu tarafından uyumlu olarak üzerlenmektedir (Şekil 20). Karaboğaz Formasyonu'nun kalınlığı 19 - 69 m arasında değişmektedir.

Karaboğaz Formasyonu, siyah renkli kireçtaşı, çört, fosfatlar, glokonit ve organik maddelerden oluşur. Derin deniz çörtleri ve fosfatları” yüksek miktarda organik madde içerir ve koyu renklidir. Karbonat sekansı, planktonik foraminifer içerir ve anoksik koşullar altında çökelmiştir (Bahtiyar, 1999) (Şekil 20).



Şekil 20. Karaboğaz Formasyonunun stratigrafik kesiti (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

### 3.1.6. Dadaş Formasyonu

Diyarbakır İli, Arap Plakasının Doğu Toros Kuşağı sınırının yakınında yer almaktadır. Bu ilin Ergani İlçesi bazı örneklerin toplandığı yerdir. Bu örnekler, Diyarbakır Grubu ve alt bölümleri olan üç formasyona (Dadaş, Hazro ve Kayayolu) karşılık gelmektedir (Şekil 21). Alt Silüriyen-Alt Devoniyen Dadaş Formasyonu sadece Diyarbakır yakınlarındaki Hazro ve Korudağ antiklinallerinin çekirdeklerinde ortaya çıkar. Bu formasyon Hazro Formasyonu ile örtülür ve Bedinan Formasyonu üzerine gelmektedir (Şekil 22).

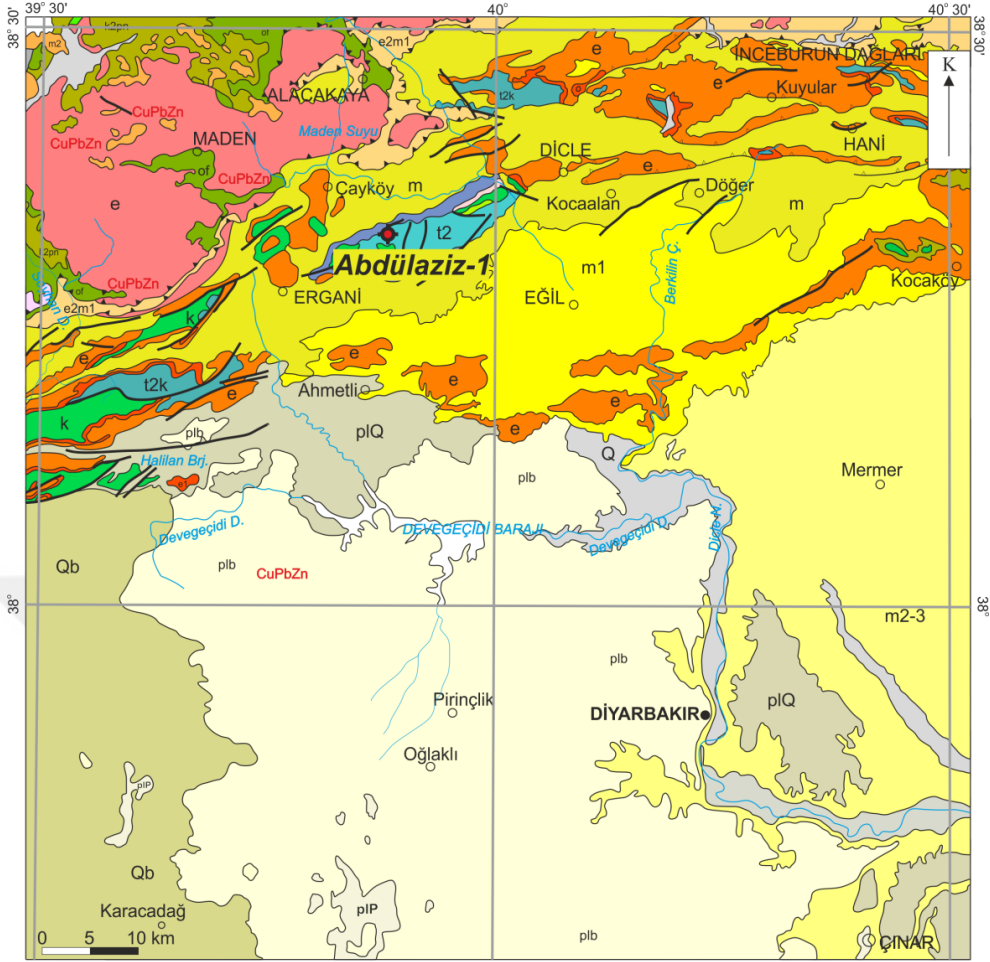
Dadaş Formasyonu'nun kalınlığı, mostralarda ve araştırma kuyularında değişkendir, kabaca 19-220 m arasında değişmektedir. Bu birim her yerde tam olarak açığa çıkmamıştır.

Özdemir ve Ünlügenç (2013) bu birimlerin litoloji bileşimlerini incelemiş ve Dadaş Formasyonunun; Dadaş-I, Dadaş-II ve Dadaş-III olarak üç üyeye ayrıldığı sonucuna varmışlardır.

Dadaş- I üyesinin kalınlığı yaklaşık 65 m'dir. Bu birim karbonatlı (kumtaşı) arakatmanlı gri renkli şeyllerden oluşur; formasyonun üstündeki bazı yerlerde ince katmanlı beyaz bir kireçtaşı tabakası vardır. Anadolu'da bu formasyonun (Dadaş - I üyesi) alt yüzeyleri görülmez.

Dadaş - II üyesi, Silüriyen birimlerinin en yaygın ve en kalın üyesidir ve çoğunlukla bazı karbonatlarla (kumtaşı) aralanmalı olarak bulunan pirit nodülleri olan koyu gri-yeşil şeyllerden oluşur. Bu üyenin alt kısımları Korudağ Dağı'ndadır.

Dadaş - III üyesi Silüriyen-Erken Devoniyen yaşlıdır. Bu birim, tabanda şeyllerden oluşan regresif katmanlardan ve ardından sekansın üst kısmında kumtaşı ve kumlu dolomitlere geçen şeyl, kireçtaşı, silttaşlarından oluştuğu gözlenmiştir (Öztürk 2016), (Şekil 23).



#### SEMBOLLER

- Tanımlanmamış fay
- Ters fay (bindirme)
- Sürüklenme
- İller
- Şehirler

#### AÇIKLAMALAR

##### SEDİMANTER KAYAÇLAR

- |                        |      |   |
|------------------------|------|---|
| KUVATERNER             | Q    | Ayrılmamış Kuvaterner   |
| PLİYO-KUVATERNER       | plQ  | Ayrılmamış karasal kırıntılar   |
| ORTA-ÜST MİYOSEN       | m2-3 | Ayrılmamış karasal kırıntılar   |
| ORTA MİYOSEN           | m2   | Ayrılmamış karasal kırıntılar   |
| ALT MİYOSEN            | m    | Kırıntılar karbonatlar  |
| ALT MİYOSEN            | m1   | Netirik kireçtaşı   |
| ORTA EOSEN-ALT MİYOSEN | e2m1 | Kırıntılar karbonatlar  |
| ALT-ORTA EOSEN         | e1-2 | Volkanik ve sedimenter kayalar  |
| EOSEN                  | e    | Netirik Kireçtaşı   |
| ALT EOSEN              | e    | Karasal kırıntılar  |
| KRETASE                | k    | Pelajik kireçtaşı, kırıntılar, radyolant, çörtler vb.                           |
| ORTA-TRİYAS            | t2   | Netirik kireçtaşı   |
| ORTA-TRİYAS            | t2k  | Pelajik kçr, radyolant, çört, kırıntılar volkanit vb. (yer yer ofiyolit dilimi) |
| KRETASE                | t2k  |   |

##### VOLKANİK KAYAÇLAR

- |            |     |                     |
|------------|-----|---------------------|
| KUVATERNER | Qb  | Bazalt              |
| PLİYOSEN   | plb | Bazalt              |
| PLİYOSEN   | plP | Piroklastik kayalar |

##### OFİYOLİTİK KAYAÇLAR

- |                      |      |  |
|----------------------|------|--|
| ÜST KRETASE-PALEOSEN | e2m1 | Kırıntılar ve karbonatlar                  |
| MESOZOYİK            | of   | Ayrılmamış harzburjit, dünit serpantin vb. |

Şekil 21. Dadaş Formasyonu çalışma alanının ve Abdülaziz-I kuyusunun coğrafi konumu (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

Y A Ş		GRUP	FORMASYON	LİTOLOJİ
P A L L E O Z O Y I K	PERMİYEN	ÜST	TANIN	GOMANİBRİK
				KaŞ
	KARBONİFER	ALT	Z A P	KÖPRÜLÜ
				BELEK
	DEVONİYEN	ÜST	DIYARBAKIR	YIĞINLI
				KAYAYOLU
				HAZRO
	SİLÜRİYEN	ÜST ALT	DIYARBAKIR	DADAŞ
	ORDOVİSİYEN	ÜST	H A B U R	BEDİNAN
				ORTA
				ALT
	KAMBRİYEN	ÜST	D E R İ K	SOSİNK
				ORTA
ALT				
PREKAMBRİYEN		D E R İ K	KORUK	
			SADAN	
			TELBSMİ	

Şekil 22. Türkiye'nin Güneydoğu Bölgesinin stratigrafik kesiti (Kara - Gülbay ve diğ. 2018).



YAŞ	GRUP	FORMASYON	ÜYE	KALINLIK(m)	LİTOLOJİ	A Ç I K L A M A L A R			
ALT DEVONİYEN	ALT SİLÜRİYEN - ALT DEVONİYEN D İ Y A R B A K I R	HAZRO	III	36.50		ŞEYL: Gri, yeşilimsi gri renkli. KUMTAŞI: Beyaz renkli, yer yer asfalt			
I						II	169.00	267.50	ŞEYL: Gri, yeşilimsi gri, kahve renkli. SİLT TAŞI: Gri, grimsi beyaz renkli. KİREÇ TAŞI: Kiri beyaz, yer yer kahverengimsi renkli.
									ŞEYL: Gri, koyu gri, yer yer kahve renkli, laminalı, asfalt lekeli, milli, yer yer milt taşı ve kırı beyaz renkli kireç taşı bantlı.
ORTA-ÜST ORDOVİSİYEN	HABUR	BEDİMAN				KİREÇ TAŞI: Kiri beyaz, yer yer kahverengimsi renkli. ŞEYL: Gri, koyu gri, yeşilimsi gri, kahve renkli, yer yer grimsi beyaz, gri renkli silt taşı bantlı. ŞEYL: Koyu gri, kahvems renkli. KUMTAŞI: Beyaz renkli. SİLT TAŞI: Koyu gri, kahvems renkli.			

Şekil 23. Dadaş Formasyonunun stratigrafik kesiti (Kara-Gülbay ve diğ. 2018).

### 3.2. Organik Jeokimya

Teorik olarak Organik Jeokimya, kimyanın temel bilgi ve prensiplerini ve Organik Kimya ve Jeolojiyi birleştiren bir bilimdir. Bir jeolojik birimde mevcut olan organik bileşiklerin kökeni, tipi, üretimi, olgunluğu ve değişkenliği gibi organik madde ile ilgili problemlerin tanımlanmasına, belirlenmesine, karşılaştırılmasına, ilişkilendirilmesine ve çözülmesine yardımcı olmaktadır.

Bu bağlamda, araştırmada incelenen 6 jeolojik oluşumun her birinin örnek verileri incelenmiş ve farklı jeokimyasal yöntemler ve analizler kullanılarak Piroliz (Rock - Eval), Toplam Organik Karbon (TOK), Gaz Kromatografisi (GC) ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GS/MS) gibi bir dizi analiz yapılmıştır.



### 3.2.1 Toplam Organik Karbon (TOK) ve Piroliz (Rock-Eval) Analizleri

#### 3.2.1.1 Piroliz (Rock-Eval) Analizleri

Piroliz işlemi, yüksek sıcaklık altında oksijen kullanmadan organik maddenin ayrışmasından oluşur. Bilimsel olarak, bir sedimanter kaya örneği içindeki organik madde miktarını ve potansiyel kaynak kayayı belirlemek için Piroliz kullanılır. Başka bir deyişle, bu süreç, kerojenin ne kadarının petrole dönüştüğünü ve ne kadarının daha yüksek bir sıcaklıkta dönüştürülebileceğini belirlemeye yardımcı olur.

Beaumont ve Foster, (2000) Piroliz analizinde, numune içindeki organik maddenin pirolize edildiğini ve sonra yakıldığını açıklamaktadır. Bu işlem sırasında, salınan Hidrokarbon ve Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) miktarı ölçülür, bu verilerle Scientifics ilgili analizi yapar. Pirolizi belirlemek için kullanılan ana yöntem Rock-Eval Tekniğidir; bu teknik Fransız Petrol Enstitüsü tarafından geliştirilmiştir. Bununla birlikte, son yıllarda bu teknik piroliz analizlerinde daha iyi sonuçlar elde etmek amacıyla mükemmelleştirilmiştir; Vinci Technologies S.A. bu şekilde Rock-Eval 6 tekniğini geliştirdi.

Lafargue vd. (1998), Rock-Eval 6 tekniğinin aynı anda piroliz ve oksidasyondan oluştuğunu ve fırınların 100 ° C ila 850 ° C arasında işlem yaptığını (önceki Rock-Eval analizinde 180 ° C ila 600 ° C yerine) göstermektedir. Lafargue vd. (1998), karasal tip III organik maddenin termal bozunmasını tamamlamak için 850 °C'ye kadar bir sıcaklığa sahip piroliz tekniğinin gerekli olduğunu açıklamaktadır; piroliz sıcaklığını en son versiyonlara kıyasla artırmanın nedeni Hidrojen İndeksinin ölçüsünün daha doğru olmasını sağlamaktır.

Ek olarak, piroliz başlangıç sıcaklığının 100°C'ye düşürülmesi yerinde cutting analizleri, rezervuar çalışmaları ve toprak kirliliği çalışmaları için yararlı sonuçlar vermektedir (örneğin benzin, dizel, yağ ve jet yakıtı gibi hafif bileşenleri içeren örnekler için). Bu düşük sıcaklık hafif bileşenlerin (özellikle kaynama noktasına yakın bileşenlerin) ayrılma sıcaklığının optimize edilmesini sağlar (Lafargue ve diğ. 1998).

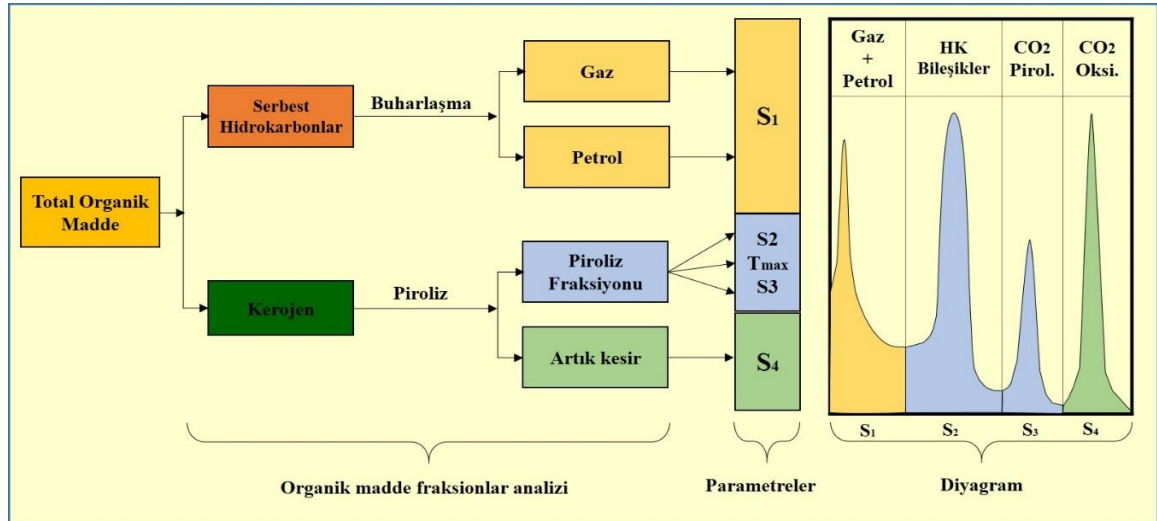
Genel olarak, Rock-Eval Piroliz tekniği bir kaba (100 mg toz haline getirilmiş kaya) bir örnek konulmasını içerir ve dikkatlice ölçülen bir oranda aşamalı olarak ısıtılır; 100-300 ° C aralıkları arasında herhangi bir serbest hidrokarbon uçucu hale getirilir ve sonuçlar tablo haline getirilmeden ve bir log üzerine çıkarılmadan önce kaydedilir. Bu noktadan sonra sıcaklık kademeli olarak 850 °C'ye yükselmeye devam eder.

Bu çözünmeyen kerojenin termal çatlama sürecinin meydana geldiği aşamadır ve son olarak diğer hidrokarbonlara ek olarak kerojen CO<sub>2</sub> serbest bırakmaktadır. Tüm bu işlemler

Pyrogram adlı bir çizelgede belgelenmekte ve temsil edilmektedir (McCarthy vd. 2011). Şekil 24, birinci pik olan S<sub>1</sub>, analizden önce numunede bulunan serbest hidrokarbonları temsil eder; bu hidrokarbonlar, yeraltında üretildi ancak piroliz sırasında atıldı. S<sub>1</sub> birimi, gram numune başına (mg Hc / g numune) kaç miligram hidrokarbonun damıtıldığını göstermektedir.

İkinci pik olan S<sub>2</sub>, numunenin termal pirolizi sırasında üretilen hidrokarbonların hacmini temsil eder; örneğin ağır hidrokarbonların çatlaması ve kerojenin termal bozulması. S<sub>2</sub> birimi, bir gram numunenin kaç miligram kalıntı hidrokarbonla (mg Hc/g örneği) temsil edildiğini gösterir.

S<sub>3</sub> piki, kaya gramı başına miligram (mg CO<sub>2</sub> / g örneği) olarak ifade edilen kerojenin termal parçalanması sırasındaki CO<sub>2</sub> verimidir. Son olarak, S<sub>4</sub> piki kayanın gramı başına miligram karbon olarak ifade edilen numune içindeki artık karbon içeriğidir (Beaumont ve Foster, 2000). McCarthy vd. (2011), pirolizin ayrıca kerojen çatladığında ve ağır hidrokarbonlar üretildiğinde maksimum sıcaklığı temsil eden bir Tmax pikini kaydettiğini ve ürettiğini, bu değere işlemin ikinci aşamasında, özellikle S<sub>2</sub>'nin üretildiği sırada ulaşıldığını belirtmişlerdir. Tmax, organik maddenin termal evrimini karakterize etmek için çok yararlıdır, ancak jeolojik sıcaklıklarla karıştırılmamalıdır.



Şekil 24. Analiz edilen kayaların toplam organik maddesinin farklı kısımlarını, karşılık gelen parametreleri ve kayıtlarını gösteren Rock-Eval VI genel şeması (Lafargue, Marquis, & Pillot, 1998).

### 3.2.1.2 Toplam Organik Karbon (TOK)

Toplam Organik Karbon (TOK) tipik olarak hidrokarbon üretme potansiyeli gösteren bir formasyonun genel potansiyelini değerlendirmek için yapılan bir analizdir. Merrill vd. (1991) göre TOK, bir jeolojik birim içindeki organik madde miktarının bir ölçümüdür, yani bir kayada bulunan organik madde miktarıdır. Genel olarak, kayaların içinde bulunan organik madde, jeolojik zaman boyunca gömülü olan çeşitli biyolojik kökenlerden gelir.

Aynı şekilde Merrill vd. (1991) belirli miktardaki sediman numunesinin üç bileşenin tanımlanmasının mümkün olduğunu açıklamaktadır; (a) Ekstrakte Edilebilir Organik Madde İçindeki Karbon (EOM Karbon), (b) Dönüştürülebilir Karbon ve (c) Artık Karbon Fraksiyonu, (Şekil 25). Son iki bileşen Kerojene dahil edilmektedir.

- a) EOM Karbon, halihazırda üretilen petrol ve gaz içinde bulunan karbondan oluşur. Kerojenlerin Termal Kırılması ve doğrudan dahil edilen biyolojik belirteçlerden elde edilir. Numune içindeki bu fraksiyon TOK içinde çok küçüktür (Şist veya Karbonat numuneleri durumunda, EOM Karbon fraksiyonu genellikle TOK'nin% 1'inden azdır).
- b) Dönüştürülebilir karbon kerojenin içinde bulunmaktadır. Bu fraksiyon, bir sediman örneğinin petrol ve gaz üretme potansiyelini temsil eder.
- c) Üçüncü kısım (Artık Karbon), kerojenin bir parçasıdır ve kimyasal yapısı ve bileşimi nedeniyle petrol ve /veya gaz üretme potansiyeli olmayan bir formda bulunan organik karbonu temsil eder. Bunun nedeni, yüksek derecede yoğunlaşmış kimyasal yapıdır yani Organik Karbon birimi başına sınırlı hidrojene sahiptir.

Rock-Eval Piroliz analizini ve TOK çalışmasını takiben; elde edilen veriler kaynak kayaların kerojen tipi, olgunluk değerlendirmeleri ve jeokimya analizindeki diğer önemli parametreler gibi bazı özelliklerini belirlemek için kullanılmaktadır

- a) Hidrojen İndeksi (HI): Bir kaya örneğinin normalleştirilmiş hidrojen içeriğidir. Bu parametre S<sub>2</sub>/TOK oranından türetilir. HI değeri, kerojen içindeki hidrojen miktarı ile orantılıdır; yüksek HI değerleri petrol üretme potansiyeline işaret etmektedir (Mc Carthy ve diğ., 2011).

$$HI = (S_2 \times 100)/TOC \quad (1)$$

- b) Oxijen İndeksi (OI): Bir kaya örneğinin normalleştirilmiş oksijen içeriğidir. Bu parametre CO<sub>2</sub>/TOK oranından elde edilmektedir. OI değeri, kerojen içindeki oksijen miktarı ile ilişkilidir (Mc Carthy ve diğ., 2011).

$$OI = (S_3 \times 100)/TOC \quad (2)$$

- c) Üretim İndeksi (Üİ): Dönüşüm oranı olarak da adlandırılmaktadır. Kerojenin serbest hidrokarbonlara dönüşümünün bir göstergesidir. Bu parametre, pirolizin birinci ve ikinci aşamaları sırasında üretilen hidrokarbonlar arasındaki ilişkiden türetilir (Mc Carthy ve diğ., 2011).

$$\text{Üİ} = S_1/(S_1 + S_2) \quad (3)$$

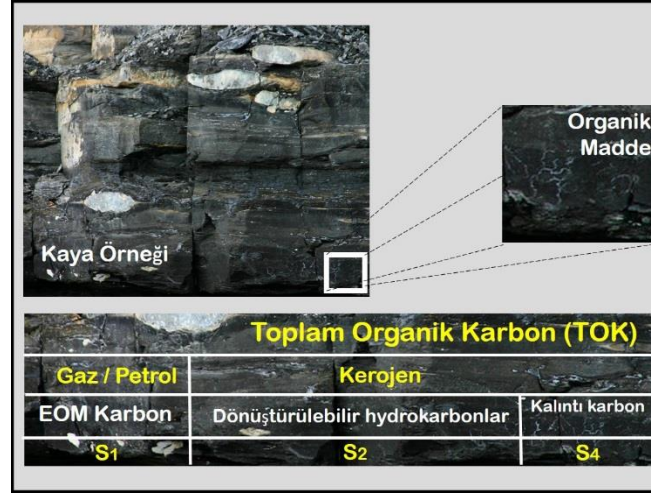
- d) Potansiyel Ürün (PÜ): Hidrokarbon kaynak potansiyeli olarak da adlandırılır; bu parametre yeterince olgun bir kaynak kayanın üretebileceği maksimum hidrokarbon miktarını temsil eder (Mc Carthy ve diğ., 2011).

$$PÜ = S_1 + S_2 \quad (4)$$

- e) S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>: HI ilişkisinin OI'ye bölünmesi olarak temsil edilebilir (Jarvie ve Tobey, 1999).

### 3.2.1.3 Organik Madde Miktarı

TOK'un önemi, bir jeolojik birimin hidrokarbon üretme potansiyelini belirleme yeteneğinde yatmaktadır. Çünkü ticari miktarda hidrokarbon elde etmek için yeterli organik madde gereklidir. Bununla birlikte, bu karbon dönüştürülebilir bir formda mevcut olmalıdır. Mc Carthy vd. (2011) TOK'un organik maddenin miktarını değil kalitesini gösterdiğini vurgulamaktadır.



Şekil 25. Tortu örneğinde organik karbon dağılımının modeli (Merril ve diğ. 1991).

Beaumont ve Foster'a (2000) göre, organik madde miktarı bir örnek içindeki organik maddenin zenginliği ile doğrudan ilişkilidir. Beaumont ve Foster (2000) Tablo 1'i kaynak kayaların TOK içeriğine göre zenginliğini değerlendirmek için bir kılavuz olarak kullanmaktadır.

Tablo 1. Şeyl ve karbonatlarda TOK içeriğinin yorumlanması (Beaumont and Foster, 2000).

Kaynak Kaya	Şeyllerinde TOK (%)	Karbonatlarında TOK (%)
Fakır	0.0 – 0.5	0.0 – 0.2
Uygun	0.5 – 1.0	0.2 – 0.5
İyi	1.0 – 2.0	0.5 – 1.0
Çok iyi	2.0 – 5.0	1.0 – 2.0
Mükemmel	> 5.0	> 2.0

Merrill vd. (1991) tarafından TOK içeriğine göre kaynak kayalar sınıflandırılmış ve bu sınıflama Tablo 2'de verilmiştir. Merrill vd. (1991) numunelerin, belirli koşullarda seyreltildiği veya zenginleştirildiği kesimlerden alındığında bu sınıflamanın etkilenebileceğini açıklamaktadır. Merrill vd, (1991) bu sorunun daha fazla miktarda numune alınarak çözüleceğini belirtmektedir.

Tablo 2. TOK içeriğine göre kaynak kaya sınıflaması (Merril, ve diğ., 1991).

<b>Organik Madde Miktarı</b>	<b>TOK (%)</b>
Yetersiz	0.0 – 0.5
Orta	0.5 – 1.0
Yeterli	> 1.0

Son olarak, Beaumont ve Foster (2000) bu parametrenin kullanımı hakkında önemli bir referans oluşturmuşlardır. TOK miktarı bir olgunluk parametresi değildir ve olgunluk seviyesini belirlemez. TOK sadece bir sediman örneğinde bulunan organik madde miktarını belirlemektir.

#### **3.2.1.4 Organik Madde Tipi**

Organik madde türünü belirlemek için organik maddenin geldiği sedimanter ortamı tanımlamak önemlidir. Çünkü ortam ve malzemenin kökeni (karasal ve sucul algal kökenli) kaya içerisinde bulunan ve üretilen organik maddenin türünü gösterecektir. Benzer şekilde, tortul kayalardaki organik madde ile ortaya çıkan iki özelliğin incelenmesini vurgulamak zorunludur; bu özellikler ısı ve basınçtır. Bu özelliklerin önemi, bunların artmasının organik maddeyi humin adı verilen bir maddeye ve ardından kerojene dönüştürmesine izin vermesidir. Beaumont ve Foster (2000), kerojenin tanımını, normal organik çözücülerde çözünmeyen tortul kayaların tortul organik bileşeninin bir parçası olarak belirtmiştir.

Kerojen tipik olarak alg ve odunsu bitki materyalinin bileşenidir. Kerojen, bitüm ile karşılaştırıldığında yüksek bir moleküler ağırlığa sahiptir. Genel olarak bitüm, kerojenin ısısal olarak oluşturduğu bir türevidir, ancak organik çözücülerde çözünmektedir.

Öte yandan, organik madde tipi ile kerojen arasında güçlü bir ilişki vardır. Biyolojik girdi, stratigrafi, çökme ortamı ve süreçler gibi özellikler iç içe geçmiş durumdadır ve bu da kerojenin organik madde türü olarak sınıflandırılmasını eşit olarak kabul eder. Bu anlamda, organik madde tipinin (kerojen) sınıflandırılması aşağıda detaylandırılmıştır.

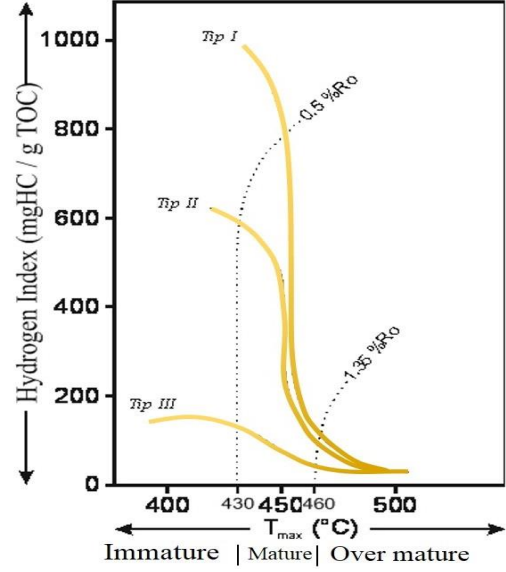
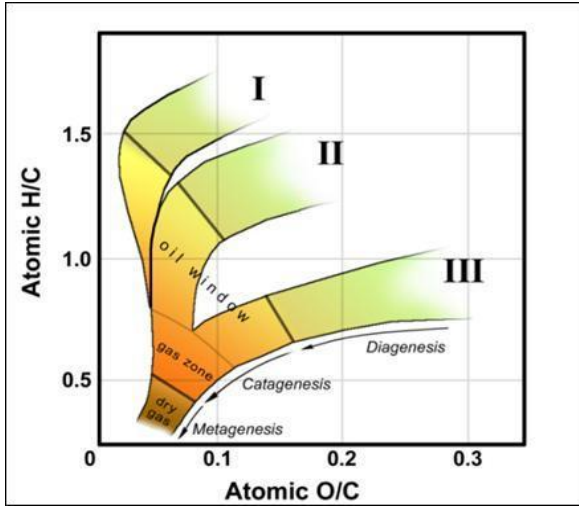
- a) Tip I Kerojen: Bu kerojen ağırlıklı olarak kaynak kayada korunmuş hidrojen bakımından en zengin organik maddeden oluşur; çünkü hidrojen bakımından

zengindir ve oksijen bakımından fakirdir. Mc Carthy vd. (2011) bileşiminin alg, plankton veya çökeltide yaşayan bakteri ve mikroorganizmalar tarafından yeniden işlenen diğer maddelerden türetildiğini açıklamaktadır. Kerojen tip I genellikle göl ortamlarında hatta bazı durumlarda deniz ortamlarında oluşmaktadır. Benzer şekilde petrole eğilimli olabilir, ancak ısısal evrime bağlı olarak gaz da üretebilir.

- b) Tip II Kerojen: Tip I ve Tip III kerojen arasında bir kompozisyonu temsil eder, ancak bunların bir karışımı değildir. Bu kerojenin nispeten yüksek bir H/C konsantrasyonu ve düşük bir O/C oranı vardır. Mc Carthy vd. (2011) bu kerojenin, bakteriler tarafından yeniden işlenen plankton kalıntılarında türetildiğini tarif etmektedir. Benzer şekilde, tip II kerojen derin deniz ortamlarındaki indirgen ortamlarda üretilir; sıcaklığın artması ve olgunlaşma ile petrol ve gaz üretir.
- c) Tip III Kerojen: Tip I ve II kerojen ile karşılaştırıldığında Tip III kerojen, yüksek oksijen konsantrasyonuna ve düşük bir hidrojen konsantrasyonuna sahiptir bu nedenle Tip III kerojen kuru gaz üretir. Bu kerojenin türetilmesi genellikle sığ, derin deniz ve denizel olmayan ortamlara biriken karasal bitki kalıntılarında kaynaklanmaktadır (Mc Carthy ve diğ., 2011).
- d) Tip IV Kerojen: Jeokimyacılar tarafından kullanılan yaygın bir terim değildir, çünkü Tip III kerojen ile ayırt edilmesi kolay değildir. Hidrojen bileşimi, yüksek karbon konsantrasyonuna kıyasla zayıftır. Bu kerojen, aşınmadan sonra yeniden işlenmiş eski tortularda bulunan artık organik maddeden oluşmaktadır.

Farklı kerojen türlerinin (organik madde) tanımı ile jeokimyasal bir karakterizasyon yapmak için kullanılan önemli parametreler vardır. Şekil 26, Van Krevelen Diyagramını göstermektedir. Bu grafik, kerojen tipini ve olgunluk seviyesini tanımlamak için kullanılmaktadır. Hidrojen ve oksijenin atom oranlarına göre kerojenin değişimi görülebilir.

Aynı şekilde Şekil 27'deki diyagram kerojenin tipini belirlemek için kullanılır, HI ve Tmax diyagramı, kerojen tipini belirlerken aynı zamanda vitrinit yansımasını dikkate alarak (Ro) örneklerin olgunluğu hakkında da fikir vermektedir.



Şekil 27. Krevelen Diyagramı; hidrojen / karbon atom oranlarının (H/C) ve karbon oksijen oranlarının (O/C) gösterimi. Kerojen tiplerini yorumlamak için kullanılır (Aderoju, 2016).

Şekil 26. Hidrojen İndeksi ve Tmax kerojen tipi belirleme diyagramı (Mukhopadhyay, Wade, ve Kruge, 1995)

Organik madde tipini belirlemek için kullanılan HI parametresi; daha önce Mc Carthy vd. (2011) tarafından açıklanmış olup, HI, H / C oranından elde edilmektedir. Bu önermeyi dikkate alarak yapılmış olan iki ayrı sınıflama aşağıda verilmiştir (Tablo 3, 4).

Tablo 3. Hidrojen İndeksi değerlerine göre kerojen tipi ve türetilecek hidrokarbon türü sınıflaması (Jarvie ve Tobey., 1999).

HI (mg HC/ gTOK)	Kerojen Tipi / Hidrokarbon yatkını / tortul ortamı
< 50	Tip IV (Gaz yatkını)
50 – 200	Tip III (Gaz/Petrol / Genellikle Karasal)
200 – 350	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol yatkını)
350 – 700	Tip II (Petrol yatkını / Genellikle deniz)
> 700	Tip I (Petrol yatkını / Genellikle göl)

Tablo 4. HI değerlerine göre hidrokarbon türüm tipi sınıflaması (Merrill ve diğ., 1991).

HI (mg HC/ gTOK)	Hidrokarbon yatkını
< 150	Gaz / Kömür
150 – 300	Karışık
> 300	Petrol



Jarvie ve Tobey'e (1999) göre,  $S_2 / S_3$  oranı, kerojen tipini ve hidrokarbon türünü olanı belirlemek için de kullanılmaktadır. Tablo 5 ve 6'da  $S_2/S_3$  oranına göre kerojen tipi ve hidrokarbon türü sınıflama aralıkları verilmiştir.

Tablo 5.  $S_2/S_3$ , kerojen tipi ve hidrokarbon türü sınıflaması (Jarvie ve Tobey, 1999).

$S_2/S_3$	Kerojen Tipi / Hidrokarbon yatkını
0 – 2.50	Tip III, Gaz yatkını
2.50 – 5.00	Tip III, Gaz/Petrol yatkını
> 5.00	Tip I veya II, Petrol yatkını

Tablo 6. Kaynak kayalar için  $S_2 / S_3$  değerlerine göre, hidrokarbon türü belirleme sınıflaması (Merrill ve diğ., 1991).

$S_2/S_3$	Hydrocarbon yatkını
< 3	Gaz yatkını
2 – 5	Karışık
> 5	Petrol yatkını

### 3.2.1.5 Organik Madde Olgunluğu

Rock-Eval Piroliz analiz sonucunda elde edilen iki parametreyi kullanarak olgunluk seviyesini belirlemek mümkündür. İlk parametre  $T_{max}$  ve ikincisi üretim indeksidir. Bazı çalışmalarda  $T_{max}$  kullanımı ile daha iyi bir sınıflandırma yapmak için  $R_o$ 'nun değerinin dikkate alındığını vurgulamak önemlidir. Hatta örneklerin olgunluk seviyesini belirlemek için HI ve  $T_{max}$  diyagramı (Şekil 27) kullanılabilir.

Jarvie ve Tobey (1999), olgunluk seviyesini ayırt edebilmek için  $T_{max}$  değerlerine göre olgunluk sınıflaması geliştirmiştir. Tablo 7, 8 ve 9'da kaynak kaya olgunluk sınıflamaları verilmiştir.

Tablo 7.  $T_{max}$  ve  $R_o$  değerlerine göre olgunluk sınıflaması (Jarvie ve Tobey., 1999).

$T_{max}$ (°C)	$R_o$ (%)	Olgunluk seviyesi
< 430-435	< 0.50	Olgunlaşmamış
430-435 460'a kadar	0.50 – 1.30	Petrol Pencere Üretimi
> 455-465	> 1.30	Aşırı olgun (gaz penceresi)

Tablo 8. Tmax değerlerine göre olgunluk sınıflaması (Jarvie ve Tobey., 1999).

Kerogen tip I'de Tmax	Kerogen tip II'de Tmax	Kerogen tip III'de Tmax	Olgunluk seviyesi
440-448°C	< 445°C 425-450°C > 450°C	< 435°C 435-465°C > 465°C	Olgunlaşmamış Petrol Pencere Üretimi Aşırı olgun (gaz penceresi)

Tablo 9. Üİ değerine göre kaynak kaya olgunluk sınıflaması (Jarvie ve Tobey, 1999).

Üretim İndeks (Üİ)	Olgunluk seviyesi
0 - 0.8	Olgunlaşmamış
0.08-0.5	Petrol Pencere
> .5	Gaz Pencere

### 3.2.1.6 Hidrokarbon Potansiyeli

Potansiyel Ürün veya Hidrokarbon Kaynağı potansiyeli, Merrill vd. (1982)'ye göre, bir örnek içindeki serbest hidrokarbonun toplamı ( $S_1$ ) ve piroliz işlemi ( $S_2$ ) sırasında üretilen hidrokarbon miktarı ile belirlenir. Potansiyel ürün parametresi  $S_1 + S_2$  formülü ile hesaplanmakta ve bu parametre kullanılarak kaynak kayanın hidrokarbon potansiyeli sınıflandırılmaktadır (Tanlo 10).

Tablo 10. Potansiyel ürün parametresine göre kaynak kayanın hidrokarbon potansiyelinin sınıflaması (Merrill ve diğ. 1982).

Potansiyel Ürün ( $S_1+S_2$ ) (mgHC/g kaya)	Hidrokarbon Potansiyeli
< 2	Fakır
2-6	Uygun
> 6	Mükemmel

Aynı şekilde Jarvie ve Tobey (1999)  $S_2$ 'yi Potansiyel Getirinin bir göstergesi olarak kullanmaktadır; Tablo 11, kaynak kayanın hidrokarbon potansiyelinin  $S_2$  değerine göre sınıflama aralıklarını göstermektedir.

Bir kaynak kayanın türetebileceği hidrokarbon türünü belirlemek için HI-TOK diyagramı kullanılmaktadır.

Tablo 11. S<sub>2</sub> değerine göre kaynak kaya potansiyelinin sınıflaması (Jarvie ve Tobey, (1999).

S <sub>2</sub> (mgHC/g kaya)	Potansiyel Verimin
0.00 – 2.00	Fakır
2.00 – 5.00	Uygun
> 5.00	İyi

### 3.2.2 Özüt (Bitüm) Analizleri

#### 3.2.2.1 Gaz Kromatografi Analizleri (GC)

Gaz Kromatografisi, bir numunedeki (özüt ya da petrol) C<sub>15</sub>-C<sub>40</sub>'a kadar n-alkanların varlığını hem niteliksel hem de niceliksel olarak tanımlamak için kullanılan bir tekniktir. Petrolü oluşturan bileşenlerin çoğu; n-alkanlar, izoprenoidler, hekzan, toluen, ksilen vb. kaynak kaya ya da petrolerin olgunluğu, biyolojik bozunma, çökme ortamı, organik fasiyeleri önemli bilgiler sağlamaktadır.

Gaz Kromatografi analizinde buharlaştırılmış bir numune kullanılır ve bu numune bir kromatografi kolonuna enjekte edilir. Burada örnek farklı moleküler gruplara ayrılır. Kaydedilen ilk bileşikler, yüksek basınçlı ve düşük kaynama noktasına sahip kısa zincirlere sahip moleküllerdir. Bu bileşenlerden sonra sistem, dallanmış orta büyüklükteki molekülleri kaydeder çünkü bu bileşenlerin kolon sistemi içinde taşınabilmesi için daha fazla zaman gerekmektedir. Sistem 325 °C sıcaklığa ulaştığında, düşük buhar basıncına sahip olan daha uzun dallı moleküller kaydedilir. Bilgisayar tüm bu moleküllerden tüm verileri alır ve sonuçları belirli yazılımlar kullanarak çizer (Rallakis, 2015). Şekil 28, gaz kromatografi işlemini göstermektedir. Gaz kromatografi analizi ile elde edilen verilerden, numunelerin jeokimyasal özelliklerini tahmin etmek için kullanılan ve aşağıda listelenen bazı parametreler vardır.

##### 3.2.2.1.1. n-alkanes dağılımları.

C<sub>1</sub>'den C<sub>40</sub>'a ve C<sub>40</sub>'ın biraz ötesindeki tüm alkanlar ham petrolerde tanımlanmıştır. Normal n-alkan miktarı, ham petrolün% 15 ila 20'sini oluşturur ancak bu yüzde oran sabit değildir çünkü ağır bozulmuş petrolerde olduğu gibi çok düşük değerler, hatta %35 gibi yüksek değerler bulunabilir. Bu miktar büyük ölçüde genetik koşullara ve özellikle orijinal organik maddenin doğasına bağlıdır.

Yüksek ağdalı ham petroler ve karasal organik maddeden elde edilenler genellikle büyük oranda n-alkan içerirken, denizel veya karışık organik materyal daha fazla halkalı bileşik verir. Ayrıca artan olgunlaşma ile n-alkan konsantrasyonunun artmasına yönelik genel bir eğilim vardır. Öte yandan, rezervuar ham petrolerinin mikrobiyal bozulması n-alkanların uzaklaştırılmasına neden olur (Tissot ve Welte, 1984).

Kromatogramlardan n-alkan dağılımının analizi, incelenecek organik maddeyi oluşturan bileşenlerin kökenini belirlerken çok faydalı ve önemli bir aracı temsil eder. Aşağıda, bulunan n-alkanların türüne göre beklenen sonuçların kısa bir açıklaması bulunmaktadır; (a) Alt bitkiler (algler ve mikroorganizmalar), C<sub>21</sub> karbon atomlarından daha düşük n-alkanların baskın zincirleridir. (b) 21-25 karbon atomu arasındaki n-alkan zincirlerinin alanı suda yaşayan makrofitlere atıfta bulunur; (c) 25 karbon atomundan daha yüksek n-alkanların baskınlığı (esas olarak 27, 29 ve 31) karasal kökenli bitkilerle tanımlanır.

Bununla birlikte, Fitoplankton ile tanımlanan n-alkanlara, 15 ve 20 karbonlu n-alkan zincirleri hakimdir; özellikle algler için 17 karbon zinciri ve siyanobakteriler için 19 karbon zinciri..

Öte yandan, 14 ila 22 karbon aralığındaki n-alkan çiftlerinin zincirleri, fotosentetik bakterilerden gelen organik maddeyle ilişkilidir; ve 16-21 karbon atomlu fotosentetik olmayan zincirler

Bu arada, 23 ila 35 karbon atomu arasında değişen garip n-alkan zincirleri (esas olarak 27, 29 ve 31), karasal kökenli bitkilerin kütikül mumlarının karakteristiğidir. Özellikle 27 ve 29 karbonlu n-alkan zincirlerinin çoğunlukla ağaçlardan ve odunsu bitkilerden geldiği kabul edilir.

Son olarak, 31 karbon ağırlıklı n-alkan zincirlerinin, organik maddenin nehir kenarındaki bitkilerden, otlardan ve bataklık türü bitkilerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Núñez L. ve diğ., 2017).

### **3.2.2.1.2. Pristan/Fitan (Pr/Ph) Oranı.**

Tissot ve Welte (1984) orta moleküler ağırlığa sahip en dikkat çekici moleküllerin isoprenoid serilerine ait olduğunu belirtmiştir. Spesifik olarak, petrol oluşumuyla ilgili olarak büyük ilgi gören iki bileşen vardır. Birincisi pristan (tetrametilpentadekan C<sub>19</sub>) ve ikincisi fitandır (tetrametilpentadekan C<sub>20</sub>).

Aynı şekilde Peters vd. (2005), bu bileşiklerin kökeninin fitol olduğunu; oksik koşullar, fitolün oksidasyon yoluyla pristana dönüşümünü, suboksik koşullar fitolün fitana dönüşümünü sonuçladığını ifade etmiştir.

Pristan/fitan ilişkisinin ısısal evrim ile değiştiği kanıtlanmıştır. İzoprenoidlerin n-alkanlara oranı tüm organik madde türlerinde derinlikle azalmaktadır. Bununla birlikte, bu azalma hidrokarbon veya alkan miktarı ile ilişkili değildir (Tissot and Welte., 1984).

Ham petrol için kaynak kaya çökeltme ortamının redoks koşulları, pristan (Pr) ve fitan (Ph) kökenli bir modele dayanarak yorumlanmaktadır. Ham petrolde Pr / Ph < 1, özellikle yüksek kükürt muhtevası ile birlikte kullanıldığında anoksik bir kaynak kaya çökeltimini gösterirken, Pr / Ph > 1 oksik çökeltimi göstermektedir. Pr ve Ph gaz kromatografisi kullanılarak kolayca ölçüldüğü için yaygın olarak uygulanmaktadır (Peters vd, 2005). Aynı şekilde, Pr / Ph oranı litolojinin türünü ve çökeltme ortamını gösteren bir parametre olarak da kullanılabilir (Tablo 12-14).

Tablo 12. Pr / Ph oranına göre petrolün kaynak kaya karakteristikleri (Peters ve diğ. 2005).

<b>Pr/Ph</b>	<b>Kaynak Kaya</b>
Yüksek ( $\geq 1$ )	Şeyl
Düşük ( $\leq 1$ )	Karbonat

Tablo 13. Pr / Ph oranına göre kaynak kaya çökeltme ortamı (Peters ve diğ., 2005).

<b>Pr/Ph</b>	<b>Kaynak Kayanın depo ortamı</b>
< 2	Deniz
> 3	Karasal
~1-3	Göl

Tablo 14. Pr / Ph oranına göre kaynak kaya litolojisi ve çökeltme ortamları (Peters ve diğ., 2005).

<b>Pr/Ph</b>	<b>Kaynak Kaya ve Çökeltme ortamı</b>
< 1	Denizli Karbonat
1.1 – 1.8	Denizli Şeyl
2-4	Delta oluşturan Şeyl

### 3.2.2.1.3. İzopirenoit / n-alkan Oranları

İzopirenoit/n-alkan oranları olgunluğu ve ayrıca biyolojik bozunma, kaynak kaya litolojisi ve çökelme ortamı belirlemede kullanılmaktadır. Pr / nC<sub>17</sub> ve Ph / nC<sub>18</sub> parametreleri petrol korelasyon çalışmalarında da kullanılmaktadır (Tablo 15, 16). Peters vd. (2005), kerojenin ısısal parçalanması ile daha fazla n-alkan açığa çıkmakta ve bu oranların ısısal olgunlukla azaldığını açıklamaktadır.

Tablo 15. Pr/ nC<sub>17</sub> oranına göre kaynak kaya çökelme ortamları (Peters ve diğ. 2005).

<b>Pr/nC<sub>17</sub></b>	<b>Kaynak Kayaın depo ortamı</b>
Yüksek (< 0.5)	Denizel
Düşük (> 0.6)	Karasal
-	Göl

Tablo 16. Ph/ nC<sub>18</sub> oranına göre kaynak kaya litolojisi (Peters ve diğ. 2005).

<b>Ph/nC<sub>18</sub></b>	<b>Kaynak Kaya Litolojisi</b>
Yüksek (≤0.3)	Şeyl
Düşük (≥0.3)	Karbonat

Benzer şekilde Peters vd. (2005), Pr/nC<sub>17</sub> ve Ph/nC<sub>18</sub>'in göreceli biyo-bozunma derecesini ölçmek için de kullanılabileceğini belirtmişlerdir. Biyolojik olarak kısmen ayrılmış petroler, biyolojik olarak ayrılmamış petrolerden daha yüksek Pr / nC<sub>17</sub> ve Ph / nC<sub>18</sub> oranına sahiptirler.

### 3.2.2.1.4. CPI İndeksi

Bu oran aynı zamanda tek-çift baskınlığı (OEP) olarak da adlandırılmaktadır. Bu indeks, tek sayılı karbonların bolluğunu göz önünde bulundurur ve petrolün ısısal olgunluğunun bir göstergesi olarak kullanılabilir.

$$CPI = \left[ \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} + \frac{C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}}{C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}} \right] / 2 \quad (5)$$

1.0'ın üzerindeki veya altındaki CPI değerleri düşük ısasal olgunluğu göstermektedir. CPI değerinin 1.0 ya da 1.0'a yakın bir değerde olması petrol veya kaya kayanın ısasal olarak olgun olduğunu göstermektedir. 1.0'ın altındaki değerler genellikle nadirdir ve düşük olgunluktaki petrol/kaynak kayaları veya karbonat ya da tuzlu ortam ile ilişkili kaynak kayaları ya da bu kaynaklardan türemiş petroleri belirtir.

Yüksek CPI düşük olgunluk ve karasal bitki girdisini gösterirken, CPI değeri yaklaşık 1 olan petroler ve kaynak kayalar, denizel girdiyi ve/veya termal olgunlaşmanın baskınlığından kaynaklanabilir (Peters vd., 2005). Son olarak, CPI kaynak kaya tipini (litoloji) gösteren bir parametre olarak da kullanılabilir (Tablo 17).

Tablo 17. CPI'ye göre petrolün kaynak kaya karakteristikleri (Peters ve diğ., 2005).

CPI	Kaynak Kaya
$\geq 1$	Şeyl
$\leq 1$	Karbonat

#### 3.2.2.1.5. TAR İndeksi

TAR, karasal organik maddeye karşı sucul organik madde girdisinin kaba bir göstergesidir. Ayrıca bu değer genellikle sedimanlardaki karasal hidrokarbonların sucul hidrokarbonlara göre nispi değişimi belirtmek için kullanılır. Denklemi aşağıdaki gibidir:

$$TAR = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}) \quad (6)$$

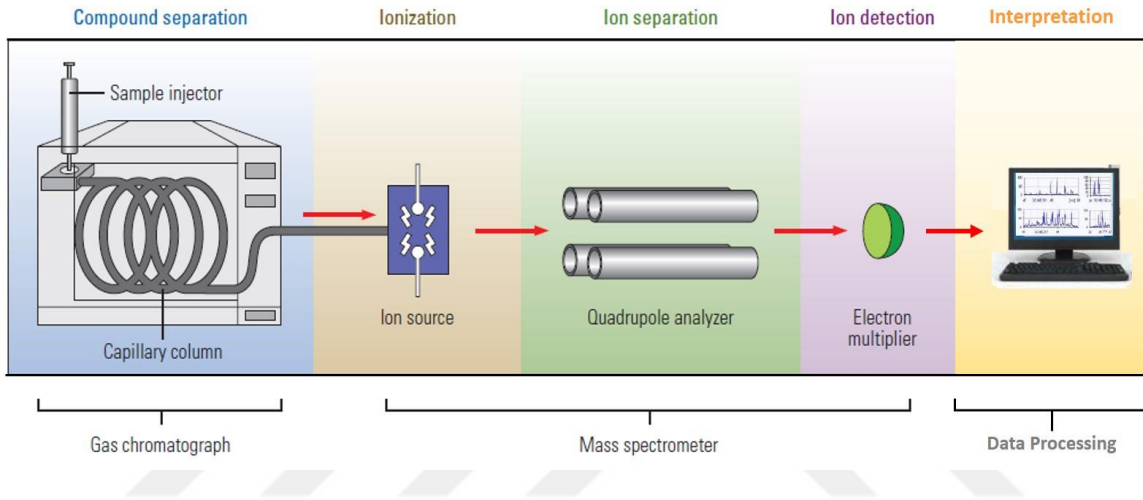
Termal olgunlaşma ve biyolojik bozunmaya duyarlı olduğu için TAR dikkatli kullanılmalıdır. Ayrıca, karasal bitki girdisi genellikle sucul organik maddeden daha fazla n-alkan içerir; sonuç olarak, karasal girdiye fazlasıyla ağırlık verilir (Peters ve diğ. 2005).

#### 3.2.2.2. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.

Peters vd. (2005) kütle spektrometrisini, bileşiklerin moleküler yapısı hakkında veri toplamak için kullanılan bilgisayarlı bir yöntem olarak tanımlamıştır. Kütle Spektrometresi (MS), Gaz kromatografisi (GC) ile desteklendiğinde, eser miktarlarda bulunan organik

bileşiklerin ayrıntılı bir analizini sağlayabilir. GC-MS, biyomarker değerlendirmek için kullanılan başlıca yöntemdir.

Tipik bir GC-MS sistemi Şekil 28'de gösterilmektedir ve şemada beş faz bulunmaktadır: (a) Gaz kromatografi ile bileşik ayrımı yapma ve ayrılan bileşiklerin kütle spektrometrisinin iyonlaştırma bölgesine aktarılması, (b) İyonizasyon, (c) İyon ayrırımı, (d) İyonların elektron çarpanı ile saptanması ve (e) verilerin bilgisayar tarafından alınması, işlenmesi ve görüntülenmesi; elde edilen veriler. Bir kütle spektrumunda bileşenler artan kütle / yük oranına ( $m/z$ ) dayanılarak görüntülenir.



Şekil 28. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) analiz düzeni (McCarthy ve diğ., 2011).

### 3.2.2.3. Biyomarkerler

Biyomarkerlar canlı organizmalar tarafından türetilen moleküler fosillerdir. Biyomarkerlerin temel özelliklerinden biri, canlı organizmalardaki ana organik moleküllerinden yapısal olarak az veya hiç değişiklik göstermesidir (Peters vd., 2005).

Ayrıca, biyomarkerler yararlıdır, çünkü karmaşık yapıları kökenleri hakkında diğer bileşiklerden daha fazla bilgi ortaya çıkarır. Bu çalışmada kullanılan biyomarker bileşenleri, (a) steranlar ve diasteranlar, (b) terpanlar ve benzer bileşikler ve (c) aromatik steroidler, hopanoidler ve benzer bileşikler sırasıyla aşağıda açıklanmıştır.



- a) Steranlar and Diasteranlar: Bu gruba karşılık gelen parametreler, iyon m/z 217 ile ölçülür ve GC-MS'den elde edilir. Kaydedilen pikler Tablo 18'de gösterilmiştir.

Tablo 18. m/z 217 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

Pik	Bileşen
1	C <sub>27</sub> 13β(H),17α(H)-Diasteran (20S)
2	C <sub>27</sub> 13 β (H),17α(H)-Diasteran (20R)
3	C <sub>27</sub> 13α(H),17β (H)-Diasteran (20S)
4	C <sub>27</sub> 13α(H),17β (H)-Diasteran (20R)
5	C <sub>28</sub> 13β(H),17α(H)-Diasteran (20S)
6	C <sub>28</sub> 13β(H),17α(H)-Diasteran (20R)
7	C <sub>28</sub> 13α(H),17β (H)-Diasteran (20S)
8	C <sub>27</sub> 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20S)+ C <sub>28</sub> 13α(H),17β (H)-Diasteran (20S)
9	C <sub>27</sub> 5α(H),14β(H),17β(H)- Steran (20R)+ C <sub>29</sub> 13β(H), 17α(H)-Diasteran (20S)
10	C <sub>27</sub> 5α(H),14β (H),17β(H)- Steran (20S)+ C <sub>28</sub> 13α(H),17β(H)-Diasteran (20R)
11	C <sub>27</sub> 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20R)
12	C <sub>29</sub> 13β (H),17α(H)-Diasteran (20R)
13	C <sub>29</sub> 13α(H),17β (H)-Diasteran (20S)
14	C <sub>28</sub> 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20S)
15	C <sub>28</sub> 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20R)+ C <sub>29</sub>
16	C <sub>28</sub> 5α(H),14β(H),17β(H)- Steran (20S)
17	C <sub>28</sub> 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20R)
18	C <sub>29</sub> 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20S)
19	C <sub>29</sub> 5α(H),14β(H),17β(H)- Steran (20R)
20	C <sub>29</sub> 5α(H),14β(H),17β(H)- Steran (20S)
21	C <sub>29</sub> 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20R)
22	C <sub>30</sub> 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20S)
23	C <sub>30</sub> 5α(H),14β(H),17β(H)- Steran (20R)
24	C <sub>30</sub> 5α(H),14β(H),17β(H)- Steran (20S)
25	C <sub>30</sub> 5α(H),14α(H),17α(H)- Steran (20R)

- b) Terpanler ve benzer bileşikler: Bu grupla ilgili parametreler, GC-MS'den elde edilen iyon m / z 191 ile ölçülür. Kaydedilen pikler Tablo 19'da gösterilmiştir.
- c) Aromatikler, Steroidler, Hopanoidler, ve benzer bileşikler: Bu gruba karşılık gelen parametreler üç farklı iyon ile ölçülür; iyon m / z 178 ve iyon m / z 192 (Tablo 20); iyon m / z 231 (Tablo 21); iyon m / z 253 (Tablo 22); ve iyon m / z 184-198 (Tablo 23); bu diyagramların tümü GC-MS'den elde edilmiştir.

Tablo 19. m/z 191 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

Pik	Bileşen
1	C <sub>19</sub> Trisiklik Terpan
2	C <sub>20</sub> Trisiklik Terpan
3	C <sub>21</sub> Trisiklik Terpan
4	C <sub>22</sub> Trisiklik Terpan
5	C <sub>23</sub> Trisiklik Terpan (18,19-Bisnor-13β(H),14α(H) Cheilanthaneane)
6	C <sub>24</sub> Trisiklik Terpan
7	C <sub>25</sub> (22S+22R) Trisiklik Terpan
8	Tetrasiklik Hopan (Secohopan)
9	C <sub>26</sub> 22(S) Trisiklik Terpan
10	C <sub>26</sub> 22(R) Trisiklik Terpan
11	C <sub>28</sub> Trisiklik Terpan
12	C <sub>29</sub> Trisiklik Terpan
13	C <sub>27</sub> 18α(H)-22,29,30-Trisnorneohopan (Ts)
14	C <sub>27</sub> 17α(H)-22,29,30-Trisnorhopan (Tm)
16	C <sub>30</sub> Trisiklik Terpan
18	C <sub>29</sub> 17α(H),21β(H)-30-Norhopan
19	C <sub>29</sub> Ts (18α(H)-30-Norneohopan
21	C <sub>29</sub> 17β(H),21α(H)-30-Normoretane
22	Oleanan
23	C <sub>30</sub> 17α(H),21β(H)- Hopan
24	C <sub>30</sub> 17β(H),21α(H)-Moretan
25	C <sub>31</sub> 17α(H),21β(H)-30-Homohopan (22S)
26	C <sub>31</sub> 17α(H),21β(H)-30-Homohopan (22R)
27	Gamaseran
28	Homomoretan
29	C <sub>32</sub> 17α(H),21β(H)-30,31-Bishomohopan (22S)
30	C <sub>32</sub> 17α(H),21β(H)-30,31-Bishomohopan (22R)
31	C <sub>33</sub> 17α(H),21β(H)-30,31,32-Trishomohopan (22S)
32	C <sub>33</sub> 17α(H),21β(H)-30,31,32-Trishomohopan (22R)
33	C <sub>34</sub> 17α(H),21β(H)-30,31,32,33-Tetrakishomohopan (22S)
34	C <sub>34</sub> 17α(H),21β(H)-30,31,32,33-Tetrakishomohopan (22R)
35	C <sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-Pentakishomohopan (22S)
36	C <sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-Pentakishomohopan (22R)

Tablo 20. m/z 178 ve 192 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

Pik	Bileşen
1	Fenantren
2	3-Metil-Fenantren
3	2-Metil-Fenantren
4	9-Metil-Fenantren
5	1-Metil-Fenantren

Tablo 21. m/z 231 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

Pik	Bileşen
1	C <sub>20</sub> Pregnant
2	C <sub>21</sub> Metil-Pregnant
3	C <sub>22</sub> Ephymers
4	C <sub>26</sub> 20S
5	C <sub>26</sub> 20R + C <sub>27</sub> 20S
6	C <sub>28</sub> 20S
7	C <sub>27</sub> 20R
8	C <sub>28</sub> 20R
9	C <sub>29</sub> 20S Ephymers
10	C <sub>29</sub> 20R

Tablo 22. m/z 253 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

Pik	Bileşen
1	C <sub>21</sub>
2	C <sub>22</sub>
3	C <sub>23</sub>
4	C <sub>27</sub> 20S 5B
5	C <sub>27</sub> 20S 5B DIA-MA
6	C <sub>27</sub> 20R 5B + C <sub>27</sub> 20R 5B DIA-MA
7	C <sub>27</sub> 20S 5A
8	C <sub>28</sub> 20S 5B + C <sub>28</sub> 20S 5B DIA-MA
9	C <sub>27</sub> 20R 5B
10	C <sub>28</sub> 20S 5B
11	C <sub>28</sub> 20R 5B + C <sub>28</sub> 20R 5B DIA-MA
12	C <sub>29</sub> 20S 5B + C <sub>29</sub> 20S 5B DIA-MA
13	C <sub>29</sub> 20S 5A
14	C <sub>28</sub> 20S 5A
15	C <sub>29</sub> 20R 5B + C <sub>29</sub> 20R 5B DIA-MA
16	C <sub>29</sub> 20R 5A

Tablo 23. m/z 184 ve 198 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

Pik	Bileşen
1	Dibenzothiofen
2	1-Metil-dibenzothiofen
3	2-Metil-dibenzothiofen
4	4-Metil-dibenzothiofen

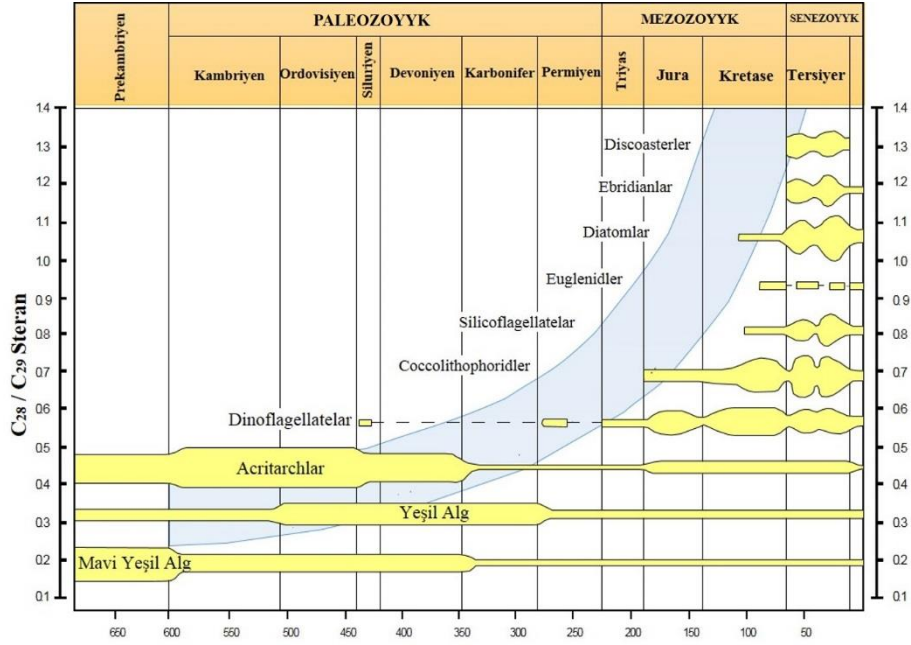
### 3.2.2.3.1. Organik Fasiyes ve Çokelme Ortamı Biyomarkerler parametreler tarafından belirleme

Bu bölümde biyomarker analizlerinin petrol-petrol ve petrol-kaynak kaya korelasyonu için nasıl kullanıldığı ve kaynak kaya özelliklerinin (örneğin litoloji, jeolojik yaş, organik madde tipi, redoks koşulları) belirlenmesine nasıl yardımcı oldukları açıklanmaktadır.

**a) Steranler and Diasteranler:** Bu gruba karşılık gelen parametreler aşağıda verilmiş:

***C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> Steranler:*** Korelasyon için oldukça spesifik bilgiler sağlamaktadır. Peters vd. (2005), C<sub>27</sub>-, C<sub>28</sub>- ve C<sub>29</sub>- sterol homologlarının üçlü bir diyagram üzerindeki dağılımlarının ekosistemleri ayırt etmek için kullanılabileceğini açıklamaktadır. C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> steran üçlü diyagramı, çeşitli kaynak kaya çökeltme ortamlarındaki petroler için bir veri bileşimini temsil etmektedir. Benzer şekilde, steran üçlü diyagramları petroler ve/veya kaynak kaya bitümleri arasındaki ilişkileri göstermek için yaygın olarak kullanılmaktadır. C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> steran üçlü diyagramlarının temel kullanımı, ham petrol gruplarını farklı kaynak kayalardan veya aynı kaynak kayadaki farklı organik fasiyelerden ayırmaktır.

***C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> Steranler*** Bu, özellikle karasal girdisi olmayan petroler için yaşla ilgili bir parametredir ve literatüre göre, bu diyagram sadece bazı istisnalar dışında denizel kaynak kayalarından alınan numuneler için geçerlidir. Diyagram, C<sub>28</sub> steranlarının içeriğindeki bir artışın ve jeolojik zaman boyunca denizel petroldeki C<sub>29</sub> steranlardaki bir azalmayı göstermektedir (Peters vd. 2005) (Şekil 29). C<sub>28</sub> steranlarındaki artış, Jura ve Kretase dönemlerindeki fitoplanktonun ve bazı bileşenlerin çeşitliliğinin artmasıyla ilişkili olabilir. Her ne kadar bu yaklaşım petrol için kaynak kaya yaşını belirlemek için yeterince kesin olmasa da, Üst Kretase ve Tersiyer petrollerini Paleozoik veya daha eski petrolerden ayırt etmek mümkündür (Peters ve diğ. 2005).



Şekil 29.  $C_{28}/C_{29}$  Steranlar vs. yaş diyagramı (Peters ve diğ. 2005).

Bu verileri destekleyici farklı yaş verileri olmadan yaş ayırımının yapılması önerilmez. Ayrıca Peters vd. (2005),  $C_{28} / C_{29}$  Steran değerlerinin Alt Paleozoik ve daha eski petroler için 0.5'ten düşük, Üst Paleozoik ile Alt Jura petroleri için 0.4 ila 0.7 ve Üst Jura ile Miyosen petroleri için  $\sim 0.7$ 'den daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir (Şekil 29).

**$C_{28}/(C_{27} - C_{30})$  Steranlar:** Bu oran aynı zamanda  $C_{30}$  Sterane İndeksi olarak da adlandırılır ve denizel organik madde girdisine özgü bir parametredir. Peters vd. (2005)'ne göre ham petrolde  $C_{30}$  steran'ın varlığı, kaynak kayadaki denizel organik madde girdisini tanımlamak için önemli bir göstergedir. Bazı çalışmalar, sınırlı tuzlu-aşırı tuzlu lagün koşulları altında biriken kaynak kayadan elde edilen birçok petrolün açık deniz sistemlerinden daha düşük  $C_{30}$  sterane indeksine sahip olduğunu göstermiştir. Sıfıra yakın veya sıfır olan  $C_{30}$  sterane indeksi değerlerinin genellikle denizel olmayan petrole karşılık geldiğini vurgulamak önemlidir.

**Diasteran / Steran:** Termal olgunluğa bağlı kaynak-kaya mineralojisi ve oksisite parametresidir. Bu oran karbonat kaynak kayalarının kırıntılı kaynak kayalardan ayırt edilmesi için kullanılır. Bu karbonat sedimanlarının diyajenezi sırasında, asidik (düşük pH) ve oksik (yüksek Eh) koşulların varlığı diyajenez sırasında diasteren oluşumunu kolaylaştırır.

Petrollerdeki düşük diasteran/steran değerleri, anoksik- kilce fakir veya karbonat kaynaklı kayayı gösterir. Bunun yerine, yüksek diasteranlar / steranlar oranları, kil bakımından zengin kaynak kayalardan elde edilen petrollerde gözlenmektedir. Bununla birlikte, organik maddece zayıf karbonat kayalarından elde edilen ekstraktlarda yüksek diasteranlar / steranlar oranları da gözlenmiştir (Peters ve diğ., 2005).

***C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> Diasteranler:*** Bu bileşenlerin yorumlanması, C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> diasteranların üçgen diyagramı ile yapılır. Bu diyagram petrol-petrol ve petrol-kaynak kaya korelasyonlarını desteklemek için kullanılabilir. Bu diasteranes bileşenlerinin dağılımları, sterane dağılımı güvenilir olmadığında veya tam tersi olduğunda kullanılabilir.

C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> diasteran ve sterane üçgen diagramları arasındaki temel fark, diasteranların petrollerin aşırı biyolojik parçalanma altında bozulmadan kalmasıdır. Benzer şekilde, bazı olgun ve yoğun petroller düşük miktarda steran, ancak daha fazla diasteran konsantrasyonu gösterir.

**b) Terpanler and benzer bileşikler:** Bu gruba karşılık gelen parametreler aşağıda verilmiştir:

**Trisiklik Terpan Oranları:** Denizel ve gölsel kaynak kayalarından elde edilen petrollerde ve bitümlerde yaygındırlar. Trisiklik terpan oranlarının karbon sayısına göre ana işlevi, denizel, karbonat, gölsel, paralik, kömür/ reçine ve evaporitik petroller arasında bir ayırım yapmaktır. Bu araştırmaya dahil edilen trisiklik terpan oranları C<sub>22</sub> /C<sub>21</sub> (Oran A), C<sub>24</sub>/C<sub>23</sub> (Oran B) ve C<sub>26</sub> /C<sub>25</sub>'tir (Oran C). C<sub>22</sub>/C<sub>21</sub> ve C<sub>24</sub>/C<sub>23</sub> trisiklik terpan oranları, karbonat kaynaklı kayadan elde edilen ekstraktların ve ham petrolün tanımlanmasına yardımcı olur. C<sub>26</sub> /C<sub>25</sub> trisiklik terpan oranı, gölsel petrolleri deniz petrollerden ayırmak için destekleyici bir yöntem olarak faydalıdır.

**28,30-bisnorhopan and 25, 28, 30-trisnorhopan:** Bu bileşenler spesifik bir korelasyon aracı olarak kullanılırlar. Bazı anoksik çökeltme ortamlarıyla ilişkili olası bakteriyel belirteçlerdir. Yüksek 28,30-bisnorhopane (BNH) ve 25, 28, 30-trisnorhopane (TNH) konsantrasyonu, anoksik koşullar altında biriken petrol ve kaynak kayalar için tipiktir.

Bu bileşenlerin çalışması, aşağıda açıklanan dört oranın yorumlanmasıyla yapılır: BNH / C<sub>30</sub> hopan genellikle bir kaynak parametresi olarak kullanılır, ancak üretim devam ederken BNH kaynak kayadan daha hızlı tükenir.

Bu bileşenlerin çalışması, aşağıda açıklanan dört oranın yorumlanmasıyla yapılmaktadır. BNH / C<sub>30</sub> hopan genellikle bir kaynak parametresi olarak kullanılır, ancak üretim devam ederken BNH kaynak kayadan daha hızlı tükenmektedir. Böylece, API gravitesinin artmasıyla oranı önemli ölçüde azalmaktadır. BNH / TNH bazı genetik grupları ayırmak için kullanılır ve numuneler arasındaki olgunluk farklılığından etkilenmez. BNH ve TNH, kerojenden üretilmemekte, ancak kaynak kaya içindeki orijinal serbest bitümden petrole geçmektedir. Bununla birlikte, BNH ve TNH konsantrasyonları olgunlaşma ile nispi olarak azalma gösterebilir. Öte yandan, ağır bir biyolojik bozunma bu oranı geçersiz kılabilir, çünkü biyolojik bozunma ile BNH, TNH'a dönüştürülebilir.

**17 $\alpha$ -Diahopan/ 18 $\alpha$ -30-norneohopan:** Bu oranı aynı zamanda C<sub>30</sub>\* / C<sub>29</sub>Ts'ler ve C<sub>30</sub>\* ile oksik-suboksik / kil açısından zengin çökelme ortamları arasındaki ilişkiyi ifade edilmektedir. Petrollerdeki C<sub>30</sub>\*, bakteriyel hopanoid ile ilişkili olabilmekte; birçok kil bakımından zengin karasal kaynak kaya, oksik veya suboksik koşullar altında yüksek konsantrasyonlarda kaydedilebilmektedir. Bu durumda, C<sub>30</sub>\*'un, oksik veya suboksik koşullar altında çökelen ve kil içeren tortuların bakteriyel girdisinden kaynaklandığı söylenebilir. C<sub>30</sub>\* / C<sub>29</sub>Ts parametresinin uygulaması iyi belirlenmemiştir. Bununla birlikte, C<sub>30</sub>\* ve C<sub>29</sub>Ts'lerin göreceli bolluğunun çökelme ortamına bağlı olduğu ve oksik-suboksik koşullar altında biriken şeylerden elde edilen petrolün, anoksik koşullar altında biriken kaynak kayalardan daha yüksek oranlar sergilediği görülmektedir (Peters ve diğ., 2005).

**Homohopanlar dağıtımı:** C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> homohopan dağılımı, C<sub>31</sub>'den C<sub>35</sub>'e kadar % toplam (22S + 22R)% diyagramı ile temsil edilmektedir. Kaynak kayanın çökmesi sırasında redoks koşullarını anlamak için kullanılabilir. Benzer homohopan dağılımları, petrol ve kaynak kaya örnekleri arasında genetik ilişkileri ortaya koyabilir, ancak kanıtlamaz. Yüksek C<sub>35</sub> değerleri, kaynak kaya birikimi sırasındaki anoksik koşulların karakteristiğidir. Yüksek oranda indirgeyici koşullar altında biriken kaynak kaya, C<sub>35</sub> homohopanları yüksek konsantrasyonlarda içerebilir.

**C<sub>35</sub> Homohopan İndeks:** Peters vd. (2005) göre bu parametre C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub>, C<sub>35</sub> / (C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>) veya C<sub>35</sub>S/C<sub>34</sub>S olarak ifade edilmektedir. Bu indeks, diyajenez sırasında denizel sedimanlarda redoks potansiyelinin bir göstergesi olabilmektedir. Yüksek değerler anoksik şartları göstermekte, ancak ısısal olgunluktan da etkilenmektedir.

Bununla birlikte, yüksek C<sub>35</sub> homohopan bollukları, çökelme sırasındaki düşük Eh koşullarına sahip denizel ortamların genel bir göstergesi olarak yorumlanmaktadır. Benzer

şekilde, özüt için yüksek  $C_{35}$  hopan oranları, petrole eğilimli organik maddenin daha iyi korunması nedeniyle kaynak kayadaki yüksek hidrojen indeksleri ile genellikle ilişkilidir.

$C_{29} / C_{30}$  ve  $C_{35} / C_{34}$  hopan oranları, petrolün kaynak fasiyesini tanımlamak için kullanılabilir. Kömür/reçine ve kaynak kayadan elde edilen bazı ham petroler, daha oksik çökeltme koşullarıyla ilişkili olan denizel, şeyl, karbonat veya denizel kaynak kayadan daha düşük  $C_{35}/C_{34}$  hopanları ( $>0.6$ ) göstermektedir. Denizel karbonat kaynak kayalarından elde edilen çoğu petrol, yüksek  $C_{29}/C_{30}$  hopan ( $>0.6$ ) ile birlikte yüksek  $C_{35} / C_{34}$  hopan ( $>0.8$ ) oranlarına sahiptir.

**$C_{31}R_{HH}/C_{30} H$ :** Bu oran ayrıca  $C_{31}22R / C_{30}$  hopan veya  $C_{31}R /$  hopan olarak ifade edilir. Peters vd. (2005) denizel ile gösel kaynak-kaya çökeltme ortamlarını birbirinden ayırt etmek için gerçekten yararlı bir oran olduğunu açıklamıştır. Bununla birlikte, bir gösel kaynak kaya ve marn kaynak kayalardan elde edilen ham petroler genellikle yüksek  $C_{31} / C_{30}$  hopan oranı gösterirler ( $>0.25$ ). Bu oran yorumlanırken  $C_{29}/ C_{30}$  hopane ve  $C_{26} / C_{25}$  trisiklik terpanlar oranı kullanılarak desteklenmelidir.

**30-Norhopan / Hopan ( $C_{29}/ C_{30}$  hopan):** Aynı zamanda  $C_{29} / C_{30}$  hopan veya  $C_{29} / C_{30} H$  olarak da ifade edilebilir. Peters vd. (2005) bu parametrenin yüksek değerlerinin tipik bir anoksik karbonat veya marn kaynak kaya ve petrolüne işaret ettiğini açıklamaktadır.

Bu parametre değerlerinin birçok anoksik karbonat veya marn kaynak kayaları ve ilgili petroler için 1.0'dan büyük olma eğilimi belirlenmiş olup, diğer ortam ve litolojiler için bu oran genellikle 1.0'dan düşüktür. Norhopan, yüksek ısısal olgunluk seviyelerinde hopyandan daha karardır. Böylece 30-norhopan / hopyan olgunluk arttıkça artabilir.  $C_{29} / C_{30}$  hopyan oranı,  $C_{35}$  homohopyan indeksi ile birlikte değerlendirilerek daha sağlıklı yorumlar yapılabilir.

**Gamaseran Oranı:** Gamaseran, kaynak kaya çökeltimi sırasında su kolonu tabakalaşması için oldukça spesifik bir bileşendir. Bu oran,  $10 \times \text{gammacerane} / (\text{gammacerane} + C_{30} \text{ hopane})$  formülü ile hesaplanmaktadır.

Gammaceranın kökeni belirsizdir, ancak tetrahymanolün indirgemesi ile oluşmuş olabilir. Tetrahymanol, belirli protozoaların zarındaki steroidlerin yerini alan bir lipittir. Gamaseran ayrıca sülfürizasyon ve daha sonra tetrahymanolün parçalanmasıyla da ortaya çıkabilir. Bu bileşiğin ana kaynağı, su kolonu tabakalalmasında oksik ve anoksik bölgeler arasındaki arayüzde meydana gelen bakteriyellerdir. Gamaseran, petrol ailelerini ayırt etmek için yararlı olarak kullanılmaktadır, ancak gamaseranı doğru bir şekilde ölçmek için özen gösterilmelidir..



c) **Aromatik bileşikler:** Bu gruba karşılık gelen parametreler:

**C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> C-ring monoaromatik steroidler:** C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> MA steroid üçgen diyagramı, steran üçgen diyagramına benzer bir şekilde kullanılabilir. Petrollerde monoromatik steroidler, çakışmalar olmasına rağmen, karasal, denizel veya gölsel girdi ile ilişkili alanlar için C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> diyagramı üzerinde gösterilebilir. Monoromatik steroid üçgen diyagramları genellikle denizel olmayan petroller ile denizel şeyl kaynak kayalarından türetilen petrol örneklerini ayırt etmektedir. Denizel şeylden üretilen petroller genellikle denizel olmayan petrollerden daha az C<sub>29</sub> monoaromatik steroid içerir. Tipik olarak, denizel olmayan kaynak kayalarda denizel kaynak kayalara göre daha fazla organik madde birikir ve bu nedenle denizel olmayan kaynak kayalar daha fazla C<sub>29</sub> sterol içerir. Alternatif olarak, denizel olmayan algler nispeten daha yüksek miktarlarda C<sub>29</sub> sterol içerebilir.

C<sub>27</sub> ve C<sub>28</sub> monoaromatik steroidlerde karasal girdi zayıftır. Bu nedenle, denizel olmayan şeyllerin C<sub>29</sub> / (C<sub>28</sub> + C<sub>29</sub>) monoaromatik steroid oranları > 0.5'dir. Daha yüksek miktarlarda C<sub>27</sub> homologları içeren denizel olmayan petroller de söz konusudur. Bu petroller genellikle, az miktarda bitki girdisi ile alg hakimiyetindeki gölsel ortamlarda biriken kaynak kayalarla ilişkilidir (Peters ve diğ., 2005).

**Fenantren:** Bu bileşiklerin bileşimi amber ve reçinelerdir. Fenantrenler, steroidlerden kaynaklanabilir. Farklı çalışmalara ve analizlere göre karasal ve denizel kaynaklı örneklerde metil-, dimetil- ve trimetil-fenantrenlerin dağılımının belirlendiğini saptamıştır. Bu nedenle, kaynak kaya hakkında bazı bilgiler elde etmek için aşağıdaki oranları kullanabiliriz.

**1-Metilfenantren (MPI-1):** Bu oran, tip III Kerojen organik maddesi için vitrinit yansıma oranı ile mükemmel bir korelasyon göstermektedir. MPI-1 parametresi aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır.

$$MPI - 1 = \frac{1.5(2-MP+3-MP)}{P+1-MP+9-MP} \quad (6)$$

**2-Metilfenantren (MPI-2):** Bu eşitliği belirlemek için kullanılan denklem aşağıda verilmiştir:

$$MPI - 2 = \frac{3(2-MP)}{P+1-MP+9-MP} \quad (7)$$

**Metilfenantren Oranı (MPR):** Bu parametre MPI-1 ve MPI-2 arasındaki ilişki ile belirlenir.

**1-Metilfenantren Oranı (MPR-1):**

$$MPR - 1 = \frac{1\text{-Methylphenanthrene}}{\text{Phenanthrene}} \quad (8)$$

**2-Metilfenantren Oranı (MPR-2):**

$$MPR - 2 = \frac{2\text{-Methylphenanthrene}}{\text{Phenanthrene}} \quad (9)$$

**3-Metilfenantren Oranı (MPR-3):**

$$MPR - 3 = \frac{3\text{-Methylphenanthrene}}{\text{Phenanthrene}} \quad (10)$$

**9-Metilfenantren Oranı (MPR-9):** Yüksek 9-Metilfenantren değerleri, denizel kaynak kayalardan türeyen olgunlaşmamış organik maddeyi belirtmek için kullanılmaktadır.

$$MPR - 9 = \frac{9\text{-Methylphenanthrene}}{\text{Phenanthrene}} \quad (11)$$

**Dimetilfenantren Oranı (DPR):**

$$DPR = \frac{2.6\mp 2.7\mp 3.5\text{-DMP}}{1.3\mp 1.6\mp 2.5\mp 2.9\mp 2.10\mp 3.9\mp 3.1\text{-DMP}} \quad (12)$$

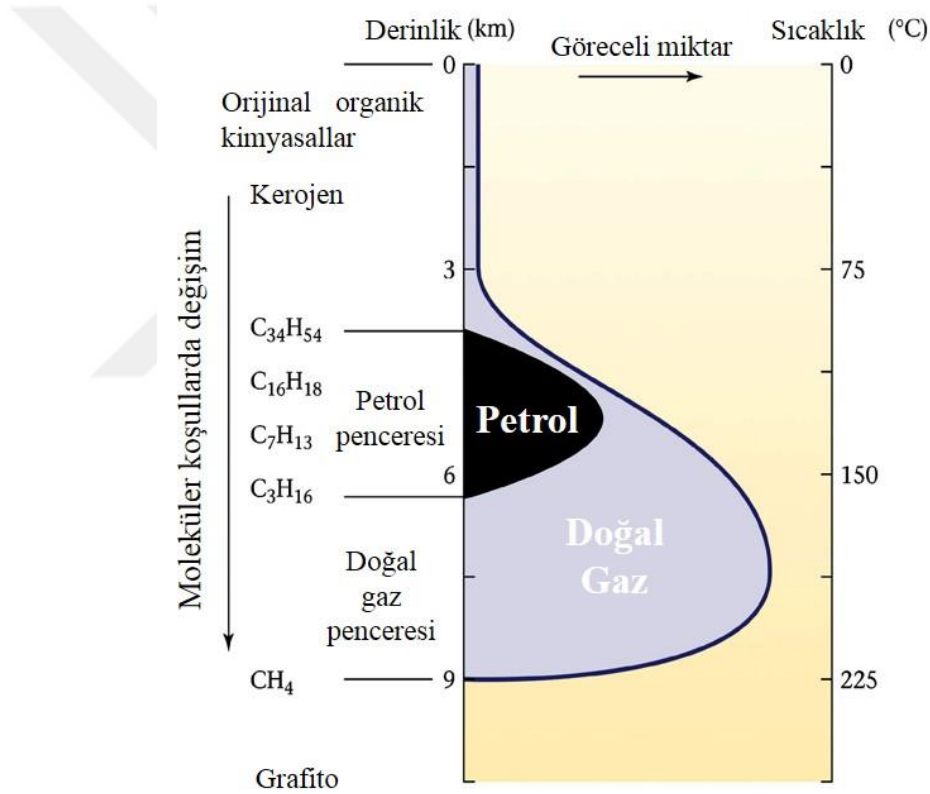
**Dibenzotiyofen / Fenantren oranı:** Dibenzotiyofen'in fenantrene (DBT / P) oranı, çökeltme ortamının, organik madde kaynağının ve kaynak kaya litolojisinin bir göstergesi olarak kullanılabilir.

$$\text{Dibenzotiyofen / Fenantren} = \frac{DBT}{P} \quad (13)$$

### 3.2.2.3.2 Organik Madde Olgunluğu Biyomarker parametreler tarafından belirlenme.

Bu bölümde biyomarker analizlerinin organik maddenin ısısız olgunluk özelliklerini belirlemeye nasıl yardımcı oldukları açıklanmaktadır.

Genel olarak organik madde, hidrokarbon üretim penceresiyle olan ilişkisine bağlı olarak olgunlaşmamış, olgunlaşmış veya geç olgunlaşmış olarak tanımlanabilir (Şekil 30). Olgunlaşmamış organik madde, biyolojik, fiziksel ve kimyasal değişim dahil olmak üzere, ancak sıcaklığın belirgin bir etkisi olmadan diyajenezden etkilenmiştir. Olgun organik madde diyajenez ve katajenezden etkilenirken, organik maddenin ısısız evrimi diyajenez, katajenez ve metajenez arasındaki sıcaklık aralığını kapsamaktadır.



Şekil 30. Hidrokarbon-Üretim Penceresi (Mc Carthy ve diğ., 2011).

Bu anlamda iki tür termal olgunluk parametresi mevcuttur: (a) Türüm ya da dönüşüm parametreleri, petrol türümü aşamasının bir indisi olarak kullanılabilir (termal stresin büyüklüğünden bağımsız olarak) ve (b) Termal stres parametreleri, sıcaklık / zamanın ilişkisini belirlemek için kullanılır.

Farklı laboratuvarlardan alınan biyomarker parametrelerini karşılaştırırken dikkatli olunmalıdır. Özellikle numune isimleri, numune hazırlama, aletler ve kolon performansı da

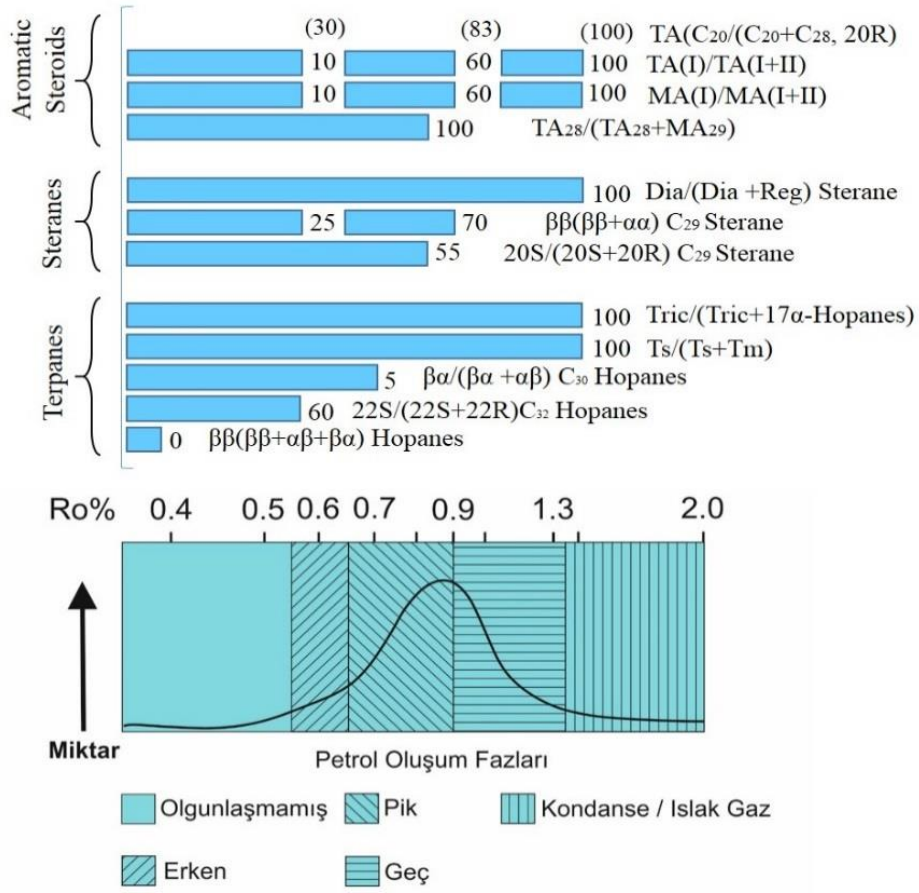
laboratuvarlar arasında önemli ölçüde değişiklik gösterebilir. Benzer şekilde, azaltılmış biyomarker konsantrasyonları yaygın olarak olgunluğun arttığını gösterir ve sonuçları yorumlarken dikkat edilmesi gerektiğini gösterir. Biyomarkerların düşük konsantrasyonlarda olduğu durumlarda, nicel biyomarker tepe oranlarını doğrulamak için kütle kromatogramları incelenmelidir.

Biyomarkerlerden termal olgunlaşmayı belirlemek için kullanılan araçlardan biri, hidrokarbon üretim penceresi ile ilişkili biyomarker parametrelerden elde edilen olgunluk sınıflamalarıdır. Bu parametreler farklı olgunluk aralıklarına karşılık gelir ve üretilen hidrokarbon miktarından ziyade sıcaklığa ve zamana bağlıdır. Şekil 31, farklı biyomarker bileşenleri ile hidrokarbon üretim penceresi arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Peters vd. (2005) yatay çubukların her bir oran için petrol üretim aşamalarına göre aralıkları gösterdiğini açıklamaktadır. Oran, çubuğun sonundaki sayı ile belirtilen sabit bir yüzde değerine ulaşmaktadır. Bununla birlikte, çubuklar kalibre edilmiş ölçekler değildir ve her parametrede maksimum değerine kadar doğrusal bir değişiklik göstermez.

Son olarak, petrol türetimi ve vitrinit yansıma ile ilgili tüm değer ve aralıkların litoloji, fasiyes, ısınma gibi diğer kimyasal ve fiziksel parametrelerle doğrulanamayacağını vurgulamak önemlidir.

**a) Terpanlar ve benzer bileşikler:** Bu gruba karşılık gelen olgunluk parametreleri aşağıda sıralanmıştır:

**22S/ (22S +22R) Homohopan izomerizasyonu:** Olgunlaşmamış-erken olgun aralığı için belirleyici bir parametredir. Peters vd. (2005), 22R ve 22S oranlarının, C<sub>31</sub>-C<sub>32</sub> bileşiklerinin herhangi biri veya tamamı için hesaplanabileceğini açıklamaktadır. 22S/(22S+22R) oranı, olgunlaşma sırasında 0'dan 0.6'ya (0.57-0.62 arasında bir denge ile) yükselir. 0.50-0.54 aralığındaki 22S/(22S+22R) örnekler nadiren petrol türüm penceresi girerken, 0.57-0.62 aralığındaki oranlar, petrol türüm aşamasına ulaşıldığını gösterir.



Şekil 31. Biyomarker olgunluk parametreleri ile hidrokarbon türetim aralıkları arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram (Peters ve diğ., 2005)

Erken bir olgunlaşmada, 22S/ (22S+22R) oranı, izomerleşme yerine kerojenden küçültülmüş hopanoidler ile büyük ölçüde kontrol edilebilir. Bu anlamda, 22S/ (22S+22R) oranı organik sülfür zengini karbonat-marm kaynak kayalarına uygulandığında dikkatli kullanılmalıdır. Ek olarak tip litolojisi 17α-homohopan izomerizasyon hızını etkileyebilir.

**Moretan / Hopan:** Bir termal olgunluk parametresidir. C<sub>29</sub> veya C<sub>30</sub> homologları, yaygın olarak C<sub>30</sub> bileşiği kullanılarak ölçülmektedir. 17β, 21α (H)-moretanlar, 170,21β (H)-hopanlardan termal olarak daha az duraylıdır ve dolayısıyla olgunluk artışı ile moretan bolluğu hopanlara göre azalmaktadır

17 β, 21 α (H) -moretanların, 17 α, 21 β (H) -hopanlara oranı olgunlaşmamış bitümlerde yaklaşık 0.8'den olgun kaynak kayalarda ve petrolerde ise 0.15'e minimum olarak 0,05'e düşer. Benzer şekilde 234 ham petrol numunesine dayanarak Peters vd. (2005), Tersiyer kaynak kayalarından elde edilen petrolerin daha yaşlı kayalardan (genellikle 0.1) daha

yüksek moretan/hopan (0.1-0.3, birçok değer 0.15 ile 0.20 arasında) oranı gösterdiğini ortaya koymuşlardır.

**Trisiklik /17 $\alpha$ -hopan:** Isısal olgunluğun artmasına bağlı olarak petrol ya da kaynak kayalarda trisiklik / 17  $\alpha$ -hopan oranı artmaktadır. Bu artış, Yüksek olgunluk seviyelerinde kerojenden hopanlara oranla daha fazla trisiklik terpanın ayrılmasıyla gerçekleşmektedir. Ek olarak, diyajenez sırasında üretilen trisiklik terpanlar ve hopanlar, farklı kaynak kayalardan elde edilen ham petroler veya aynı kaynak kayadan farklı fasiyerler arasında önemli ölçüde farklılık gösterebilir.

**Ts/ (Ts +Tm):** Bu parametre, olgunlaşmamış-olgun-geç olgun aralığında kullanılabilir, ancak litolojiden de etkilenen bir parametre olduğu için dikkatli kullanılmalıdır. Ts/(Ts+Tm) oranı benzer bir organik fasiyes kaynağından gelen hidrokarbonları değerlendirirken bir olgunluk göstergesi olarak kullanılmaktadır. Çökme ortamının litolojisi ve oksisitesi bu oranı etkileyebilir. Benzer şekilde, Ts/ (Ts+Tm) kil katalizli reaksiyonlara karşı hassas görünmektedir.

Ek olarak Peters vd. (2005) birçok hipersalin kaynak kayadaki bitümenlerin yüksek Ts/ (Ts+Tm) oranları gösterdiğini belirtmektedir. Ayrıca, Ts / (Ts + Tm) oranı düşük Eh koşullarında artmakta ve yüksek pH koşullarında azalmaktadır.

**Ts/hopan:** Olgun-geç olgun aralığını belirlemede kullanılabilen bir parametredir. Ts/C<sub>30</sub>17 $\alpha$  hopan oranı çok olgun petroler ve kondensatlar için yararlı bir olgunluk parametresidir. C<sub>29</sub>'un yan zincirinin ve daha yüksek karbon numaralı hopanoidlerin yeniden düzenlenerek bölünmesiyle Ts bileşenlerinin oluştuğu düşünülmektedir.

**C<sub>29</sub>Ts/ (C<sub>29</sub> hopan+ C<sub>29</sub>Ts):** Bir çok çalışma, C<sub>29</sub>Ts bileşeninin, 17 $\alpha$ -hopana göre bolluğunun ısısal olgunluk ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, C<sub>29</sub>Ts/(C<sub>29</sub>17 $\alpha$ -hopan + C<sub>29</sub>Ts) oranı olgunluk belirlemede kullanılabilir (Peters ve diğ. 2005).

**(BNH + TNH) / Hopanlar:** BNH ve TNH varlığı, hidrokarbonların termal olgunluğunu gösterir. Bu oran 28, 30-bisnorhopanes + 25,28,30-trinorhopanes / (C<sub>29</sub> + C<sub>30</sub> 17 $\alpha$ -hopanes); ve ayrıca C<sub>28</sub> / C<sub>30</sub> hopan olarak ifade edilebilir.

Sıfır olmayan (BNH + TNH) / hopan oranları, metillenmiş hopanlar içeren kaynak kayalarından gelen katkıları gösterir ve örnekleri farklı kaynaklardan ayırmak için yararlı olarak kullanılabilir. Literatüre göre, BNH ve TNH'nin kerojenden üretilmediğini, ancak kayadaki orijinal serbest bitümlerle ilişkili olduğunu vurgulamak önemlidir.

**b) Steranler:** Bu gruba karşılık gelen parametreler aşağıda verilmiştir:

**20S/ (20S + 20R) izomerizasyonu:** Bu oranı, % 20S ve 20S/20R olarak da ifade edilebilir. Olgunlaşmamış-olgun aralığı için belirleyicidir. Bu parametrenin yorumlanması Şekil 31'de gösterilen diyagram üzerinden yapılabilir. Benzer şekilde 20S/(20S+20R) oranı, termal modellere giriş için kinetik hesaplamalarda kullanılmıştır. Bununla birlikte, organofasiyes değişimleri, ayrışma ve biyolojik bozunma gibi diğer faktörler sterane izomerizasyon oranlarını etkileyebilir.

Petrolün biyodegradasyonu ile, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> steran  $\alpha\alpha$  20S/(20S+20R) oranı 0.55'in üzerine çıkabilir. Benzer şekilde, her bir havza ve kaynak kaya için diğer olgunluk ve üretim parametreleriyle karşılaştırılarak kalibre edilmediği sürece petrol üretiminin başlangıcını belirtmek için etilkolesten (C<sub>29</sub>) 20S/(20S+20R) kullanılması önerilmez (Peters ve diğ., 2005)..

**$\beta\beta/ (\beta\beta + (\alpha\alpha))$  izomerizasyonu:** %  $\beta\beta$  C<sub>29</sub> olarak adlandırılabilir.  $\beta\beta/ (\beta\beta + (\alpha\alpha))$  olgunlaşmamış-olgun aralık için belirleyicidir. Peters vd. (2005), bu oranın kaynak girdisinden bağımsız olduğunu ve dengeye ulaşmada 20S / (20S + 20R) oranına göre biraz daha yavaş ilerlediğini ve böylece daha yüksek olgunluk seviyelerinde etkili olduğunu açıklamaktadır..

**Diasteranlar/steranlar:** Diasteran/steran oranı, erken olgunluk-erken geç olgunlaşmayı belirlemek için spesifik bir parametredir, ancak çökme ortamına da bağlı olduğu için olgunluk yorumlamalarında dikkatli davranılmalıdır.

Kaynak kaya çökme ortamının termal olgunluğu, litolojisi ve redoks potansiyeli, diasteran/steran oranını etkilemektedir. Bu oran sadece karşılaştırılan petrol veya bitümlerin aynı kaynak kaya/organik fasiyesine sahip ise yararlı olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, diasteran/steran oranı tipik olarak karbonat kaynak kayalarında ve bu kaynak kayalardan türeyen petrolerde düşüktür. Diasteranlar düzenli steranlardan daha duraylıdır.

**c) Aromatikler:** Bu gruba karşılık gelen parametreler aşağıda sıralanmıştır:

**TA (I) = TA (I+II):** Bu oran iki triaromatik steroid kombinasyonu üzerinde ve m/z 231 kromatogramları kullanılarak belirlenmektedir. Bu oranın yorumu Şekil 31'de gösterilen diyagram aracılığıyla yapılmaktadır.



TA(I)/TA(I II) oranı, yüksek olgunlukta aynı orandaki monoaromatik steroidlerden daha duyarlı olma avantajını göstermektedir. Peter vd. (2005), bazı ısınma deneylerinin, uzundan kısa zincirli homologlara dönüştürülmesinden ziyade uzun zincirli triakromatik homologların tercihli bozunmasına bağlı olarak TA(I)/TA(I-II)'nin arttığını göstermektedir.

**TA/ (MA + TA), Monoaromatik Steroi aromatize:** Olgunlaşmamış-olgun aralığı için oldukça belirleyicidir. Bu oran m/z 253 ve m/z 231 kullanılarak ölçülür ve yorumu Şekil 31'de gösterilen diyagram üzerinden yapılır. Bu oran, havza modellerinin kalibrasyonunu yapmak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

**MA (I) / MA (I + II):** Bu oranı m/z 253 GC-MS kullanılarak ölçülür ve yorumlanması Şekil 31'de gösterilen diyagram yoluyla yapılır. MA(I) / MA(I + II) termal olgunlaşma sırasında 0'dan %100'e kadar artmaktadır. Bu artışın nedeninin; (a) uzun zincirli MA steroidlerin karbon-karbon kırılması ile kısa zincirli MA steroidlere dönüştürülmesi, (b) uzun ve kısa zincirli MA steroidlerin tercihli termal bozulması veya (c) her ikisinin sonucu olup olmadığı bilinmemektedir.

Aromatik steroid yan zincir ayrılma reaksiyonları karbon-karbon kırılmasına dayanmakta ve genellikle izomerizasyonlardan daha fazla termal enerji gerektirmektedir. Diğer biyomarkerların çoğunun artık olgunluk göstergesi olarak etkili olmadığı geç petrol pencere zonunda daha yararlı olarak kullanılmaktadır.

**Dibenzotiyofen:** Bu bileşiklerin çok iyi bilinmemesine rağmen, spesifik bir biyolojik kaynak ları olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, bu bileşiklerden bazıları ısıl olgunluk parametresi olarak yorumlanır. Yüksek oranlarda dibenzodiyofen, denizel şeyller ve karbonatları için karakteristiktir, oysa kıta içi fasiyesinlerindeki varlığı genellikle düşüktür. 0.06-0.2 aralığındaki dibenzotiyofen/fenantren oranı, kömürler yani karasal organik madde için tipiktir.

Metildibenzotiyofen oranı (MDR and MDR'), olgunluk yorumlamalarında kullanılmaktadır. Bu oranlar, olgunluğun artmasıyla birlikte 4-metil dibenzotiyofen konsantrasyonunun artması ve 1-metil dibenzotiyofen azalması esasına dayanmaktadır.

$$MDR = \frac{4-MDBT}{1-MDBT} \quad (14)$$

$$MDR' = \frac{4-MDBT}{1-MDBT+4-MDBT} \quad (15)$$

### 3.2.3 Çağlayan Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri

#### 3.2.3.1 Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.

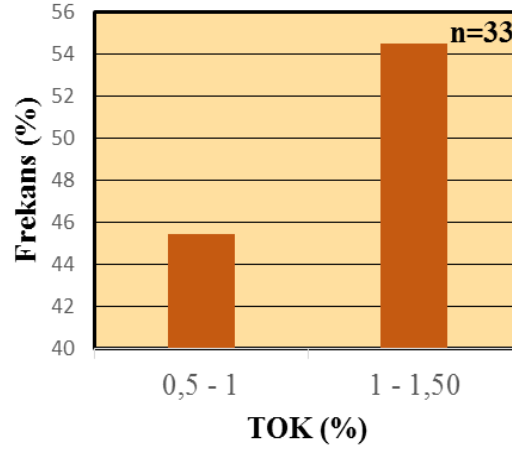
Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin piroliz/TOK analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler Tablo 24’de verilmiştir. Çağlayan Formasyonundan, Dranaz lokasyonundan 22 ve Yeşilçam lokasyonundan 11 olmak üzere toplam 33 örnek analiz edilmiştir.

##### 3.2.3.1.1 Organik Madde Miktarı

Dranaz lokasyonuna ait örneklerin TOK değerleri % 0.64 ve % 1.36 arasında değişmekte olup, ortalama TOK değeri % 1.09 olarak hesaplanmıştır. Yeşilçam lokasyonuna ait TOK değerleri Dranaz kesitine göre daha düşük olup, % 0.57 ve % 1.02 aralığında (ortalama TOK: % 0.76) kaydedilmiştir (Tablo 24). Genel olarak Çağlayan Formasyonunun ortalama TOK değeri ise % 0.98 olarak hesaplanmıştır. Genel olarak Çağlayan Formasyonuna ait örnekler baskın olarak % 1-1.5 aralığında TOK değerlerine sahiptir (Şekil 32). TOK değerlerine göre Dranaz kesitine ait siyah şeyl örnekleri zayıf-orta kaynak kaya özelliğine sahipken, Yeşilçam kesitine ait siyah şeyl örnekleri baskın olarak zayıf kaynak kaya özelliğine sahiptir (Tablo 2) (Merrill, 1991).

##### 3.2.3.1.2 Organik Madde Tipi

S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> kaynak kaya içerisindeki organik maddenin tipini yorumlamada kullanılmaktadır. Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin ortalama S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> değeri 19.3 olarak hesaplanmış olup (Tablo 24), bu değer Tip I ve Tip II kerojeni göstermekte ve petrol/gaz türetme kabiliyetine sahiptir (Jarvie ve Tobey (1999)). Bununla birlikte Dranaz ve Yeşilçam lokasyonlarına ait örneklerin sonuçları arasında çok büyük fark söz konusudur. Yeşilçam şeyl örneklerinin ortalama S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> oranları 1 olarak hesaplanmış olup, bu Tip III kerojene ve gaz türetebilir özelliğe işaret etmektedir (Tablo 5, 24) (Jarvie ve Tobey, 1999). Dranaz lokasyonuna ait örneklerin ortalama S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> oranı 28.85 olarak hesaplanmış olup, Bu oran dranaz siyah şeyllerinin Tip I ve II kerojen içerdiğini ve petrol türetebileceğini göstermektedir.



Şekil 32. Çağlayan Formasyonu ait şeyllerin Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı).

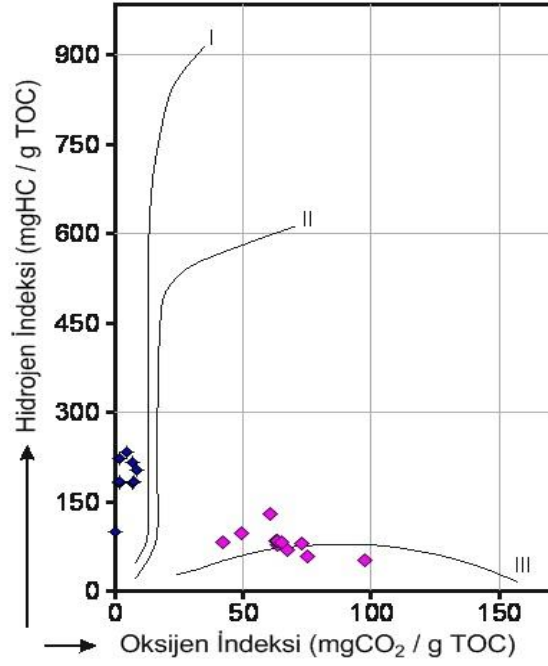
Çağlayan Formasyonuna ait örneklerin ortalama HI değeri 167 mgHC/ g olarak hesaplanmış ve bu HI değeri Çağlayan Formasyonunun çoğunlukla karasal organik madde ile ilişkili olan Tip III kerojen (petrol/gaz türetebilen) içerdiğini göstermektedir (Jarvie ve Tobey, 1999). Dranaz ve Yeşilçam örneklerinin HI değerleri de oldukça farklılık göstermektedir. Ortalama 80 mgHC/g HI değeri, Yeşilçam siyah şeyllerinin sadece gaz türetebileceğini göstermektedir (Merrill ve diğ.,1991). Dranaz lokasyonuna ait siyah şeyllerin HI değeri Yeşilçam lokasyonundakilere göre oldukça yüksek olup, 211 mgHC/g olarak hesaplanmıştır ve bu HI değeri dranaz lokasyonundaki şeyllerin petrol/gaz türetebileceğini göstermektedir (Table 4, 24) (Merrill ve diğ.,1991).

Beaumont and Foster (2000) HI-OI diyagramlarının (Van Krevlen diyagramları gibi), organik maddenin tipinin belirlenmesinde kullanılabileceğini ortaya koymuştur. HI – Tmax ve S<sub>2</sub> - TOK diyagramları da organik maddenin tipinin belirlenmesinde etkili olarak kullanılmaktadır.

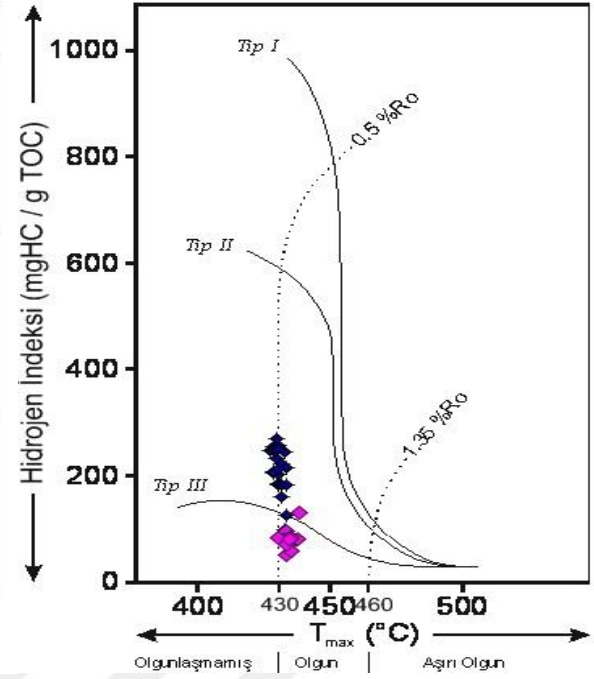
HI-OI ve HI-Tmax diyagramlarında Dranaz şeylleri Tip II kerojen alanında yer alırken (Şekil 33, 34) ve S<sub>2</sub>-TOK diyagramında ise baskın olarak Tip II, az oranda da Tip III kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 35). Yeşilçam lokasyonuna ait siyah şeyl örnekleri ise HI-OI diyagramında Tip II-III alanlarında (Şekil 33), HI – Tmax ve S<sub>2</sub> – TOK diyagramlarında ise Tip III kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 34, 35).

Tablo 24. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.

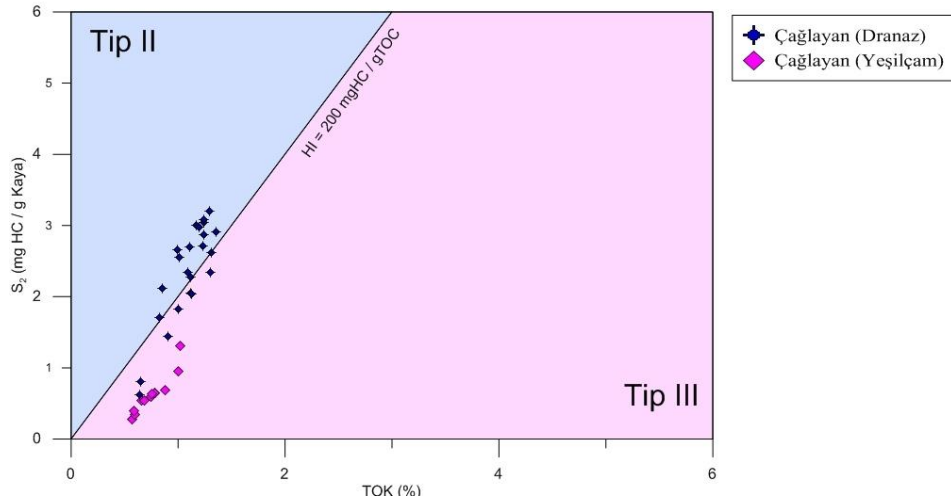
Numune	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHk/ g kaya)	S <sub>2</sub> (mgHk/ g kaya)	S <sub>3</sub> (mgHk/ g kaya)	Kerojen Tipi (S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> )	PÜ (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	ÜI (S <sub>1</sub> / (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> ))	T <sub>max</sub> (°C)	HI (mgHk/ g TOK)	OI (S <sub>3</sub> /T OK) mgC O <sub>2</sub> / g
<b><i>Dranaz</i></b>										
BD - 3	0.64	0.03	0.62	0.00	-	0.65	0.05	433	97	
BD - 8	1.30	0.06	2.34	0.03	78.0	2.40	0.03	431	180	2
BD - 10	1.12	0.09	2.05	0.03	68.3	2.14	0.04	431	183	3
BD - 15	1.23	0.11	2.71	0.03	90.3	2.82	0.04	432	220	2
BD - 17	1.13	0.08	2.03	0.10	20.3	2.11	0.04	432	180	9
BD - 18	1.12	0.09	2.27	0.13	17.5	2.36	0.04	429	203	12
BD - 20	1.24	0.13	2.87	0.08	35.9	3.00	0.04	430	231	6
BD - 21	1.36	0.14	2.91	0.12	24.3	3.05	0.05	434	214	9
BD - 22	1.00	0.10	1.82	0.10	18.2	1.92	0.05	434	182	10
BD - 24	0.65	0.06	0.80	0.07	11.4	0.86	0.07	434	123	11
BD - 26	1.31	0.12	2.62	0.13	20.2	2.74	0.04	431	200	10
BD - 28	1.17	0.12	3.00	0.17	17.6	3.12	0.04	431	256	15
BD - 29	1.11	0.13	2.70	0.15	18.0	2.83	0.05	433	243	14
BD - 30	0.99	0.14	2.66	0.14	19.0	2.80	0.05	430	269	14
BD - 32	1.01	0.11	2.55	0.17	15.0	2.66	0.04	429	252	17
BD - 37	0.91	0.10	1.44	0.03	48.0	1.54	0.06	432	158	3
BD - 38	1.29	0.13	3.20	0.26	12.3	3.33	0.04	429	248	20
BD - 39	1.24	0.14	3.04	0.25	12.2	3.18	0.04	428	245	20
BD - 43	0.83	0.09	1.70	0.07	24.3	1.79	0.05	429	205	8
BD - 44	0.85	0.08	2.11	0.19	11.1	2.19	0.04	429	248	22
BD - 50	1.24	0.09	3.08	0.18	17.1	3.17	0.03	431	248	15
BD - 51	1.20	0.12	2.97	0.11	27.0	3.09	0.04	431	248	9
<b>Ortalama</b>	<b>1.09</b>	<b>0.10</b>	<b>2.34</b>	<b>0.12</b>	<b>28.85</b>	<b>2.44</b>	<b>0.04</b>	<b>431.0</b>	<b>211</b>	<b>10.5</b>
<b><i>Yeşilçam</i></b>										
BY - 8	0.57	0.04	0.28	0.74	0.4	0.32	0.13	434	49	130
BY - 10	0.88	0.05	0.68	0.74	0.9	0.73	0.07	437	77	84
BY - 11	1.02	0.06	1.31	0.82	1.6	1.37	0.04	439	128	80
BY - 13	1.00	0.04	0.95	0.66	1.4	0.99	0.04	434	95	66
BY - 15	0.75	0.05	0.6	0.42	1.4	0.65	0.08	433	80	56
BY - 19	0.66	0.003	0.54	0.55	1.0	0.54	0.01	435	82	83
BY - 23	0.69	0.04	0.54	0.67	0.8	0.58	0.07	438	78	97
BY - 25	0.78	0.03	0.64	0.66	1.0	0.67	0.04	436	82	85
BY - 27	0.60	0.06	0.34	0.6	0.6	0.40	0.15	436	57	100
BY - 28	0.78	0.07	0.64	0.66	1.0	0.71	0.10	431	82	85
BY - 29	0.59	0.07	0.4	0.53	0.8	0.47	0.15	434	68	90
<b>Ortalama</b>	<b>0.76</b>	<b>0.05</b>	<b>0.63</b>	<b>0.64</b>	<b>1.0</b>	<b>0.68</b>	<b>0.08</b>	<b>435.2</b>	<b>80</b>	<b>87</b>
<b>ORTALAMA</b>	<b>0.98</b>	<b>0.08</b>	<b>1.77</b>	<b>0.29</b>	<b>19.3</b>	<b>1.85</b>	<b>0.06</b>	<b>432.4</b>	<b>167</b>	<b>36</b>



Şekil 33. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-Oİ sınıflandırma grafiği.



Şekil 34. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-Tmax kerojen.



Şekil 35. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama diyagramında Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin dağılımı.

### 3.2.3.1.3 Organik Madde Olgunluğu.

Tablo 24 Çağlayan Formasyonunun her parametresinin değerlerini göstermektedir. Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin ortalama Tmax değeri 432 °C olarak hesaplanmıştır. Jarvie ve Tobey (1999), 430°C-460 °C aralığında yer alan Tmax değerinin petrol türüm aralığındaki bir olgunluğu gösterdiğini ortaya koymuş tur ve buna göre Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyller petrol türüm aralığında yer almaktadır.

Çağlayan formasyonu, Dranaz ve Yeşilçam örnekleri arasındaki farklılıklar nedeniyle ayrı ayrı analiz edilmelidir. Bu anlamda, Dranaz numuneleri 431.01 ° C ortalama Tmax değeri gösterirken, Yeşilçam numunelerinin Tmax ortalama değeri 432.4 ° C'dir. Aynı şekilde, Jarvie ve Tobey (1999) bu değerlerin petrol pencere üretimindeki örneklere karşılık geldiğini; bu öneri Çağlayan Formasyonu örneklerinin Petrol pencere üretimine girdiğini ve ilgili olgunluk seviyesini onayladığını tahmin etmeyi sağlar.

Jarvie ve Tobey (1999), olgunluk seviyesini tahmin etmek için Vitrin Yansıtma (Ro) değerini Tmax ile birlikte, 0.50 - 1.30 arasında Ro değerine sahip numuneler ve 430 ila 460 ° C arasında Tmax karşılık gelen değerleri dikkate almaktadır Jarvie ve Tobey (1999) bu örneklerin petrol türüm aralığında yer almaktadır içinde bulunduğunu tahmin ediyor. Şekil 34, Ro ve Tmax'ın değerini doğrular; ilgili Olgunluk seviyesini onaylamak.

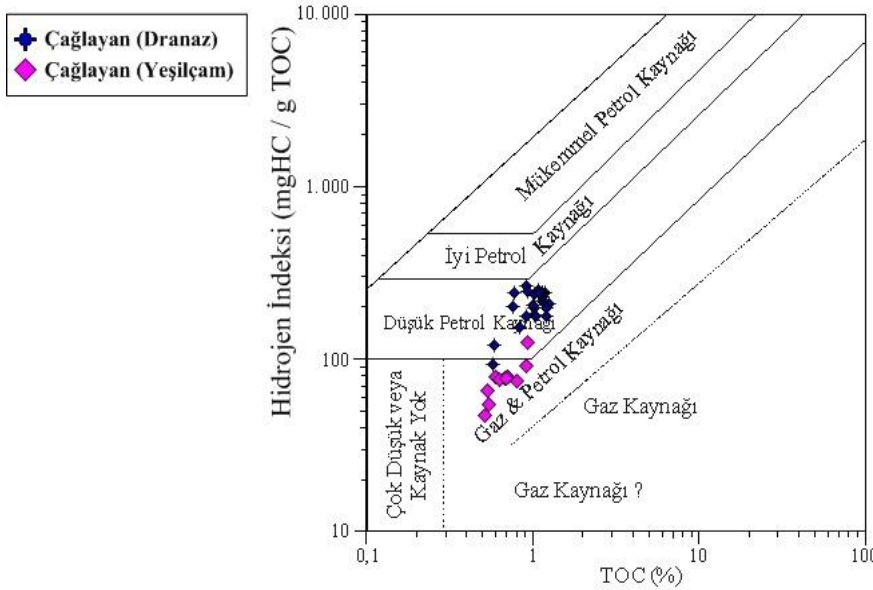
Olgunluğu yorumlamada kullanılan diğer bir piroliz verisi üretim indeksi olup, Çağlayan Fromasyonuna ait örneklerin ortalama Üİ değeri 0.06 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24). Jarvie ve Tobey (1999)'a göre 0-0.08 aralığında yer alan Üİ değeri olgunlaşmamış kaynak kayayı göstermektedir (Tablo 9).

Aynı şekilde Çağlayan formasyonunun Dranase ve Yeşilçam örnekleri de ayrıca analiz edilmelidir. Dranaz örneklerinin ortalama PI değeri 0.04, Yeşilçam örneklerinin ortalama PI değeri 0.08'dir. Bu değerler Jarvie ve Tobey (1999) tarafından tanımlanan değerlerin içindedir, yani Dranaz bölgesinden alınan numuneler olgunlaşmamış olarak kabul edilirken, Yeşilçam'dan alınan numuneler olgunlaşmamış petrol türüm aralığında yer arasında olabilir.

HI-Tmax diyagramına göre (Şekil 34), Çağlayan Formasyonuna ait örneklerin erken olgun-olgun alanda yer aldıkları görölmektedir.

### 3.2.3.1.4 Hidrokarbon Potansiyeli.

Kaynak kayaların hidrokarbon potansiyelleri, kaya içerisinde var olan hidrokarbonlar ( $S_1$ ) ile, piroliz sırasında kerojene dönüşen hidrokarbonların ( $S_2$ ) toplamını ifade eden potansiyel ürün parametresi ile yorumlanmaktadır. Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin ortalama PÜ değeri 1.85 mgHC/g kaya olarak belirlenmiştir (Tablo 24). Dranaz ve Yeşilçam lokasyonlarında PÜ parametreleri oldukça farklıdır. Dranaz kesitine ait örneklerin ortalama PÜ değeri 2.44 mgHC/g kaya iken, Yeşilçam kesitine ait örneklerin ortalama PÜ değeri 0.68 mgHC/g kaya'dır. Merrill ve diğ. (1982)'ye göre 2 - 6 mgHC/g kaya (Table 10) aralığındaki PÜ değerleri orta hidrokarbon potansiyelini göstermekte olup, Dranaz kesitine ait örnekler bu grupta yer almaktadır. 2 mgHC/g kaya'dan daha düşük PÜ değeri ile Yeşilçam kesitine ait örnekler zayıf hidrokarbon potansiyeline sahiptirler (Tablo 24).



Şekil 36. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S<sub>2</sub> grafiği.

S<sub>2</sub> değeri de kaynak kayaların hidrokarbon potansiyellerini yorumlamada kullanılmaktadır. Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyllerin ortalama S<sub>2</sub> değerleri 1.77 mgHC/ g kaya'dır. Jarvie ve Tobey (1999)'e göre 0 to 2 mgHC/g (Table 11) aralığındaki S<sub>2</sub> değeri zayıf kaynak kaya potansiyelini göstermekte olup, buna göre Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyller zayıf hidrokarbon potansiyeline sahiptirler. Dranaz ve



Yeşilçam lokasyonuna ait şeyl örneklerinin S<sub>2</sub> değerleri oldukça farklı olup, bu örnekleri ayrı ayrı değerlendirmek daha mantıklı olacaktır. Dranaz kesitine ait örneklerin ortalama S<sub>2</sub> değeri 2.34 mgHC/g, Yeşilçam kesitine ait örneklerin ortalama S<sub>2</sub> değeri ise 0.63 mgHC/g olarak hesaplanmış olup, bu değerlere göre Dranaz siyah şeylleri orta hidrokarbon potansiyeline, Yeşilçam şeylleri ise zayıf hidrokarbon potansiyeline sahiptirler (Jarvie ve Tobey, 1999).

HI-TOK diyagramı kaynak kayaların hidrokarbon potansiyelleri ve ne tür hidrokarbon türetebileceklerini yorumlamada kullanılır. Çağlayan Formasyonuna ait Dranaz örnekleri HI-TOK diyagramında orta petrol kaynağı alanında yer alırken Yeşilçam örnekleri gaz/petrol alanında yer almaktadır (Şekil 36).

### **3.2.3.2 Özüt (Bitüm) Analizleri.**

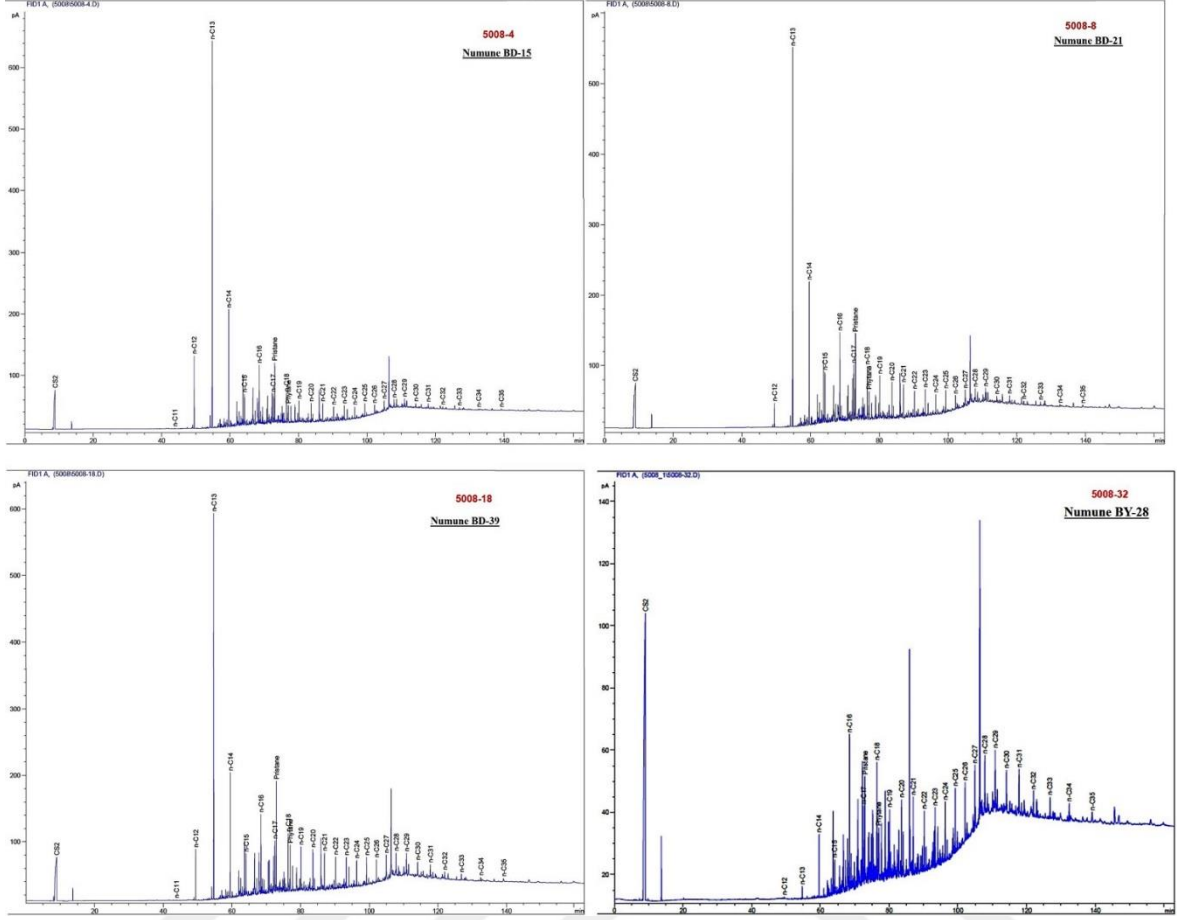
Dranaz lokasyonundan 3 (BD-15, BD-21, and BD-39) ve Yeşilçam lokasyonundan 1 örnek (BY-28) üzerinde GC, GC-MS analizleri yapılmış ve aşağıda değerlendirilmiştir.

#### **3.2.3.2.1 Gaz Kromatografi Analizleri (GC).**

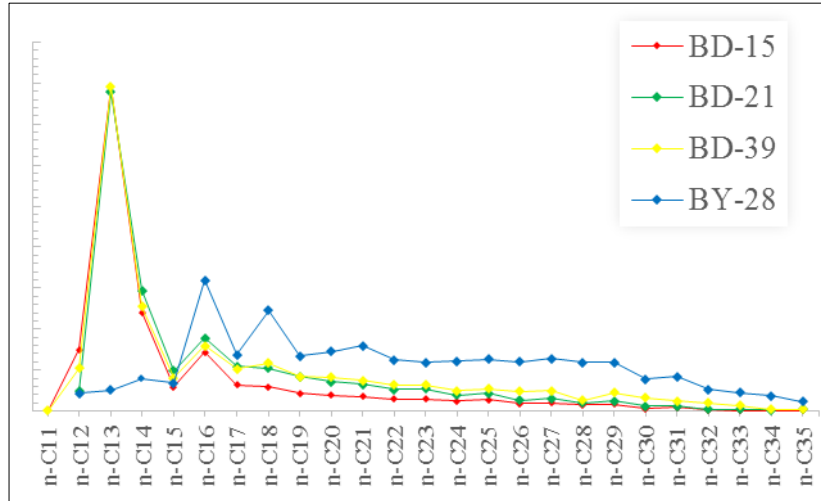
Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarında n-alkanlar genellikle C<sub>11</sub>- C<sub>35</sub> aralığında kaydedilmiştir (Şekil 37). Dranaz lokasyonundaki örneklerin gaz kromatogramlarında özellikle C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> aralığındaki hafif hidrokarbonlar baskın olup, bu özellik göre Dranaz siyah şeyllerin petrol ve gaz türetebilecek Tip II kerojen içermektedirler (Beaumont and Foster, 2000).

Yeşilçam lokasyonuna ait örneğin gaz kromatogramında düşük carbon numaralı n-alkanlar Dranaz lokasyonundaki örneklere göre daha düşük bollukta iken, yüksek karbon numaralı n-alkanlar daha yüksek bollukta kaydedilmiştir. Bu n-alkan dağılımına göre Yeşilçam siyah şeylleri gaz türetebilen Tip III kerojen içermektedir (Şekil 37 ve 38).

Çağlayan Formasyonu'na ait gaz kromatogramlarında Pr, Ph'ye göre yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiş olup, Pr/Ph oranı 2.15-3.43 arasında değişmektedir (Şekil 37, Table 25) ve bu oranlar Çağlayan Formasyonunun oksik bir çökelme ortamına sahip olduğunu göstermektedir. Gaz kromatogramlarında Pr, C<sub>17</sub> n-alkana göre baskın; Ph ise, C<sub>18</sub> n-alkana göre düşük bolluklarda kaydedilmiştir. Ortalama Pr/n-C<sub>17</sub> and Pr/n-C<sub>18</sub> oranları sırasıyla 1.78 ve 0.59 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 37. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinden (BD-15, BD-21, BD-39, and BY-28) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları.



Şekil 38. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yuzdedağılım grafiğiç

TAR değerleri oldukça düşük olup, ortalama TAR değeri 0.48 olarak hesaplanmıştır (Tablo 25). Bu TAR değeri siyah şeyl örneklerinin düşük karasal organik madde içeriğini yansıtmaktadır. Siyah şeyl örneklerinin ortalama CPI değerleri 1.85 olarak hesaplanmıştır (Tablo 25). 1'den oldukça yüksek CPI değerleri tek numaralı n-alkanların çift numaralılara göre daha baskın olduğunu ve siyah şeyllerin olgunluk düzeylerinin çok yüksek olduğunu göstermektedir.

Tablo 25. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.

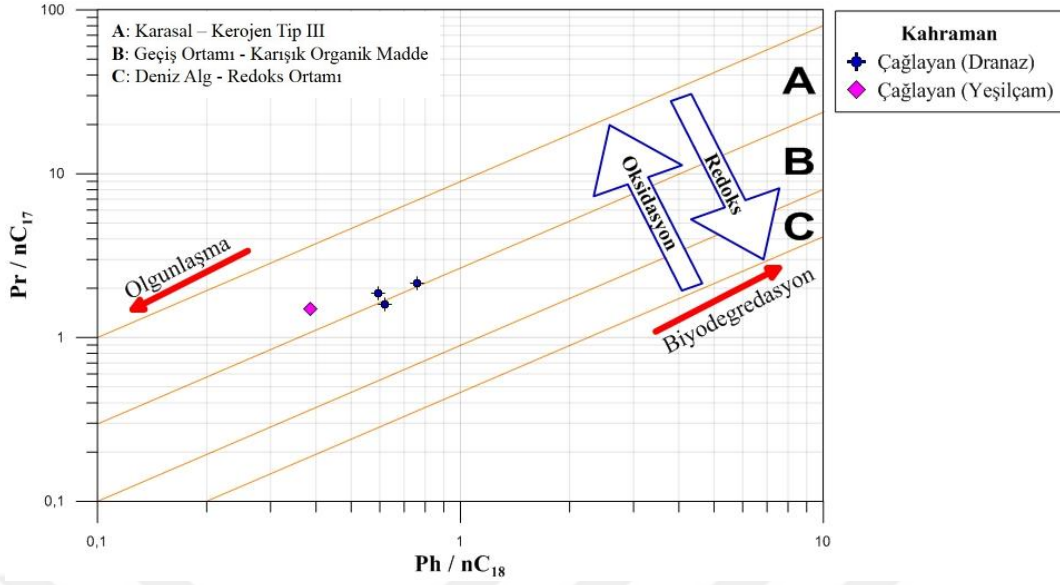
<i>Numune</i>	<i>Pr/Ph</i>	<i>Pr/n-C<sub>17</sub></i>	<i>Ph/n-C<sub>18</sub></i>	<i>Pr/(Pr+Ph)</i>	<i>TAR</i>	<i>CPI</i>
BD-15	3.43	1.88	0.59	0.77	0.27	1.97
BD-21	2.68	1.60	0.62	0.73	0.23	2.01
BD-39	2.49	2.15	0.76	0.71	0.45	1.79
BY-28	2.15	1.49	0.39	0.68	0.98	1.64
<b><i>Ortalama</i></b>	<b>2.69</b>	<b>1.78</b>	<b>0.59</b>	<b>0.72</b>	<b>0.48</b>	<b>1.85</b>

Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örnekleri “karasal-tip III kerojen (A) ve “geçiş ortamı-karışık organik madde (B)” alanında yer almaktadır (Şekil 39). Ayrıca bu diyagrama göre örnekler oksik-suboksik koşullarda çökelmiş olup, olgunluk seviyesi düşüktür.

### 3.2.3.2.2 Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.

Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örnekleri Üzerinde GC-MS analizleri gerçekleştirilmiş ve m/z 217, m/z 191, m/z 253, m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları elde edilmiştir.

Bu analiz sonucunda elde edilen kromatogramlar, organik fasiyes, çökeltme ortamı ve olgunluk karakteristiklerini yorumlamada kullanılmaktadır. Bu kromatogramlardan elde edilen parametreler Tablo 26’da verilmiştir.



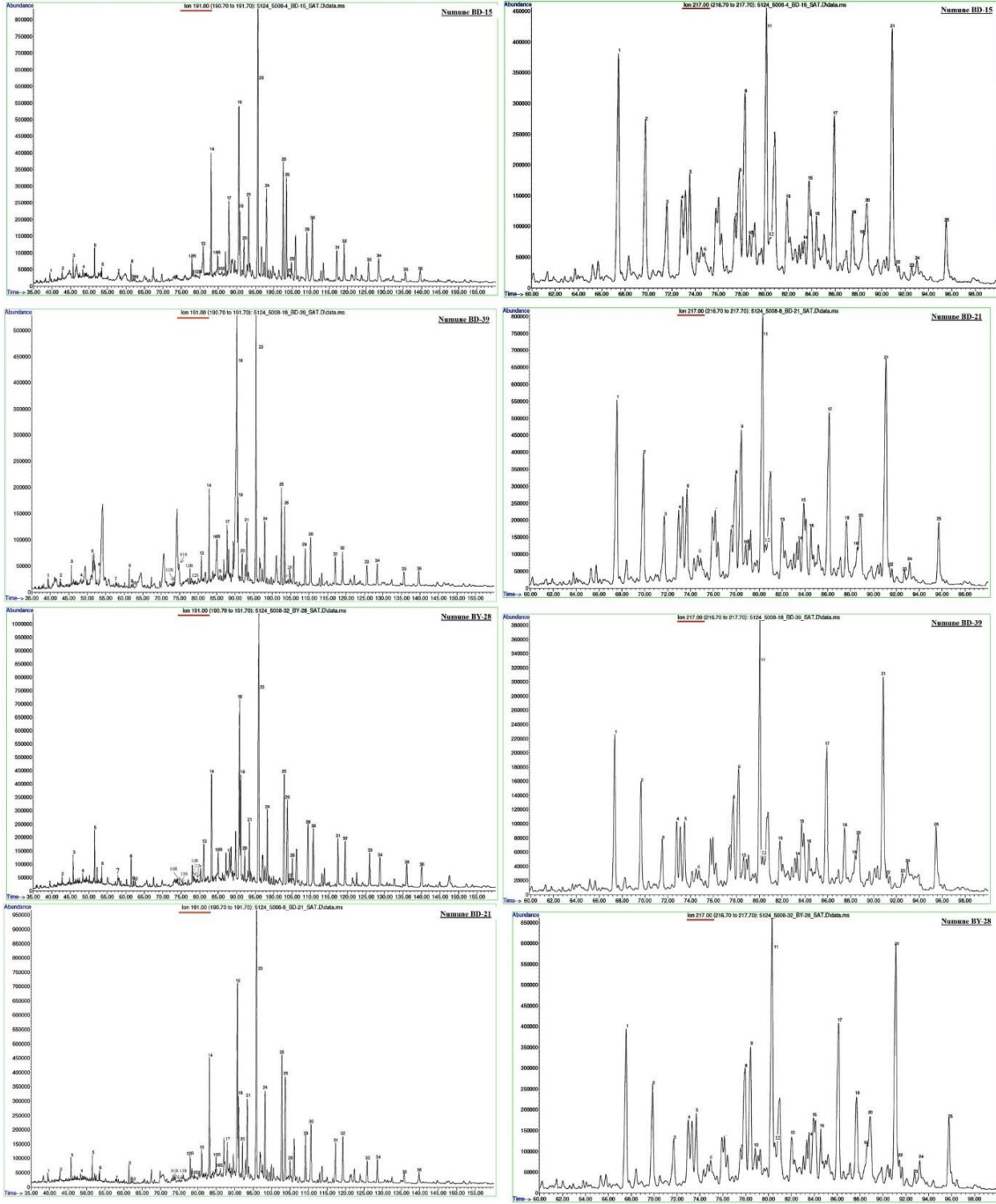
Şekil 39. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $Pr/nC_{17}$  -  $Ph/nC_{18}$  digramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015).

### 3.2.3.2.2.1 Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı.

Dranaz ve Yeşilçam lokasyonuna ait siyah şeyl örneklerinden elde edilen  $m/z$  217 and  $m/z$  191 kütle kromatogramları Şekil 41'da ve bu kromatogramlardan elde edilen parametreler Tablo 26'da verilmiştir.

$m/z$  217 kütle kromatogramında kaydedilen  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran bollukları kaynak parametresi olarak kullanılmakta ve çökeltme ortamlarını belirlemede ve korelasyonda etkili olarak kullanılmaktadır.

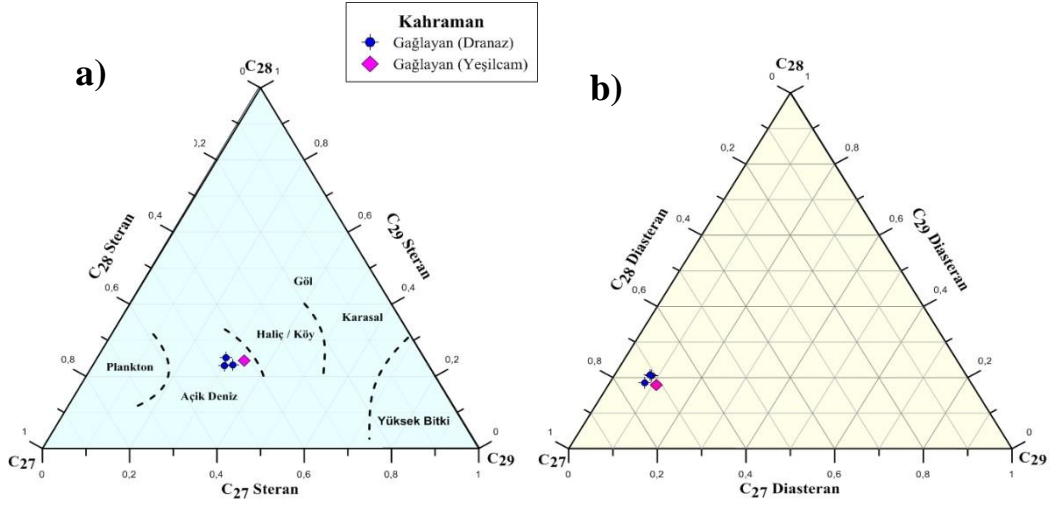
$C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran oranları çağlayan Formasyonuna ait bütün örnekler için çok benzer olup,  $C_{27}$  baskın steranı,  $C_{29}$  ise en düşük bolluğa sahip steranı oluşturmaktadır (Şekil 41a).  $C_{27}$  steranın baskınlığı Çağlayan Formasyonu için denizel organik madde içeriğini göstermektedir (Peters ve diğ. 2005). Siyah şeyller baskın olarak n-steran içerirken, çok düşük bollukta diasteran içermektedirler (Şekil 41b).



Şekil 40. Çağlayan Dereköyün Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları.

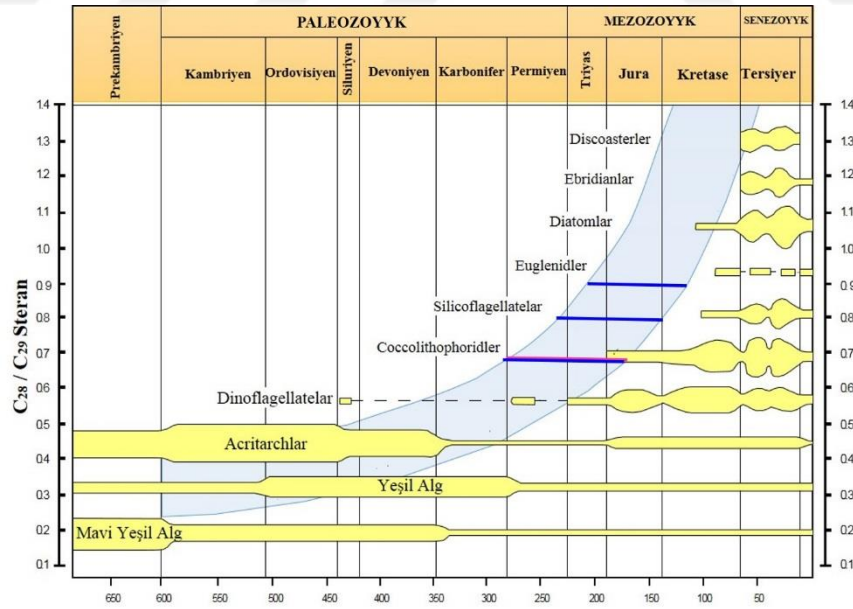
Tablo 26. Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker parametreleri.

Terpan	Çağlayan Formasyonu				Steroid	Çağlayan Formasyonu			
	BD-15	BD-21	BD-39	BY-28		BD-15	BD-21	BD-29	BY-28
C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> Trisiklik T. (A)	0.39	0.27	0.22	0.29	C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> MA steroid (%)	32, 37, 31	38, 42, 21	25, 41, 34	30, 38, 31
C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> Trisiklik T. (B)	0.35	0.42	0.40	0.29	MA(I)/MA(I+I D)	0.07	0.09	0.11	0.1
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> tt.	0.47	0.70	0.89	0.21	TA(I)/TA(I+II)	0.14	0.12	0.14	0.08
Ts/(Ts+Tm)	0.19	0.18	0.21	0.26	C <sub>28</sub> -TA/(C <sub>29</sub> -MA+C <sub>28</sub> -TA)	0.23	0.20	0.26	0.28
Moretan/Hopan	0.33	0.32	0.24	0.27	C <sub>29</sub> /(C <sub>28</sub> +C <sub>29</sub> ) MA	0.45	0.33	0.38	0.45
C <sub>31</sub> R HH./C <sub>30</sub> H.	0.37	0.39	0.29	0.31					
C <sub>23</sub> tt/(C <sub>23</sub> tt+C <sub>30</sub> H)	0.10	0.09	0.07	0.16	<b>Fenantren</b>				
C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> Trisiklik T. (C)	0.91	-	1.00	1.76	MPI-1	0.97	0.75	1.04	1.01
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan	0.59	0.67	0.93	0.63	MPI-2	1.11	0.81	1.11	1.33
C <sub>29</sub> Ts/(C <sub>29</sub> H+C <sub>29</sub> Ts)	0.25	0.28	0.20	0.35	MPI-3 (β/α MP)	0.68	0.90	0.80	1.28
C <sub>30</sub> */C <sub>29</sub> Ts	0.68	0.49	0.43	0.34	MPR	0.78	0.94	0.88	1.44
C <sub>30</sub> */(C <sub>30</sub> H+C <sub>30</sub> *)	0.12	0.11	0.09	0.10	Rc (If MPR<2.65)	0.98	0.85	1.02	1.00
Gam./ C <sub>30</sub> Hopan	0.01	-	0.01	0.02	MPR1	9.17	0.66	2.86	0.69
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> HH	0.49	0.44	0.67	0.68	MPR9	9.17	0.63	2.97	0.56
22S/(22S+22R)(C <sub>32</sub> )	0.44	0.45	0.44	0.52	MPR2	7.13	0.62	2.52	1.00
C <sub>28</sub> /H (A)	-	-	-	-	MPR3	5.38	0.54	2.11	0.60
TNH/H (B)	0.56	0.54	0.45	0.53					
BNH/H (C)	0.48	0.13	0.41	0.13	1-MP/9-MP	1.00	1.05	0.96	1.25
BNH/TNH (D)	0.27	0.07	0.18	0.07					
<b>Steran</b>					<b>Dibenzothiophen</b>				
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Steran (%)	45,23,32	45,25,30	47,23,30	42,24,34	MDR	1.07	0.85	1.02	2.32
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Diasteran (%)	74, 18, 87	71, 20, 97	71, 21, 87	71, 18, 11	MDR'	0.52	0.46	0.50	0.70
Diasteran/Steran	1.01	0.88	0.81	0.79	DBT / P	-	0.33	0.07	0.05
20S/(20S+20R) C <sub>29</sub>	0.44	0.45	0.44	0.52					
C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> Steran	0.7	0.9	0.8	0.7					
C <sub>30</sub> /(C <sub>27</sub> - C <sub>30</sub> ) Sterans (SI)	0.07	0.07	0.09	0.09					
ββ/(ββ+αα)	0.18	0.16	0.14	0.16					



Şekil 41. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> steran (a) ve C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> diasteran (b) üçgen diyagramları9.

C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> steran oranı özellikle denizel kaynak kaya petrolerde jeolojik yaşın belirlenmesinde kullanılmaktadır (Peters ve diğ. 2005). Çağlayan formasyonuna ait örneklerin C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> steran oranları 0.7-0.9 aralığında değişmekte olup (Tablo 26), Bu değerler Permiyen-kretase aralığındaki bir yaşı işaret etmektedir (Peters ve diğ. ,2005) (Şekil 42).



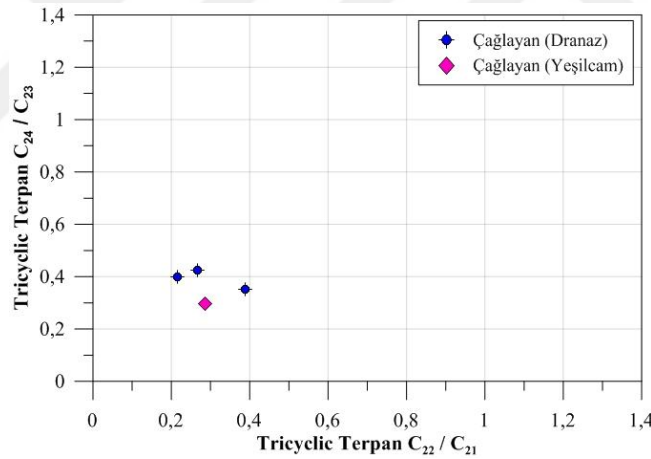
Şekil 42. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>28</sub> / C<sub>29</sub> steran yaş diyagramındaki yeri.

Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyllerin diasteran/steran oranları oldukça düşük olup, 0.01-0.88 aralığında değişmektedir. Bu oran kaynak litolojisinden etkilendiği gibi

kaynak kayanın olgunluğundan da etkilenmektedir (Peters ve diğ. 2005). Kilce zengin şeyl litolojisinde bu oranın yüksek olması beklenirken Çağlayan Formasyonu için düşüktür. Bu muhtemelen formasyonun düşük olgunluğu ile ilişkilendirilebilir.

$C_{22}/C_{21}$  (A Oranı),  $C_{24}/C_{23}$  (B Oranı), ve  $C_{26}/C_{25}$  (C Oranı) trisiklik terpan oranları denizel-gösel ortamları ayırmada ve litoloji belirlemede kullanılmaktadır (Peters ve diğ. 2005). Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyller orta-düşük  $C_{22}/C_{21}$  (0.22-0.39) ve orta  $C_{24}/C_{23}$  (0.29-0.42) trisiklik terpan oranına sahiptirler (Tablo 26).

Bu oranların kombinasyonu (A ve B, Trisiklik Terpanlar Oranları) tek bir grafiğe entegre edilir ve toplanan numunelerin Tuzluluk seviyesi ve anoksik veya oksik ortamları hakkında bir öngörü verir. Şekil 43'de Çağlayan Formasyonuna karşılık gelen örneklerin dağılımının nasıl olduğunu gösteren grafik mevcuttur. Peters ve al. (2005), numunelerin herhangi bir ortamla eşleşmemesi nedeniyle sonuçların temsili olmadığını tarif etmektedir.



Şekil 43. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{22}/C_{21}$  (A oranı) -  $C_{24}/C_{23}$  (B oranı) diyagramı.

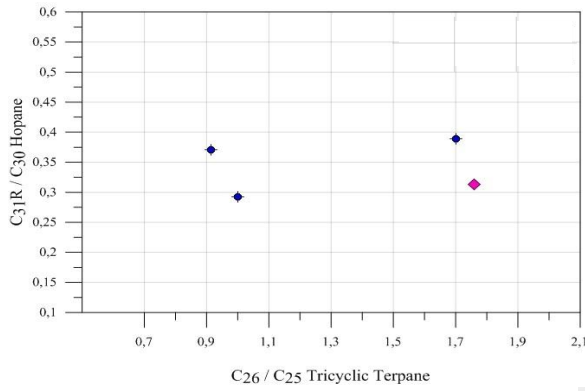
$C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan oranı gösel çökelme ortamlarını denizel ortamlardan ayırmak için kullanılmaktadır.  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan oranı 0.91-1.76 aralığında belirlenmiştir (Tablo 26).

Çağlayan Formasyonuna ait m/z 191 kütle kromatogramında  $T_m$ ,  $T_s$ 'ye göre oldukça baskın kaydedilmiştir Peters ve al. (2005). Bu oran kaynak kayanın litolojisinden ve aynı zamanda olgunluktan etkilenmektedir. Kilce zengin kaynak kayalarda  $T_s$ ,  $T_m$ 'ye göre yüksek bollukta kaydedilirken,  $T_s/(T_s+T_m)$  oranı da olgunlukla artmaktadır. Çağlayan Formasyonuna ait örneklerin  $T_s/(T_s+T_m)$  oranları 0.19-0.26 arasında belirlenmiş olup,

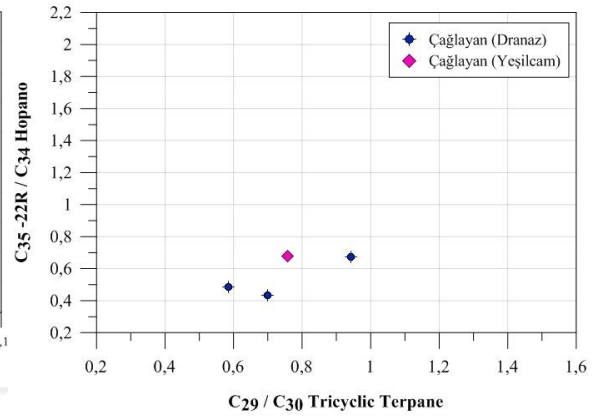


örneklerin şeyl litolojisine sahip olmasına rağmen düşük Ts bolluğu muhtemelen düşük olgunluktan kaynaklanmaktadır.

$C_{31}22R/C_{30}$  hopan oranı gösel ve denizel ortamları ayırt etmede kullanılan bir parameter olup, 0.25'den düşük değerler gösel çökeltme ortamlarını gösterirken, 0.25'den daha büyük değerler denizel çökeltme ortamlarına işaret etmektedir Peters ve al. (2005). Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{31}22R/C_{30}$  hopan oranları genelde yüksek olup, 0.29-0.39 aralığında değişmektedir (Tablo 26). Bu oranlar Çağlayan Formasyonunun Denizel bir ortamda çöktüğünü göstermektedir.

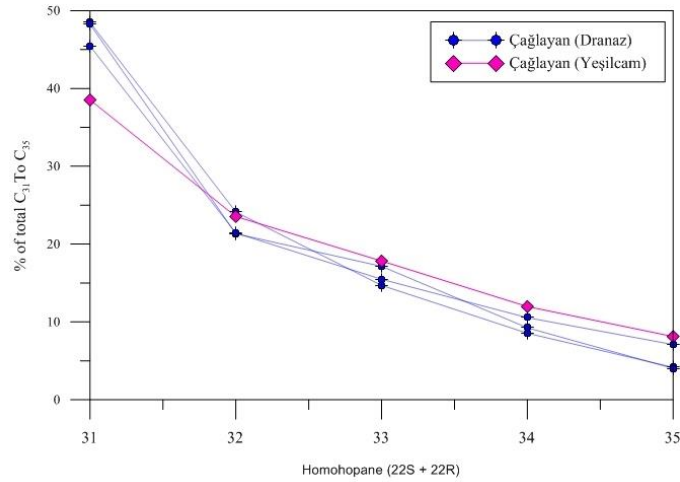


Şekil 44. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{31} / C_{30}$  Hopan vs  $C_{26} / C_{25}$  Triciclik Terpan temsili.



Şekil 45. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{35S}/C_{34S}$  Hopan -  $C_{29}/C_{30}$  Trisiklik Terpan temsili.

Homohopan dağılımı Şekil 46'te temsil edilir,  $C_{31}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{34}$  ve  $C_{35}$  homohopan değerlerinin dağılımını gösterir. Homohopan dağılımı grafiğini gözlemlemek, homohopan  $C_{31}$  konsantrasyonunun bileşenlerin geri kalanından daha yüksek olduğunu görmek kolayken, bileşenlerin geri kalanı  $C_{35}$  homohopanının değerine kadar kademeli bir azalma gösterir.



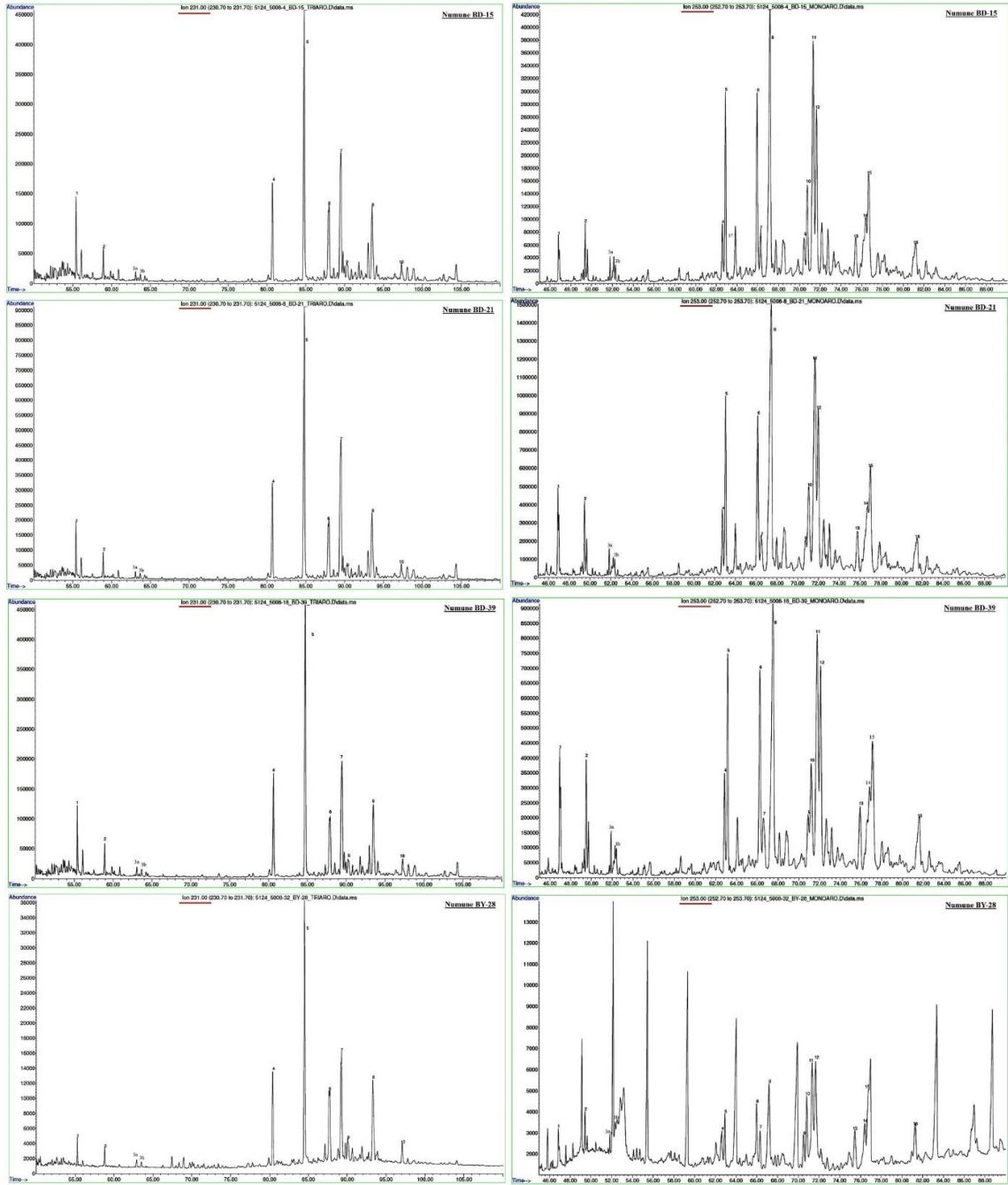
Şekil 46. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin homohopan dağılımı (C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>).

Yüksek homohopan konsantrasyonlarının anoksik çökel ortamı ve karbonat litolji için karakteristik olduğunu ortaya koymuşlardır. Siyah şeyl örnekleri C<sub>31</sub>'in baskın olarak kaydedildiği ve daha yüksek karbon numaralı homologlara doğru bolluğun azaldığı bir homohopan dağılımına sahiptirler (Şekil 46). Böyle bir homohopan dağılımı kırıntılı kayalar için karakteristiktir (Peters ve diğ. 2005).

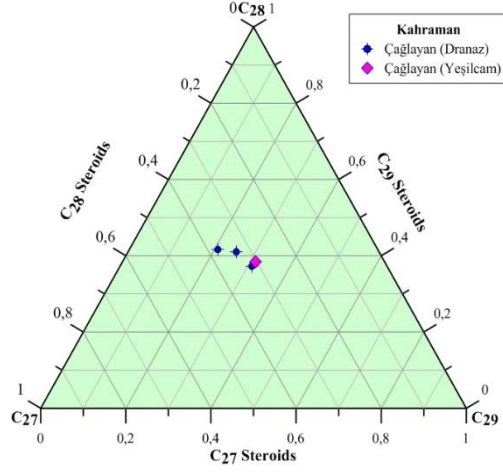
Çağlayan formasyonundan 4 numune için m/z 231 iyon okumaları çok homojen bir dağılım göstermektedir. İlk olarak, m/z 231'e karşılık gelen 10 bileşenin her birinin varlığı gözlemlenebilir (Tablo 21). Diyagramlarda, daha düşük bolluğa sahip bileşenlerin C<sub>20</sub> Gebe (1), C<sub>21</sub> Metil-Gebe (2) ve C<sub>22</sub> Ephemers (3) ile ilişkili olduğu görülebilir. C<sub>26</sub> 20S (4) ile, bolluk C<sub>26</sub> 20R + C<sub>27</sub> 20S (5) ile daha yüksek noktasına ulaşmaya başlar ve daha sonra C<sub>29</sub> 20R (10) 'a kadar kademeli olarak azalmaya başlar.

Organik fasiyeleri ve çökelme ortamını analiz etmek için dikkate alınması gereken bir diğer önemli iyon, iyon m / z 231 ve m / z 253; bu iyonla birlikte verilen bileşenler aromatik steroidlerdir. Çağlayan Formasyonu'nun Drnaz Bölgesi ve Yeşilçam örnekleri için iyon m / z 231 ve m / z 253'ün GC-MS diyagramları Şekil 47'de gösterilmektedir.

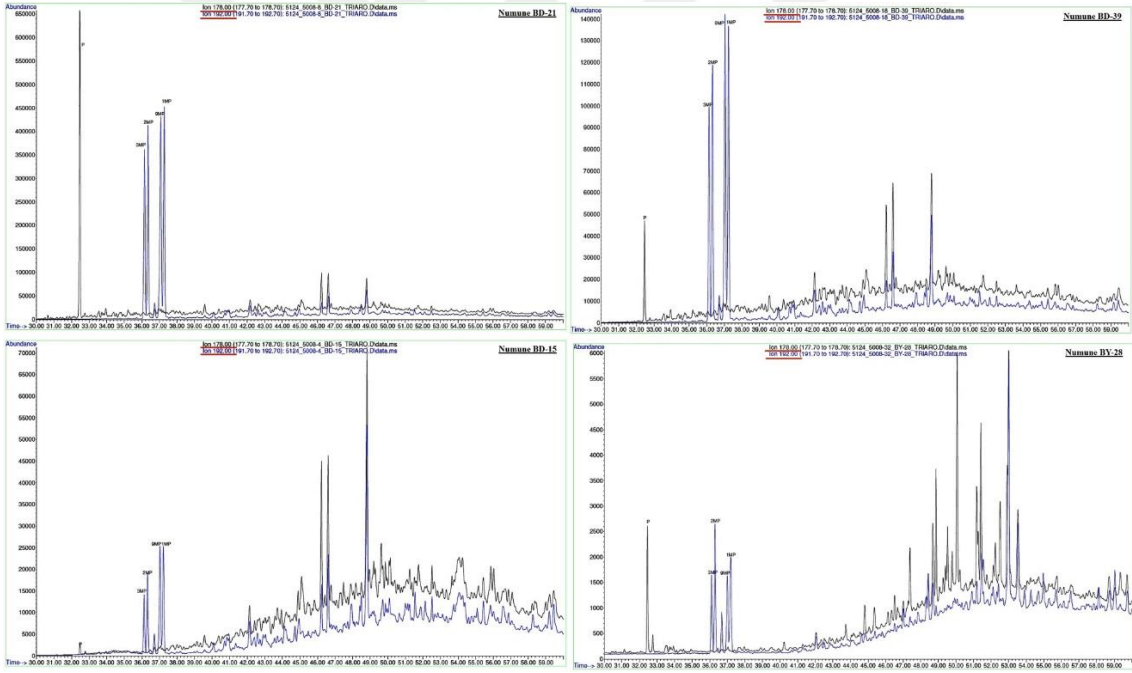
m/z 253 kütle kromatogramlarında C<sub>28</sub> baskın MA steroidi oluşturmakta olup, örnekler genel olarak benzer bir MA steroid dağılımına sahiptirler (Tablo 26, Şekil 48). C<sub>29</sub>/(C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranı genel olarak düşük olup, 0.33-0.45 aralığında değişmektedir. 0.5'den düşük C<sub>29</sub>/(C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranı denizel çökel ortamını ve baskın olarak denizel organik içeriğini göstermektedir (Peters ve diğ., 2005).



Şekil 47. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları.

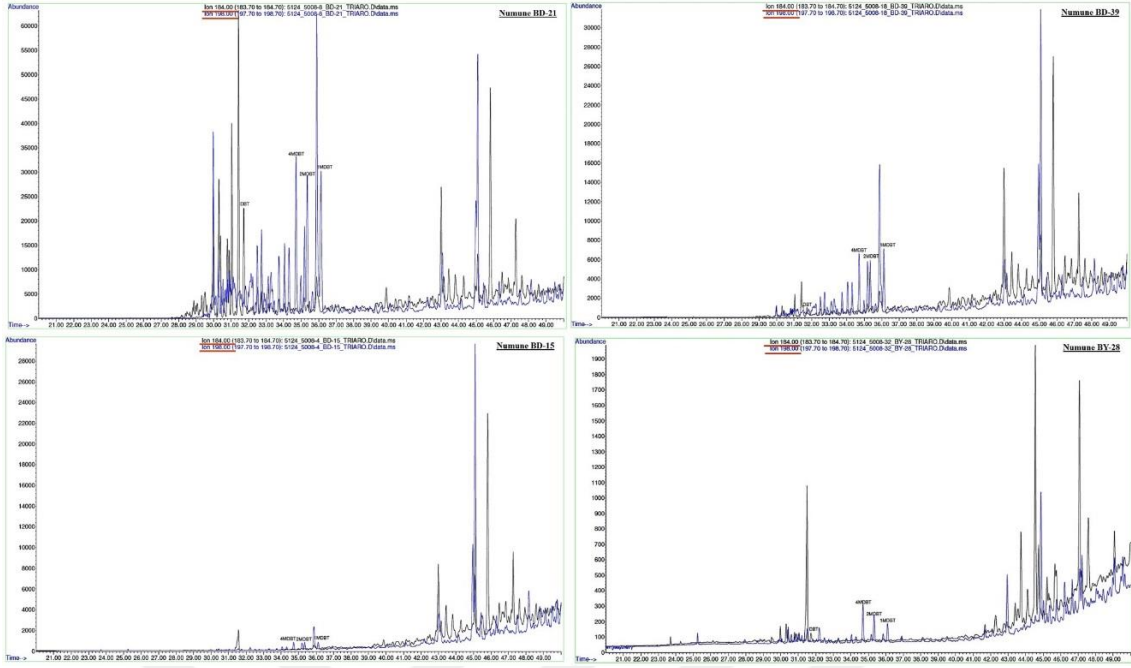


Şekil 48. Çaglayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub>, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı.



Şekil 49. Çaglayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS).

DBT/P - Pr/Ph diyagramında Çaglayan Formasyonuna ait şeyl örnekleri “denizel veya gölsel şeyl (3 nolu)” alanında yer almışlardır (Şekil 51). Bu durum Çaglayan Formasyonunun denizel çökel ortamı ve şeyl litolojisi tespiti ile uyumaktadır.



Şekil 50. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları.

### 3.2.3.2.2 Organik Madde Olgunluğu.

Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin olgunluğu biyomarker verileri kullanılarak yorumlanmıştır. Organik maddenin olgunluğunu yorumlamada kullanılan biyomarker verileri ve olgunluk sınıflamaları Şekil 31’de verilmiştir.

22S/ (22S +22R) C<sub>32</sub> homohopan oranı. Siyah şeyl örnekleri düşük olup, 0.44-0.52 aralığında hesaplanmıştır. Bu değerler homohopane izomerizasyonunun denge değerine ulaşmadığını göstermektedir. Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin moretan/hopan oranı, 0.24-0.33 aralığında yer almaktadır. Tricyclics/17 $\alpha$ -hopan, C<sub>29</sub> Ts/ (C<sub>29</sub> hopan + C<sub>29</sub>Ts) ve Ts/(Ts +Tm) oranları sırasıyla 0.07-0.16, 0.20-0.35 ve 0.18-0.26 aralıklarında belirlenmiştir. Ts/hopan oranı, olgun ya da ileri olgun olgunluk seviyelerini belirlemede kullanılmakta olup (Peters, 2005) Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Ts/hopan oranarı 0.10-0.14 aralığında yer almaktadır. m/z 191 kütle kromatogramlarından elde edilen diğer bir parameter (BNH + TNH) / hopan oranı olup, örneklere ait değerler 0.06-0.21 aralığında değişmektedir. Moretan/hopan oranı olgunlukla birlikte azalmakta ve 0.8’den yüksek bir oran olgunlaşmamış, 0.15’e yakın ya da daha düşük değerler olgun

kaynak kayayı işaret etmektedir (Peters *ve diğ.*, 2005). 0.24 - 0.33 aralığında hesaplanan moretan/hopan oranı ile Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyller erken olgun özellik göstermektedir.

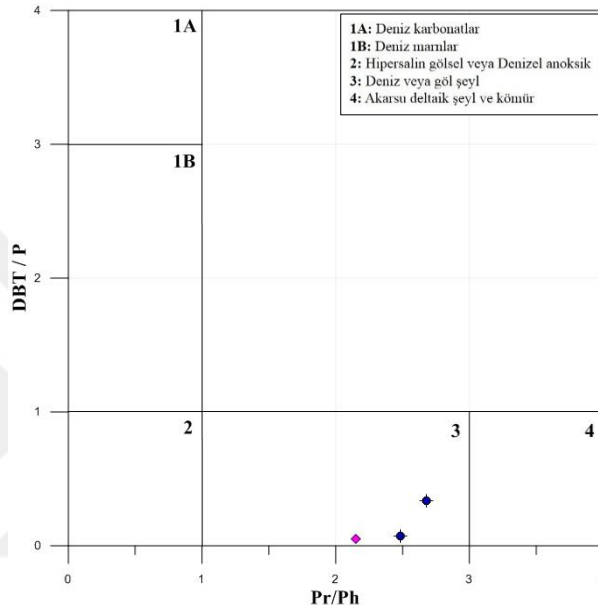
m/z 217 kütle kromatogramlarından elde edilen (20S/ (20S + 20R) ve  $\beta\beta/ (\beta\beta + \alpha\alpha)$  steran izomerizasyon oranları ve diasteran/steran oranı olgunluk yorumlarken kullanılabilir. Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin (20S/(20S + 20R),  $\beta\beta/ (\beta\beta + \alpha\alpha)$  steran ve diasteran/steran oranları sırasıyla 0.19-0.26, 0.14-0.16 ve 0.79-1.01 aralığında kaydedilmiştir. (20S/(20S + 20R) ve  $\beta\beta/ (\beta\beta + \alpha\alpha)$  steran izomerizasyon oranlarına göre siyah şeyller erken olgun özelliğe sahiptirler.

m/z 253 ve m/z 231 (Şekil 47) kütle kromatogramlarında kaydedilen MA ve TA steroidlerden elde edilen oranlar da kaynak kaya olgunluğunu belirlemede kullanılmaktadır. m/z 253 kütle kromatogramından hesaplanan MA(I) / MA(I+II) steroid oranı 0.07 (%7)-0.12 (%12) aralığında değişmektedir. m/z 231 kütle kromatogramlarından hesaplanan TA(I)/TA(I+II) steroid oranı 0.08 (%8)-0.15 (%15) aralığında yer almaktadır (Tablo 26). m/z 231 ve m/z 253 kromatogramlardan TA/ (MA + TA) steroid oranı 0.20 (% 20)-0.29 (% 29) olarak hesaplanmıştır. Bu parametreler Şekil 31'deki olgunluk diyagramına göre Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyller olgunlaşmamış-erken olgun özellik taşımaktadırlar.

2-MP ve 3MP izomerleri ( $\beta$ -isomers), 1-MP and 9- MP ( $\alpha$ -isomers) isomerlerine göre ısısal olarak daha duraylı olup,  $\beta/\alpha$  MP oranı (MPI-3) olgunluk hesaplamalarında kullanılmaktadır (Radke *ve diğ.*, 1982). Radke (1987) MPI-3 değerini kullanarak petroleri üç ayrı olgunluk sınıfına ayırmış, 1'den daha büyük MPI-3 değerlerinin olgun, 0.8-0.1 aralığındaki değerlerin orta olgun ve 0.8'den daha düşük değerlerin olgunlaşmamış seviyelere denk geldiğini belirtmiştir. Dranaz kesitine ait siyah şeyl örneklerinde 9- ve 1-MP'ler 2- ve 3-MP'lere göre daha baskın kaydedilmiş iken, Yeşilçam kesitinde tersi bir durum söz konusudur (Şekil 49). MPI-3 oranı siyah şeyller için 0.68- 1.28 aralığında olup, 0.8'den genel olarak büyük olan (1 örnek hariç) bu değerler erken olgun ve olgun özelliği göstermektedir. Yeşilçam siyah şeyl örneği 1.28'lik MPI-3 oranı ile Dranaz şeyllerine göre daha yüksek olgunluğa sahiptir.

4-MDBT, termodinamik olarak 1-MDBT'e göre daha duraylı olduğu için, olgunluk artışına bağlı olarak 4-MDBT bolluğu 1-MDBT göre artmakta olup, bu alkyldibenzothiophene oranları olgunluk hakkında fikir vermektedir (Radke *ve diğ.*, 1986; Radke and Willsch, 1994). Dolayısıyla MDR ve MDR' değerleri olgunlukla artmaktadır.

Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 kütle kromatogramlarında genellikle 4-MDBT, 1-MDBT'e göre daha yüksek bolluklarda kaydedilmiştir. Çağlayan Formasyonuna ait şeyllerin MDR ve MDR' oranları orta ve yüksektir (Şekil 50, Tablo 26). Özellikle Yeşilçam kesitine ait örneğin oranları daha yüksektir. Bu oranlara Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyller erken olgun özellik göstermektedir.



Şekil 51. Çağlayan Formasyonuna ait şeyl örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013).

Genel olarak biomarker olgunluk verileri birlikte değerlendirildiğinde Çağlayan Formasyonuna ait siyah şeyllerin erken olgun-olgun özellikte olduğu ve Yeşilçam lokasyonuna ait şeyllerin, Dranaz lokasyonundakilere (erken olgun) göre daha yüksek olgunluğa (olgun) sahip oldukları görülmektedir.

### 3.2.4 Dereköy Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri

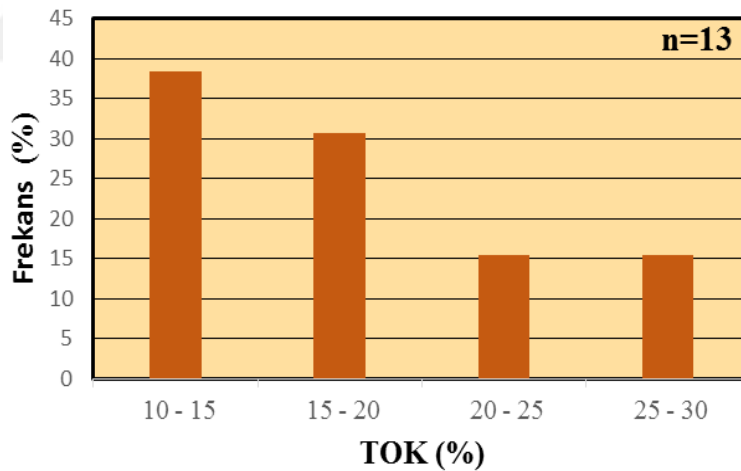
#### 3.2.4.1 Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.

Batı Toroslarda Çataltepe Napı içinde yer alan Dereköy Formasyonu organik maddece zengin siyah şeyl ve bitümlü şeyl seviyeleri içermektedir (Şekil 8). Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyller, Dereköy ve Büyükalan köyleri arasında yer alan mostralardan

örneklendirilmiştir. Tablo 27 Dereköy Formasyonundan üç farklı mostradan alınan 13 siyah şeyl örneğinin piroliz/TOK verilerini içermektedir. Dereköy-I lokasyonundan 2 (DK-2 and DK-11), Dereköy-II lokasyonundan 9 (DB-5, DB-7, DB-8, DB-10, DB-13, DB-16, DB-29, DB-31, ve DB-33) ve Dereköy-Büyükalan köyleri arasındaki mostralardan 2 (BAK-3 and BAK-5) örnek analiz için kullanılmıştır.

### 3.2.4.1.1. Organik Madde Miktarı

Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin TOK değerleri % 11.31 ve % 29.77 aralığında değişmekte olup, ortalama TOK değeri % 17.71 olarak hesaplanmıştır (Tablo 27). TOK verilerinin % frekans diyagramında siyah şeyl örnekleri baskın olarak % 10-15 TOK aralığında yoğunlaştığı görülmektedir (Şekil 52). Jarvie ve Tobey (1999)'ye göre %1'den daha yüksek TOK değerine sahip kaynak kayalar hidrokarbon türümü için yeterli organik madde içermektedirler. TOK içeriğine göre Dereköy formasyonuna ait siyah şeyller zengin kaynak kaya özelliği taşımaktadırlar.



Şekil 52. Dereköy Formasyonu ait şeyllerin Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı).



Tablo 27. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.

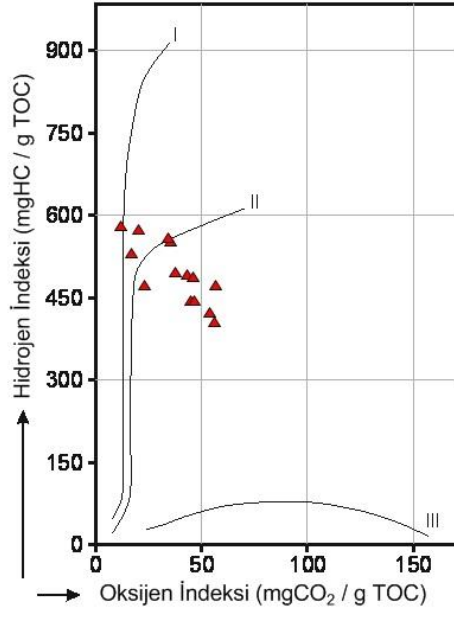
Numune	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHk/ g kaya)	S <sub>2</sub> (mgHk/ g kaya)	S <sub>3</sub> (mgHk/ g kaya)	Kerojen Tipi (S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> )	PÜ (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	ÜI (S <sub>1</sub> / (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> ))	T <sub>max</sub> (°C)	HI (mgHk/ g TOK)	OI (S <sub>3</sub> /TOK) mgCO <sub>2</sub> / g
DK-2	25.48	3.35	125.35	14.74	8.5	128.70	0.03	417	492	58
DK-11	14.90	1.02	62.88	10.74	5.9	63.90	0.02	417	422	72
DB-5	15.06	1.85	87.54	2.43	36.0	89.39	0.02	412	581	16
DB-7	15.23	1.25	71.77	4.7	15.3	73.02	0.02	418	471	31
DB-8	17.11	1.96	94.64	8.02	11.8	96.60	0.02	420	553	47
DB-10	17.99	1.35	72.94	13.47	5.4	74.29	0.02	417	405	75
DB-13	13.37	0.66	59.27	8.04	7.4	59.93	0.01	421	443	60
DB-16	14.06	0.49	62.57	8.74	7.2	63.06	0.01	419	445	62
DB-29	20.79	2.09	101.31	12.84	7.9	103.40	0.02	417	487	62
DB-31	12.79	1.21	67.79	2.88	23.5	69.00	0.02	418	530	23
DB-33	22.42	2.01	128.53	6.03	21.3	130.54	0.02	416	573	27
BAK-3	11.31	0.78	53.42	8.56	6.2	54.20	0.01	411	472	76
BAK-5	29.77	3.88	166.39	13.69	12.2	170.27	0.02	416	559	46
<b>Ortalama</b>	<b>17.71</b>	<b>1.68</b>	<b>88.80</b>	<b>8.84</b>	<b>13</b>	<b>90.48</b>	<b>0.02</b>	<b>417</b>	<b>495</b>	<b>50</b>

### 3.2.4.1.2. Organik Madde Tipi

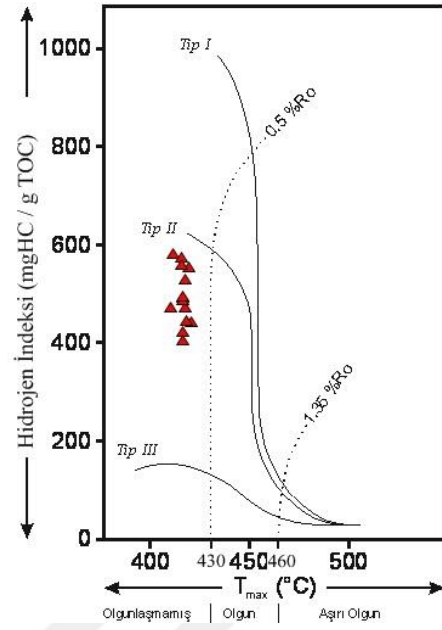
Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyllerin ortalama S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> oranları 13.00 olarak hesaplanmış olup (Table 27), bu değerler petrol türetebilecek özelliğe sahip Tip I ve Tip II kerojeni göstermektedir (Jarvie ve Tobey, 1999). Şeyl örneklerinin ortalama HI değeri mg HC/ g kaya olarak hesaplanmış olup, bu değerler Tip II kerojen içeriğini göstermektedir (Jarvie ve Tobey, 1999).

Dereköy formasyonuna ait siyah şeyl örnekleri yüksek HI ve düşük OI değerleri ile HI-OI kerojen sınıflama diyagramında Tip I ve Tip II alanında yer almışlardır (Beaumont ve Foster, 2000), (Şekil 53). HI- Tmax diyagramında ise örnekler sınırına yakın Tip II alanına düşmüşlerdir (Şekil 54). Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından geliştirilen S<sub>2</sub>-TOK diyagramında da siyah şeyl örnekleri benzer şekilde Tip II kerojene işaret etmektedir (Şekil 55).

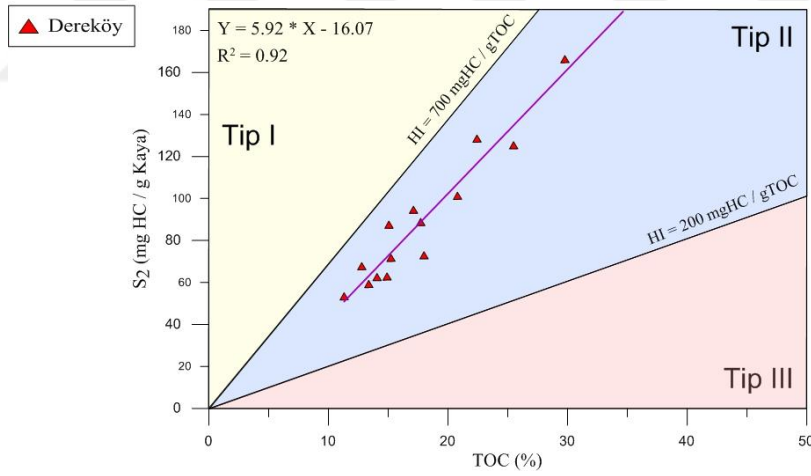
Piroliz sonuçlarına göre Dereköy formasyonuna ait siyah şeyllerin baskın olarak Tip II, fakat bunun yanında az oranda da Tip I kerojen içerdiği söylenebilir.



Şekil 53. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin HI-Oİ sınıflandırma grafiği.



Şekil 54. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin HI-T<sub>max</sub> kerojen.



Şekil 55. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama diyagramında Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin dağılımı.

### 3.2.4.1.3. Organik Madde Olgunluğu.

Piroliz analizi sonucunda elde edilen Tmax ve üretim indeksi (Üİ) değerleri kaynak kaya olgunluğunu yorumlamada kullanılmaktadır. Siyah şeyl örneklerinin Tmax değerleri

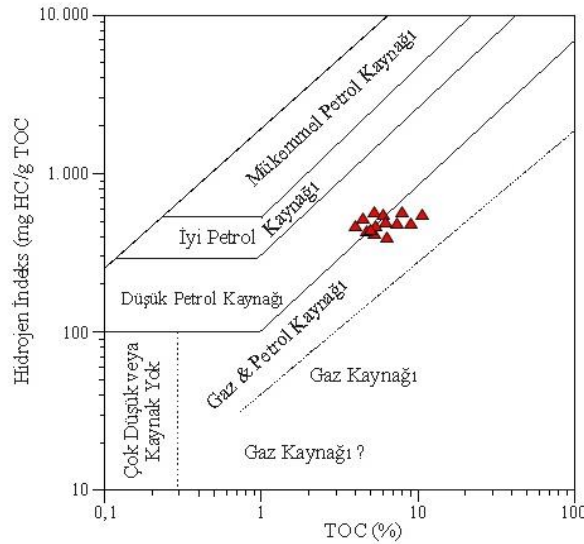
411-421°C aralığında değişmekte olup, ortalama Tmax değeri 417 °C olarak hesaplanmıştır (Tablo 27).

Bu Tmax değerleri Dereköy formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin olgunlaşmamış organik madde içerdiklerini göstermektedir (Jarvie and Tobey, 1999) (Tablo 8). Siyah şeyl örneklerinin üretim indeksi değerleri 0-0.08 aralığında (ort: 0.02) olup bu değerler Jarvie ve Tobey (1999) sınıflamasına göre olgunlaşmamış organik maddeyi göstermektedir (Tablo 27).

#### 3.2.4.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli.

S1 ve S2 toplamı Potansiyel Ürün parametresini olarak tanımlanmakta olup, kaynak kayanın hidrokarbon potansiyelini belirlemede kullanılmaktadır. Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyllerin ortalama PÜ değeri 90.48 mgHC/g kaya olup 6 mgHC/g kaya'dan büyük bu değer Jarvie and Tobey (1999) sınıflamasına göre yüksek bir hidrokarbon potansiyeline işaret etmektedir.

HI-TOK diyagramında görüldüğü gibi Dereköy Formasyonuna ait şeyl örnekleri petrol-petrol/doğal gaz alanında yer almakta olup (Şekil 56), petrol ve doğal gaz potansiyeli taşımaktadırlar.

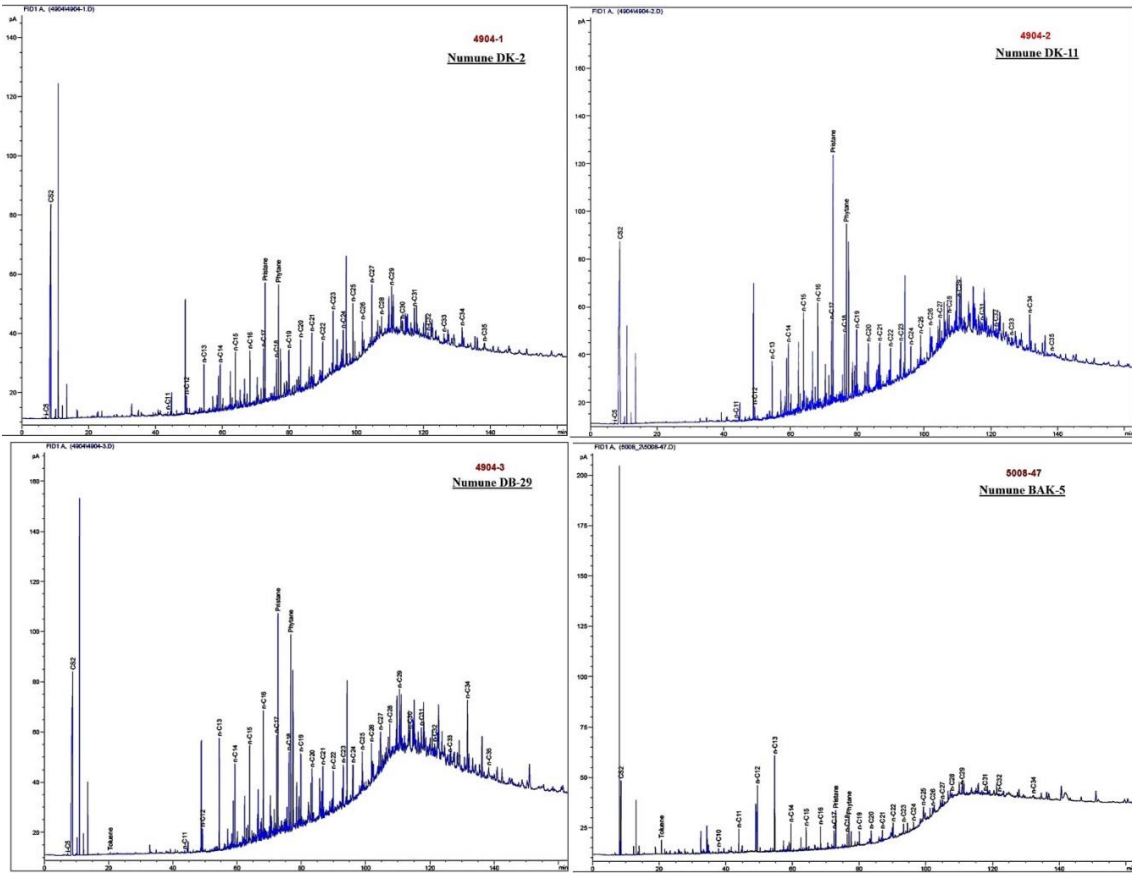


Şekil 56. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S<sub>2</sub> grafiği.

### 3.2.4.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

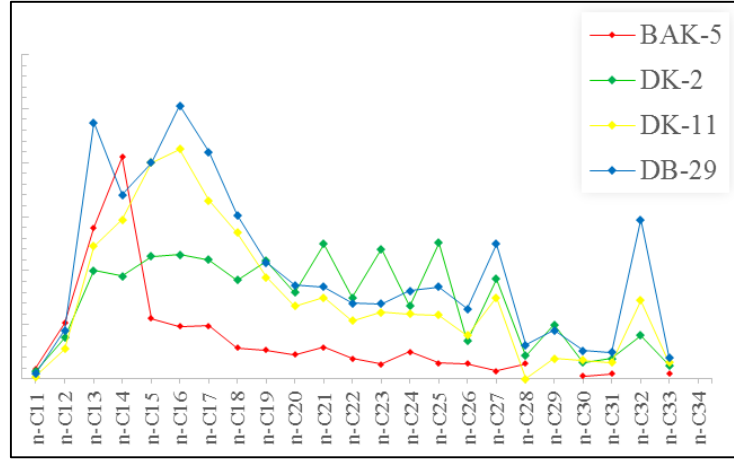
#### 3.2.4.2.1. Gaz Kromatografi Analizleri (GC).

Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarında n-alkanlar C10-C35 aralığında kaydedilmiştir. DK-2, DK-11 ve DB-29 şeyl örneklerinin n-alkan dağılımları benzer olup, gaz kromatogramlarında orta moleküler ağırlığa sahip n-alkanlar baskın olarak gözlenmektedir. BAK-5 şeyl örneği daha homojen bir n-alkan dağılımına sahiptir (Şekil 57)



Şekil 57. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinden (DK-2, BD-11, DB-29, and BAK-5) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları.

Orta moleküler ağırlıklı n-alkanların baskın olarak kaydedildiği bir dağılım Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin petrol türetebilen Tip I ya da Tip II kerojen içerdiğine sahip olduğunu göstermektedir (Beaumont ve Foster, 2000).



Şekil 58. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yuzdedağılım grafiğı.

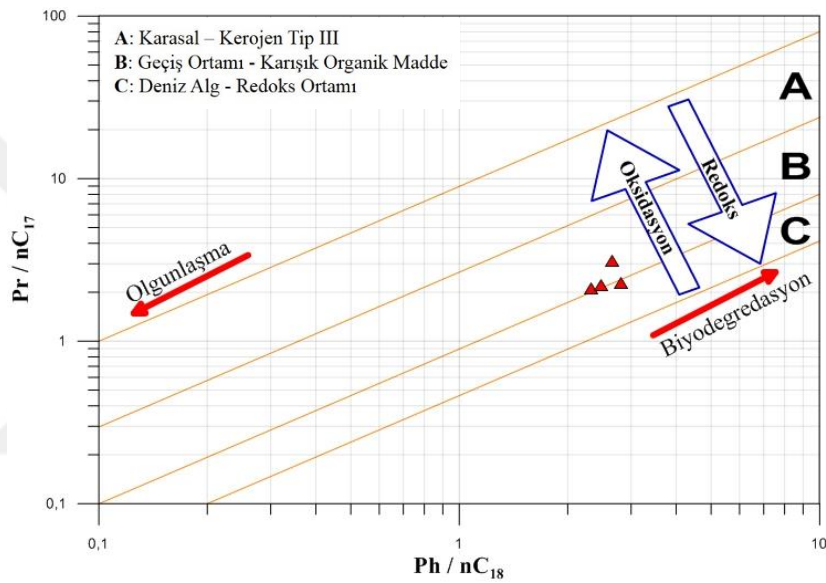
Pristan (Pr) ve Fitan (Ph), n-alkanlara göre yüksek bolluklarda kaydedilmiştir (Şekil 57). Pr, genellikle Ph'ye göre daha baskın olup, Pr/Ph oranı 1.05-1.44 aralığında değişmektedir (Tablo 28). Bu Pr/Ph oranları Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyllerin suboksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. Pr/n-C<sub>17</sub> ve Pr/n-C<sub>18</sub> oranları oldukça yüksek olup, Pr ve Ph'nin n-alkanlara göre baskın olarak kaydedilmesi siyah şeyl örneklerinin düşük olgunluğundan kaynaklanmaktadır.

Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin TAR değerleri oldukça düşük hesaplanmış olup, ortalama TAR değeri 0.47 olarak hesaplanmıştır. Oldukça düşük olan bu değer Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin baskın olarak sucul organik madde içerdiklerini göstermektedir. Siyah şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarında özellikle yüksek moleküler ağırlıklı tek numaralı n-alkanlar çift numaralılara göre oldukça baskın olup, ortalama CPI değerleri 2.26 olarak hesaplanmıştır. 1'den çok yüksek CPI değeri siyah şeyl örneklerinin düşük olgunluk seviyesine sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 59, kromatografik gaz analizinden elde edilen verilere, özellikle Pristane ve Phytane değerlerine göre çökeltme ortamının ve olgunlaşma seviyesinin küçük bir özgeçmişini yapar. Ph / nC<sub>18</sub> vs Pr / nC<sub>17</sub> grafiğinde temsil edilen Dereköy formasyonu verileri, numunelerin organik ve deniz yosunu arasındaki organik maddenin kaynağının karıştığı bir geçiş ortamına karşılık geldiğini göstermektedir. Benzer şekilde, grafik numunelerin bir sub-oksik ortamda biriktiğini ve muhtemelen numunelerin termik olgunlaşma seviyesinin olgunlaşmamış olduğunu gösterir.

Tablo 28. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.

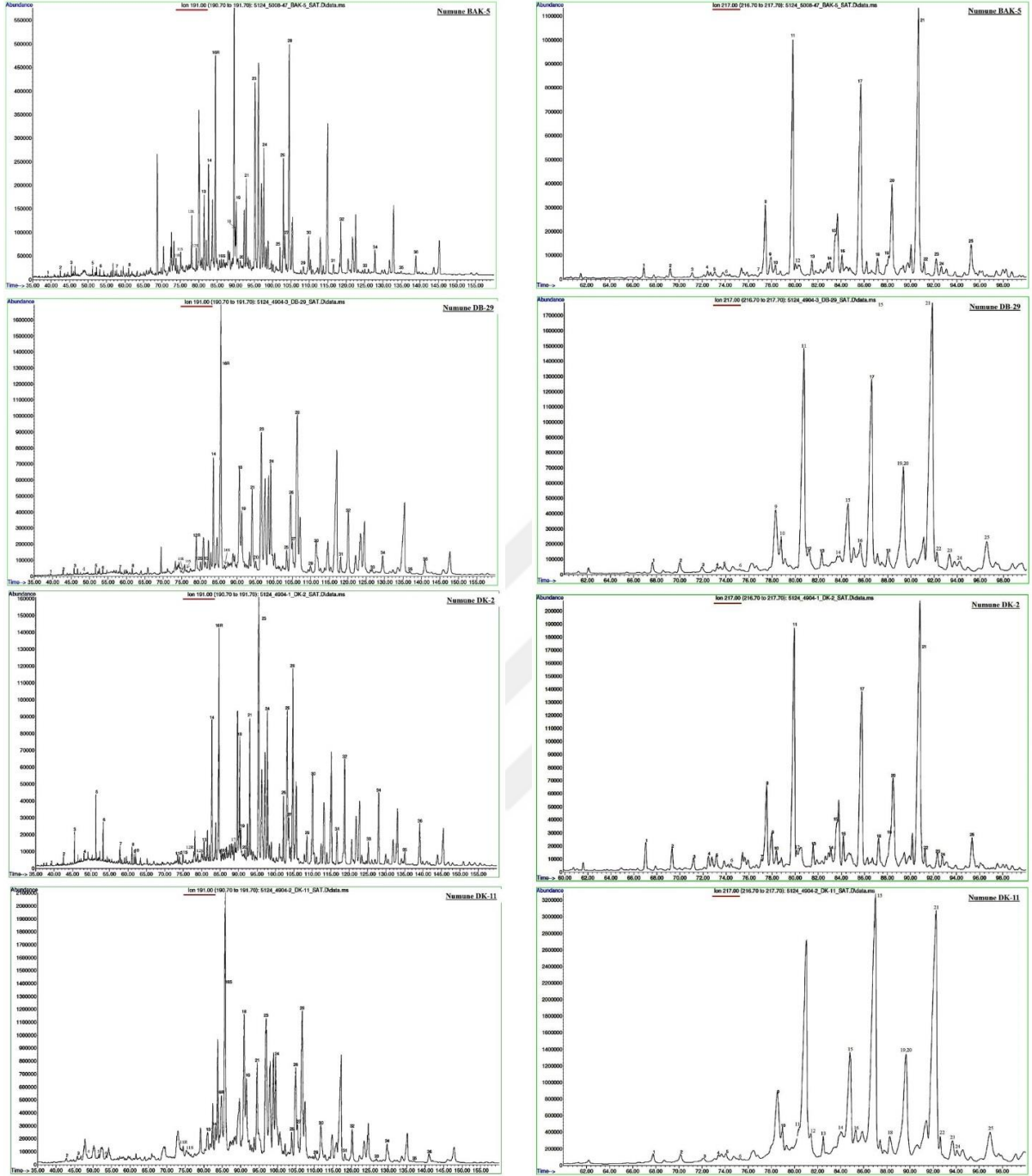
<i>Numune</i>	<i>Pr/Ph</i>	<i>Pr/n-C<sub>17</sub></i>	<i>Ph/n-C<sub>18</sub></i>	<i>Pr/(Pr+Ph)</i>	<i>TAR</i>	<i>CPI</i>
DK-2	1.05	2.27	2.81	0.51	0.85	3.04
DK-11	1.44	3.15	2.65	0.59	0.31	1.94
DB-29	1.11	2.20	2.48	0.53	0.45	1.77
BAK-5	1.20	2.11	2.32	0.54	0.26	2.28
<b>Ortalama</b>	<b>1.20</b>	<b>2.43</b>	<b>2.56</b>	<b>0.54</b>	<b>0.47</b>	<b>2.26</b>



Şekil 59. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diğramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015).

### 3.2.4.2.2. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.

Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örnekleri GC-MS analizine tabi tutulmuş ve m/z 217, m/z 191, m/z 231, m/z 253, m/z 178, m/z 192, m/z 187 ve m/z 198 kütle kromatogramları elde edilerek steran, terpan, MA ve TA steroid, fenantren ve dibenzotiyofen dağılımları belirlenmiştir.



Şekil 60. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları.

Tablo 29. Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker parametreleri.

Terpan	Dereköy Formasyonu				Steroid	Dereköy Formasyonu			
	DK-2	DK-11	DB-29	BAK-5		DK-2	DK-11	DB-29	BAK-5
C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> Trisiklik T. (A)	0.24	0.41	0.07	-	C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> MA steroid (%)	18, 49, 33	10, 53, 37	10, 54, 36	22, 42, 36
C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> Trisiklik T. (B)	0.59	0.58	0.5	0.66	MA(I)/MA(I+I D)	0.04	0.04	0.04	0.09
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> tt.	0.16	1.00	0.90	0.82	TA(I)/TA(I+II )	0.05	0.05	0.05	0.07
Ts/(Ts+Tm)	0.11	0.51	0.05	0.42	C <sub>28</sub> -TA/(C <sub>29</sub> -MA+C <sub>28</sub> -TA)	0.31	0.36	0.34	0.35
Moretan/Hopan	0.57	0.58	0.69	0.63					
C <sub>31</sub> R HH./C <sub>30</sub> H.	0.52	0.59	0.47	0.55	C <sub>29</sub> /(C <sub>28</sub> +C <sub>29</sub> ) MA	0.40	0.41	0.40	0.46
C <sub>23</sub> tt/(C <sub>23</sub> tt+C <sub>30</sub> H)	0.20	0.03	0.06	0.05	<b>Fenantren</b>				
C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> Trisiklik T. (C)	1.65	-	-	-	MPI-1	0.35	0.61	0.79	0.45
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan	0.43	0.92	0.64	-	MPI-2	0.27	0.68	1.03	0.47
C <sub>29</sub> Ts/(C <sub>29</sub> H+C <sub>29</sub> Ts)	0.16	0.29	0.32	1.00	MPI-3 (β/α MP)	0.68	0.93	0.89	0.79
C <sub>30</sub> */C <sub>29</sub> Ts	0.38	0.10	0.10	0.15	MPR	0.86	0.81	0.86	0.56
C <sub>30</sub> */(C <sub>30</sub> H+C <sub>30</sub> * )	0.03	0.04	0.03	0.04	Rc (If MPR<2.65)	0.61	0.76	0.87	0.67
10*Gam. / (Gam. + C <sub>30</sub> Hopan)	0.08	0.10	0.10	0.13	MPR1	0.15	0.53	1.21	0.48
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> HH	0.59	1.43	0.83	0.77	MPR9	0.30	0.37	0.81	0.26
22S/(22S+22R) (C <sub>32</sub> )	0.31	0.14	0.25	0.31	MPR2	0.13	0.43	1.04	0.27
C <sub>28</sub> /H (A)	-	-	-	-	MPR3	0.17	0.41	0.75	0.32
TNH/H (B)	0.61	0.30	0.87	0.94	1-MP/9-MP	0.50	1.44	1.50	1.84
BNH/H (C)	0.04	-	-	-					
BNH/TNH (D)	0.07	-	-	-					
<b>Steran</b>					<b>Dibenzotiyofen</b>				
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Steran (%)	31, 28, 41	7, 39, 54	30, 28, 42	35, 25, 40	MDR	0.52	0.53	0.66	0.48
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Diasteran (%)	59, 18, 23	31, 27, 42	48, 9, 42	50, 14, 36	MDR'	0.66	0.65	0.63	0.67
Diasteran/Steran	0.25	0.25	0.10	0.09	DBT/P	0.05	0.09	0.03	0.80
20S/(20S+20R) C <sub>29</sub>	0.09	0.07	0.06	0.06					
C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> Steran	0.69	0.73	0.68	0.62					
C <sub>30</sub> /(C <sub>27</sub> - C <sub>30</sub> ) Steran (SI)	0.07	0.06	0.04	0.07					
ββ/(ββ+αα)	0.27	0.31	0.18	0.24					



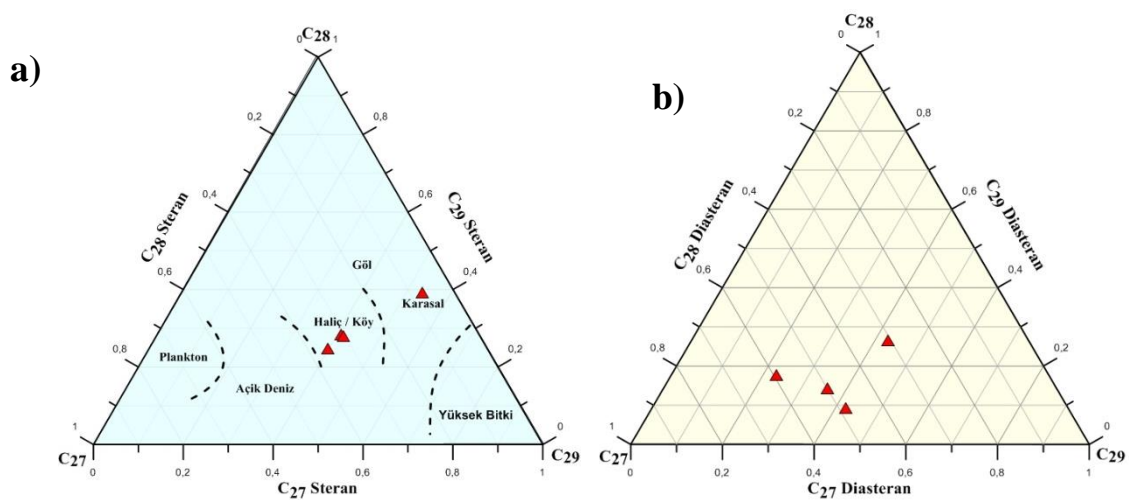
### 3.2.4.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı.

Steran ve terpan dağılımları kullanılarak organik fasiyes, çökeltme ortamı ve olgunluk belirlenebilmektedir. Dereköy formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramları Şekil 60'de verilmiştir.

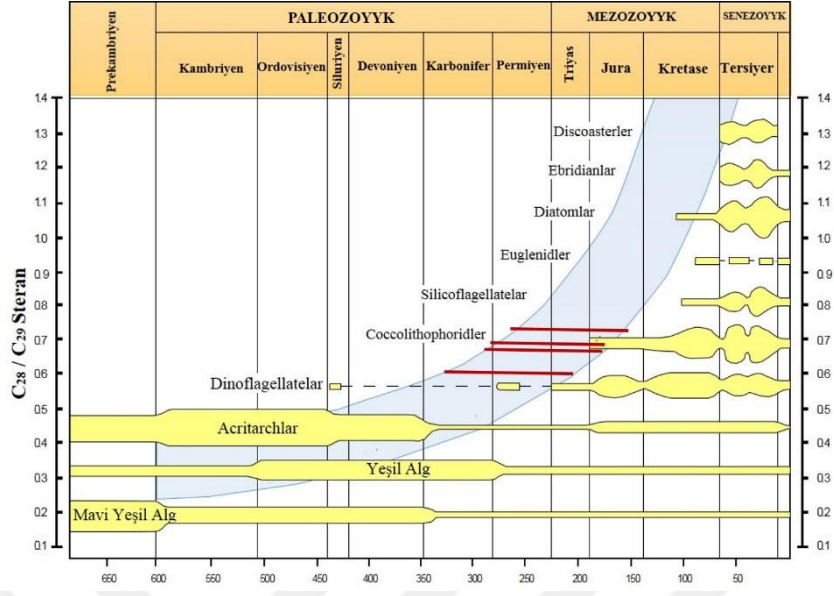
C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, ve C<sub>29</sub> steran dağılımları organik fasiyes ve çökeltme ortamının yorumlanmasında kullanılmaktadır. Siyah şeyl örneklerinin m/z 217 kütle kromatogramlarında baskın steranı C<sub>29</sub> oluşturmaktadır ve C<sub>28</sub> ise en düşük bolluğa sahip sterandır (Şekil 60 ve 61, Tablo 29).

m/z 217 kütle kromatogramlarından C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> steran oranı hesaplanmakta ve bu oran denizel organik madde içeren kaynak kaya ve bu kaynak kayalardan türeyen petrolerin yaşını belirlemede kullanılmaktadır (Peters ve diğ., 2005). Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyllerin C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> steran oranları 0.62-0.73 aralığında değişmekte olup (Tablo 29), bu değerler Premiyen-Jura aralığındaki bir yaşa denk gelmektedir (Şekil 62).

Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyllerin diasteran/steran oranları oldukça düşüktür (Tablo 29). Bu oran kaynak kaya litolojisinden, çökelt ortam özelliklerinden ve olgunluktan etkilenen bir parametre olup, özellikle düşük bir oran anoksik bir ortamda çökelt kilce fakir ya da karbonatça zengin kaynak kayayı işaret etmektedir (Peters ve diğ., 2005). Düşük bir oran aynı zamanda düşük olgunluk değerlerini de göstermekte olup, yorum yapılırken bu durum da göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 61. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> steran (a) ve C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> diasteran (b) üçgen diyagramları.

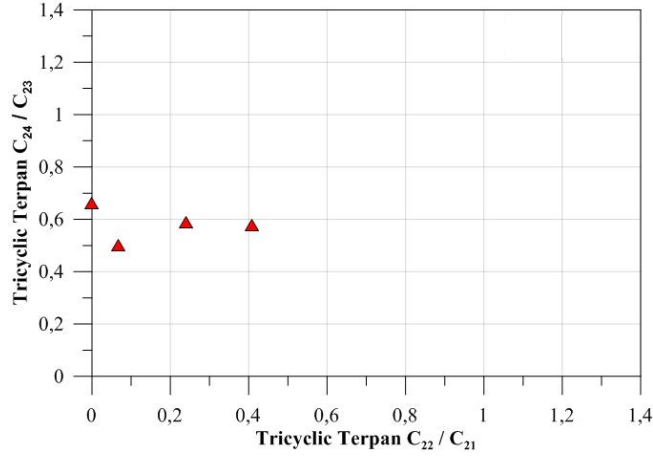


Şekil 62. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{28} / C_{29}$  steran yaş diyagramındaki yeri.

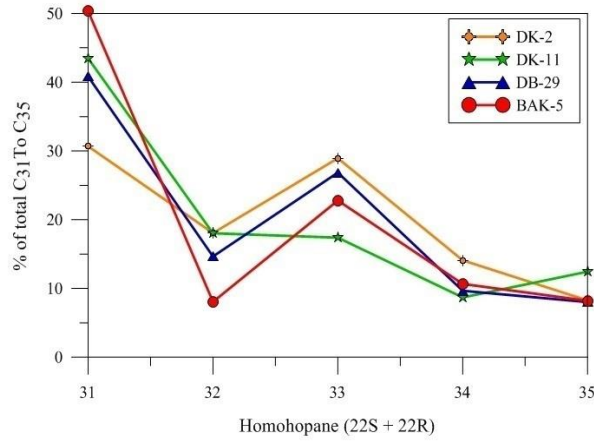
$m/z$  191 kütle kromatogramlarından elde edilen trisiklik terpan oranları ( $C_{22}/C_{21}$ ,  $C_{24}/C_{23}$  ve  $C_{26}/C_{25}$ ) denizel/görsel ortamları ayırt etmek için ve karbonat litolojileri belirlemek için kullanılmaktadır. Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin  $C_{22}/C_{21}$  ve  $C_{24}/C_{23}$  trisiklik terpan oranları sırasıyla 0.07-0.4 ve 0.50-0.66 olarak hesaplanmıştır (Tablo 29, Şekil 63).  $C_{26}$  trisiklik terpan yalnızca bir örnek için kaydedilmiş olup, diğer üç örnek için  $C_{26}$  trisiklik terpan kaydedilmemiştir (Şekil 60).  $C_{26}$  kaydedilmediği,  $C_{25}$  kaydedildiği bir trisiklik terpan dağılımı denizel çökel ortamını işaret etmektedir (Peters ve diğ., 2005).

Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin  $m/z$  191 kütle kromatogramlarında  $C_{29}Ts$ ,  $C_{30}^*$ 'a göre yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiş olup,  $17\alpha$ -Diahopan/ $18\alpha$ -30-ornehopan ( $C_{30}^*/C_{29}Ts$ ) oranı 0.10-0.38 aralığında belirlenmiştir.

Siyah şeyl örneklerinin  $m/z$  191 kütle kromatogramlarında genel olarak homohopani  $C_{31}$  oluşturmaktadır olup,  $C_{33}$  ikinci bol homohopani oluşturmaktadır (Şekil 64).



Şekil 63. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{22}/C_{21}$  (A oranı)-  $C_{24}/C_{23}$  (B oranı) diyagramı.

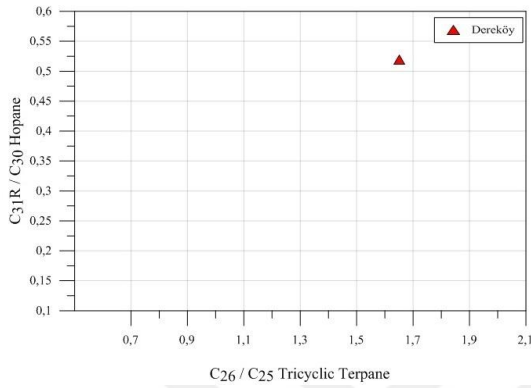


Şekil 64. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin homohopan dağılımı ( $C_{31}$ - $C_{35}$ ).

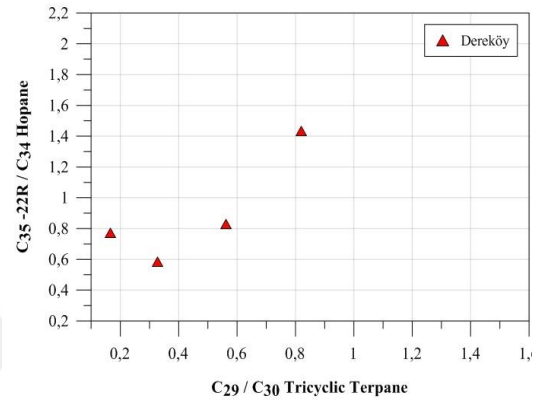
$C_{31}22R/C_{30}$  hopan oranı  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik trepan oranı gibi denizel ve gölsel ortamları ayırt etmek için kullanılmaktadır. 0.25'den daha büyük bir  $C_{31}22R/C_{30}$  hopan oranı denizel çökel ortamını gösterirken, düşük bir oran ise gölsel çökel ortamını göstermektedir (Peters ve diğ., 2005). Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin  $C_{31}22R/C_{30}$  oranı 0.47-0.59 arasında değişmekte olup, 0.25'den çok yüksek bu değerler siyah şeyl örneklerinin denizel bir ortamda çökelediğini göstermektedir (Şekil 65).

Yüksek bir  $C_{35}$  homohopane indeksi değeri genellikle anoksik bir çökel ortamını ve karbonat litolojiyi işaret etmektedir (Peters ve diğ., 2005).  $C_{35}$  homohopane indeksi 0.77-1.43 arasında değişmekte olup, 1 örnek hariç diğer örneklerin  $C_{35}$  homohopane indeksi değerleri 1'den daha düşük olarak hesaplanmıştır (Tablo 29).  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranı genel

olarak karbonatlılığın bir ölçütü olarak önerilmiş olup,  $C_{29}$  norhopanın baskın olarak kaydedildiği 1'den daha düşük bir oran karbonat litolojisi göstermektedir (Peters ve diğ., 2005). Siyah şeyl örneklerinin  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranları 1'den düşük olup, 0.47-0.92 aralığında belirlenmiştir ve bu değerler siyah şeyllerin karbonat içeriğinin düşük olduğunu göstermektedir (Şekil 66).



Şekil 65. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{31} / C_{30}$  Hopan vs  $C_{26} / C_{25}$  Triciklik Terpan temsili.



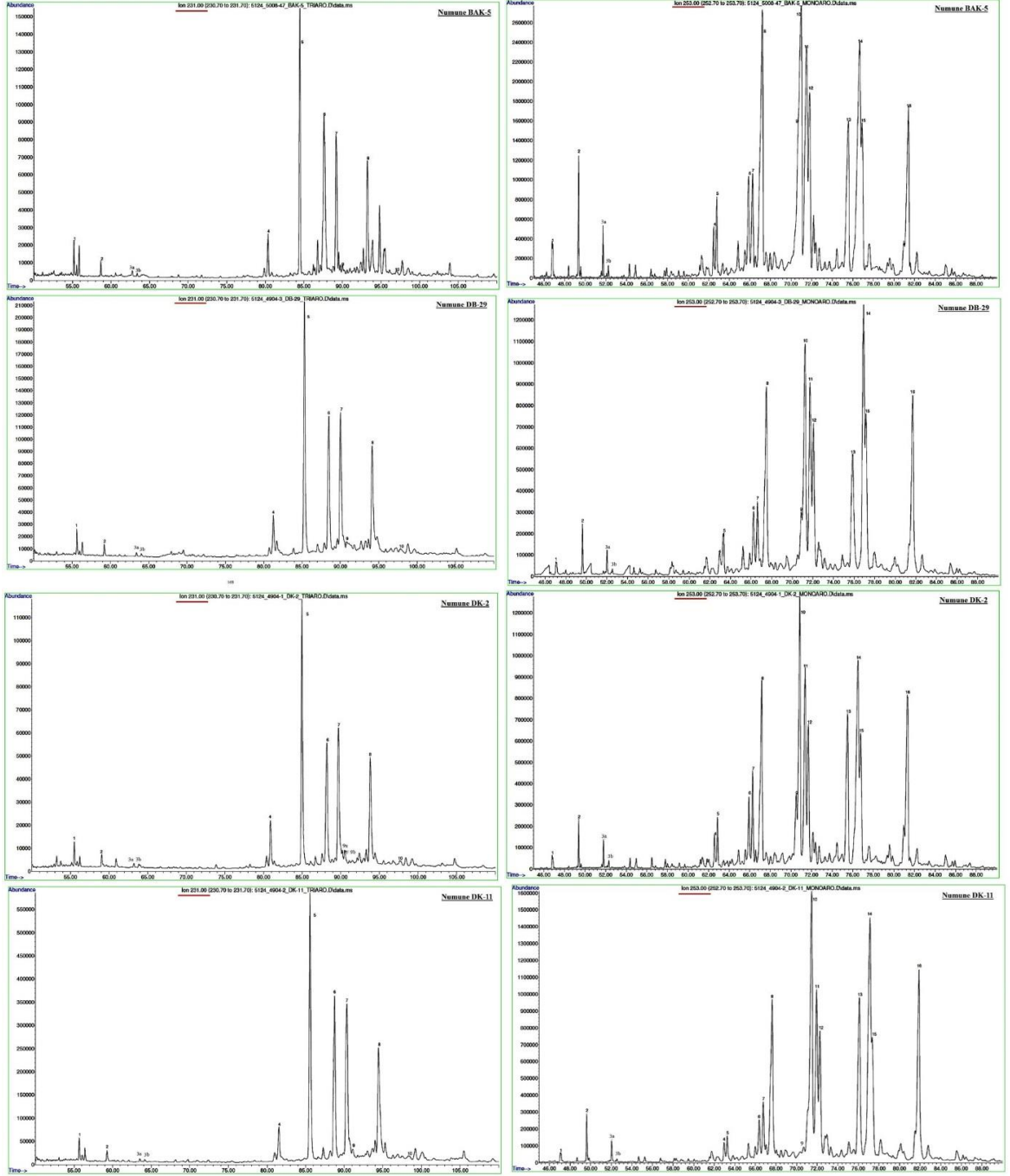
Şekil 66. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{35}S / C_{34}S$  Hopan -  $C_{29} / C_{30}$  Trisiklik Terpan temsili.

$m/z$  191 kütle kromatogramlarında kaydedilen yüksek bolluktaki gamaseran tuzluluğunun yüksek olduğu anoksik çökel şartlarını göstermektedir (Peters ve diğ., 2005).

$m/z$  253 kütle kromatogramlarında kaydedilen MA steroidler organik fasiyes ve ortam yorumlamada kullanılmaktadır. Siyah şeyl örneklerinin  $m/z$  253 kütle kromatogramlarında baskın MA steroidleri  $C_{28}$  oluştururken,  $C_{27}$  MA steroidler düşük bollukta kaydedilmişlerdir (Şekil 67, 68). Bütün örnekler benzer MA steroid dağılımına sahiptirler (Şekil 68).  $C_{29} / (C_{28} + C_{29})$  MA steroid oranı denizel ve karasal organik maddeyi ayırmada kullanılmakta olup, genellikle 0.5'den daha yüksek bir oran karasal, düşük bir oran ise denizel organik maddeyi göstermektedir (Peters ve diğ., 2005). Siyah şeyl örneklerinin  $C_{29} / (C_{28} + C_{29})$  MA steroid oranları 0.40-0.46 arasında değişmektedir ve bu oranlar siyah şeyllerin baskın olarak denizel organik madde içerdiğini göstermektedir (Tablo 26).

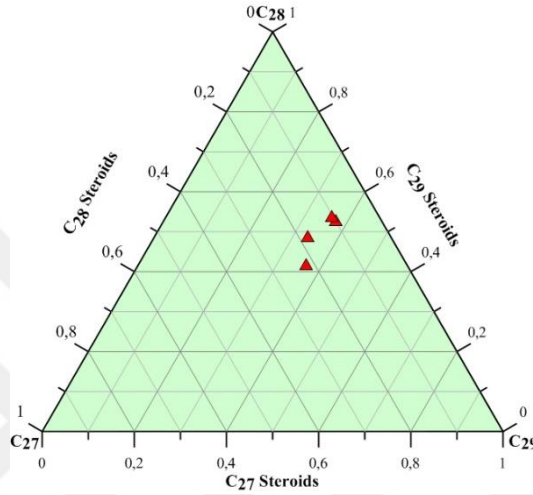
$m/z$  178, 192 kütle kromatogramlarında ölçülen P konsantrasyonları, MP konsantrasyonlarına göre genellikle çok yüksektir (Şekil 69). 1MP diğerlerine göre baskın olup, 1MP ve 9MP, 2MP ve 3MP'ye göre daha yüksek bolluğa sahiptir (Şekil 69). Dolayısıyla MPI-3 değerleri düşüktür (0.68-0.93 aralığında) (Tablo 29).

m/z 184, 198 kütle kromatogramlarında genellikle DBT bollukları, MDBT'e göre düşük kaydedilmiştir. Bütün örnekler için kromatogramlarda 1MDBT baskın pik olarak kaydedilmiştir (Şekil 70). MDR ve MDR' değerleri düşük olarak hesaplanmıştır (Table 29).



Şekil 67. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları.

Dereköy formasyonundan 4 numune için m/z 231 iyon okumaları çok homojen bir dağılım göstermektedir. İlk olarak, m/z 231'e karşılık gelen 10 bileşenin her birinin varlığı gözlemlenebilir (Tablo 21). Diyagramlarda, daha düşük bolluğa sahip bileşenlerin C<sub>20</sub> Gebe (1), C<sub>21</sub> Metil-Gebe (2) ve C<sub>22</sub> Ephemers (3) ile ilişkili olduğu görülebilir. C<sub>26</sub> 20S (4) ile, bolluk C<sub>26</sub> 20R + C<sub>27</sub> 20S (5) ile daha yüksek noktasına ulaşmaya başlar ve daha sonra C<sub>29</sub> 20R (10) 'a kadar kademeli olarak azalmaya başlar.



Şekil 68. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub>, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı.

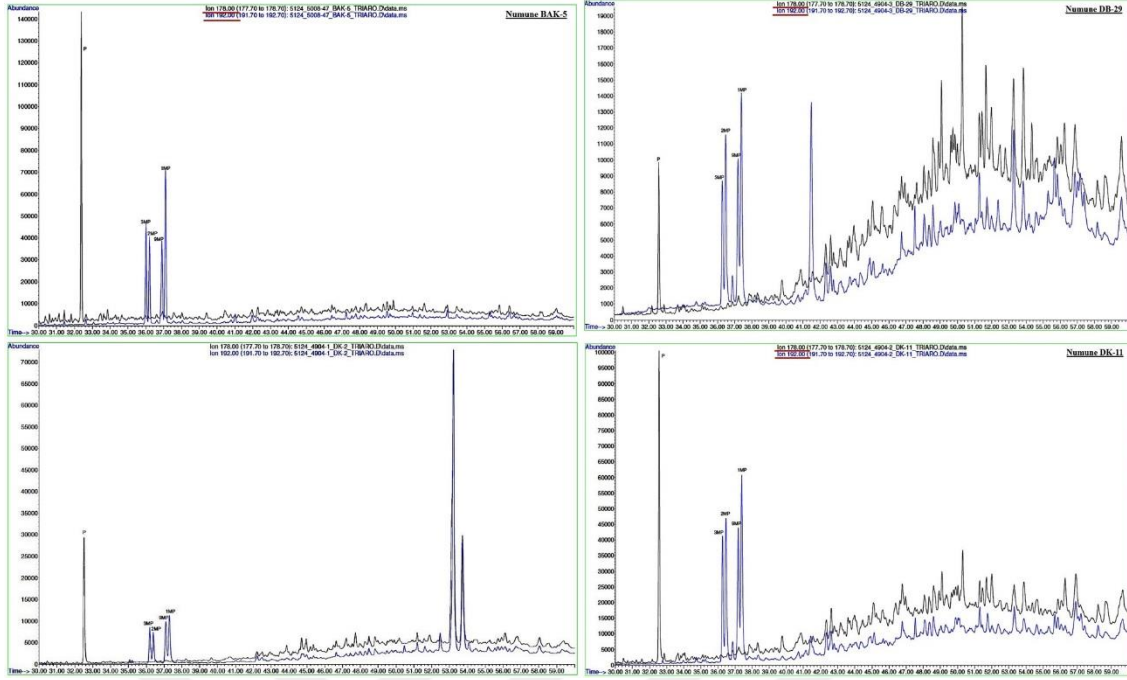
Şekil 71, DBT/P ve Pr/Ph oranlarının grafiğini temsil eder, Dereköy formasyonundan elde edilen örneklerin deniz veya gölsel şeyller bölgesine düştüğünü gösterir.

#### 3.2.4.2.2.2. Organik Madde Olgunluğu.

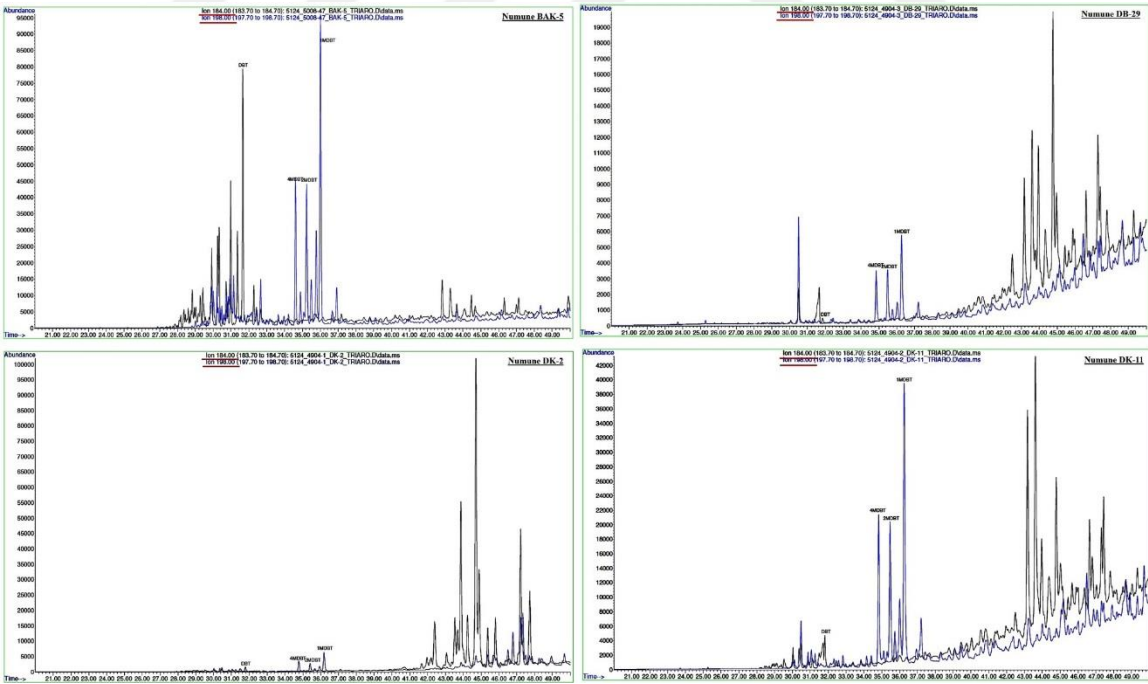
Dereköy Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker dağılımlarına göre olgunluk değerlendirmeleri yapılmış ve bu yorumlamalarda Şekil 31'de verilen olgunluk sınıflandırmaları kullanılmıştır.

Örneklere ait 22S/ (22S +22R) homohopan oranı 0.14-0.31 aralığında belirlenmiş olup (Tablo 29), bu oran hohohopan izomerizasyonunun dengeye ulaşmadığını ve düşük olgunluk düzeyini göstermektedir. Moretan/hopan oranı olgunlukla birlikte azalmakta olup, bu oranın 0.15'den daha düşük değerleri kaynak kaya ya da petrolerin olgun olduğu durumları yansıtmaktayken, 0.8'den büyük değerler olgunlaşmamış özelliğe denk gelmektedir (Peters ve diğ., 2005).

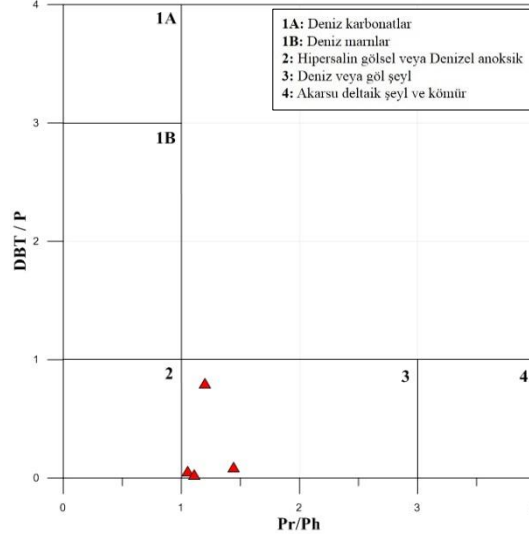




Şekil 69. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS).



Şekil 70. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları.



Şekil 71. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013).

Siyah şeyller için belirlenen 0.41-0.60 aralığındaki moretan/hopan oranları olgunlaşmamış-erken olgun özelliği göstermektedir. Ayrıca tricyclics/17 $\alpha$ -hopanes, C<sub>29</sub>Ts/ (C<sub>29</sub> hopane+ C<sub>29</sub>Ts) ve Ts/ (Ts +Tm) oranları da olgunlukla değişen parametreler olup siyah şeyl örnekleri için sırasıyla 0.03-0.20, 0.16-1 ve 0.05-0.51 aralığında belirlenmiştir. 20S/ (20S + 20R),  $\beta\beta/ (\beta\beta + \alpha\alpha)$  ve diasteranes/steranes oranları olgunlukla artmakta olup, bu oranlar Dereköy formasyonuna ait siyah şeyller için sırasıyla 0.06 (%)-0.09 (%), 0.18- 0.32 ve 0.05-0.12 aralığında belirlenmişlerdir. 20S/ (20S + 20R),  $\beta\beta/ (\beta\beta + \alpha\alpha)$  steran oranları için sırasıyla %55 ve %70 izomerizasyon değerleri olup, bu değerler petrol pik olgunluğuna denk gelmektedir. Siyah şeyl örneklerine ait oranlar dikkate alındığında olgunlaşmamış-erken olgun oldukları ortaya çıkmaktadır. Oldukça düşük diasteran/steran oranları da (0.05-0.12 arasında değişen) (Tablo 29) bu yorumları desteklemektedir.

m/z 253 kütle kromatogramından hesaplanan MA(I)/MA(I+II) steroid oranları ve m/z 231 kütle kromatogramlarından hesaplanan TA(I)/TA(I+II) oranları olgunlukla artmaktadır. Dereköy formasyonuna ait siyah şeyllerin MA(I) /MA(I+II) ve TA(I)/TA(I+II) steroid oranları sırasıyla 0.04-0.09 ve 0.05-0.07 aralığında hesaplanmış olup (Tablo 29), çok düşük olan bu oranlar olgunlaşmamış kaynak kayaya işaret etmektedir. TA<sub>28</sub>/ (MA<sub>29</sub>+TA<sub>28</sub>) oranı da olgunlukla artmakta olup, %100 bir değerle petrol pik olgunluğuna denk gelmektedir. Siyah şeyl örnekleri için hesaplanan TA<sub>28</sub>/ (MA<sub>29</sub>+TA<sub>28</sub>) steroid oranları 0.31-0.36 aralığında olup, bu değerler olgunlaşmamış-erken olgun kaynak kayayı göstermektedir.



2-MP ve 3MP izomerleri ( $\beta$ -isomers), 1-MP and 9-MP ( $\alpha$ -isomers) isomerlerine göre ısısal olarak daha duraylı olup,  $\beta/\alpha$  MP oranı (MPI-3) olgunluk hesaplamalarında kullanılmaktadır (Radke et al, 1982). Radke (1987) MPI-3 değerini kullanarak petroleri üç ayrı olgunluk sınıfına ayırmış, 1'den daha büyük MPI-3 değerlerinin olgun, 0.8-0.1 aralığındaki değerlerin orta olgun ve 0.8'den daha düşük değerlerin olgunlaşmamış seviyelere denk geldiğini belirtmiştir. siyah şeyl örneklerinin MPI-3 değerleri 0.68-0.93 aralığında değişmekte olup, bu değerler olgunlaşmamış-erken olgunkaynak kayayı işaret etmektedir.

4-MDBT, termodinamik olarak 1-MDBT'e göre daha duraylı olduğu için, olgunluk artışına bağlı olarak 4-MDBT bolluğu 1-MDBT göre artmakta olup, bu alkyldibenzothiophene oranları olgunluk hakkında fikir vermektedir (Radke ve diğ., 1986; Radke and Willsch, 1994). MDR ve MDR' değerleri olgunlukla artmakta olup, siyah şeyl örnekleri için bu değerler çok düşük hesaplanmıştır. Bu oranlar siyah şeyllerin düşük olgunluğa sahip olduklarını göstermektedir.

### **3.2.5 Ziyarettepe Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri**

#### **3.2.5.1 Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.**

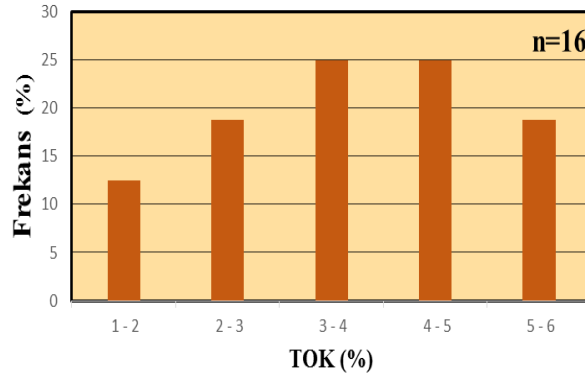
Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyl örnekleri Belen Köyünün kuzeyinde (Feke, Adana) yer alan mostralardan Kesit ölçülerek alınmıştır ve bu örneklerle ait Piroli/TOK örnekleri Tablo 30'da verilmiştir.

##### **3.2.5.1.1 Organik Madde Miktarı**

Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin TOK değerleri % 1.20-5.59 aralığında olup, ortalama TOK değeri %3.7 olarak hesaplanmıştır. Genel olarak siyah şeyl örneklerinin TOK değerleri yoğun olarak %3-5 aralığında yer almaktadır (Şekil 72).

Tablo 30. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.

Numune	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHk/ g kaya)	S <sub>2</sub> (mgHk/ g kaya)	S <sub>3</sub> (mgHk/ g kaya)	Kerojen Tipi (S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> )	PÜ (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	Üİ (S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> ))	T <sub>max</sub> (°C)	HI (mgHk/ g TOK)	Oİ (S <sub>3</sub> /TOK) mgCO <sub>2</sub> / g
BA-1	4.72	0.36	3.02	2.64	1.14	3.38	0.11	456	64	56
BA-2	3.67	0.24	1.96	2.66	0.74	2.20	0.11	475	53	72
BA-3	3.42	0.10	1.36	2.67	0.51	1.46	0.07	449	40	78
BA-4	5.25	1.01	5.60	0.49	11.43	6.61	0.15	457	107	9
BA-5	5.10	0.50	3.96	1.93	2.05	4.46	0.11	453	78	38
BA-6	4.29	0.93	5.28	0.30	17.60	6.21	0.15	458	123	7
BA-8	4.67	0.35	3.25	1.97	1.65	3.60	0.10	452	70	42
BA-9	4.21	0.42	3.21	1.69	1.90	3.63	0.12	451	76	40
BA-10	5.59	0.53	4.62	1.71	2.70	5.15	0.10	450	83	31
BA-13	3.58	0.56	2.77	0.85	3.26	3.33	0.17	450	77	24
BA-14	3.63	0.70	2.96	1.05	2.82	3.66	0.19	449	82	29
BA-15	2.78	0.26	1.48	1.52	0.97	1.74	0.15	447	53	55
BA-16	2.66	0.14	1.34	1.91	0.70	1.48	0.09	446	50	72
BA-17	2.88	0.19	1.77	1.71	1.04	1.96	0.10	449	61	59
BA-18	1.62	0.04	0.57	2.04	0.28	0.61	0.07	448	35	126
BA-21	1.20	0.10	0.69	0.83	0.83	0.79	0.13	458	58	69
<b>Ortalama</b>	<b>3.70</b>	<b>0.40</b>	<b>2.74</b>	<b>1.62</b>	<b>3.1</b>	<b>3.14</b>	<b>0.12</b>	<b>449</b>	<b>69</b>	<b>50.4</b>



Şekil 72. Ziyarettepe Formasyonu ait şeyllerin Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı).

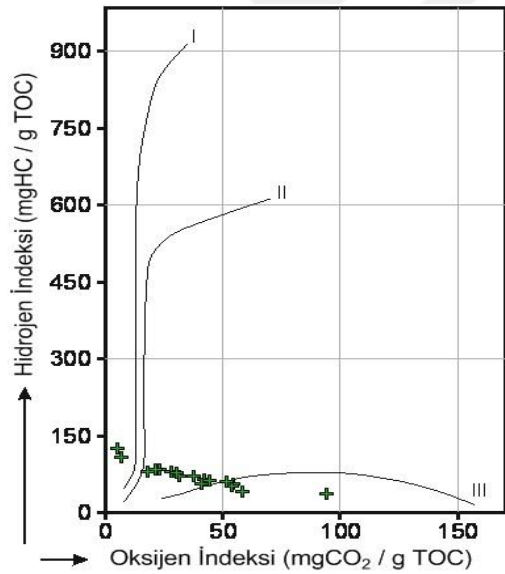
### 3.2.5.1.2 Organik Madde Tipi

Piroliz analiz sonucunda elde edilen S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub>, HI değerleri organik madde tipini yorumlamada kullanılmaktadır. Siyah şeyl örneklerinin S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> oranları 0.28-5.59 aralığında değişmekte ve ortalama S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> oranı 3.1'dir.

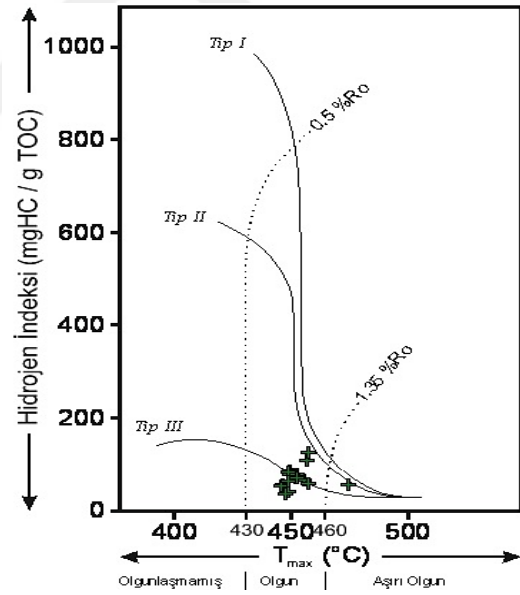
$S_2/S_3$  oranının 0.28-5.59 gibi geniş bir aralıkta değişimi istifte yer alan siyah şeyllerin farklı tip organik madde içeriğine sahip olduğu, fakat ortalama değere dikkate alındığında gaz ve gaz/petrol türetebilecek organik madde içeriğine sahip oldukları söylenebilir. Örneklerin HI değerleri genellikle düşük (35-123 aralığında) ve OI değerleri ise bir kaynak kaya için beklenenden yüksektir (7-126 aralığında).

HI-OI değerlerine göre Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyl örnekleri baskın olarak Tip II ve az oranda Tip III kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 73). HI-T<sub>max</sub> diyagramında ise siyah şeyl örnekleri baskın olarak Tip III kerojen alanında, az oranda da tip II kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 74).

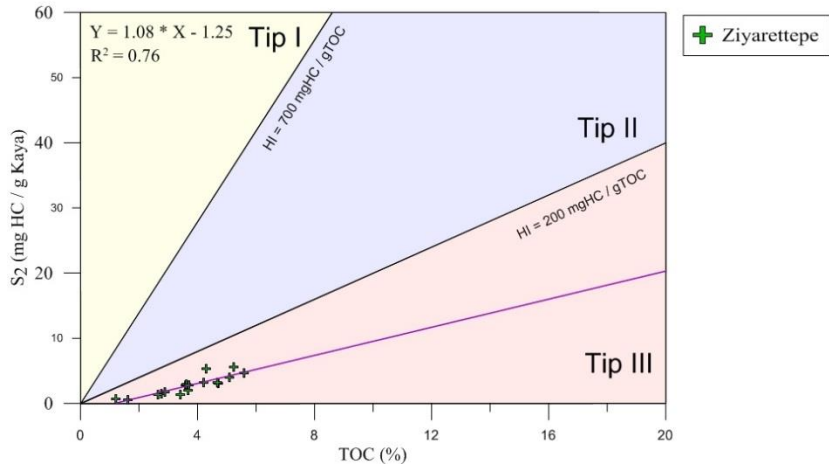
Ayrıca bu diyagramda T<sub>max</sub> verilerine göre örneklerin olgun-ileri olgun oldukları gözlenmektedir. S<sub>2</sub>-TOK diyagramında örnekler 200 mg HC/g TOK'un altındaki HI değerleri ile Tip III kerojen alanında yer almışlardır (Şekil 75).



Şekil 73. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin HI-OI sınıflandırma grafiği.



Şekil 74. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin HI-T<sub>max</sub> kerojen.



Şekil 75. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama diyagramında Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin dağılımı.

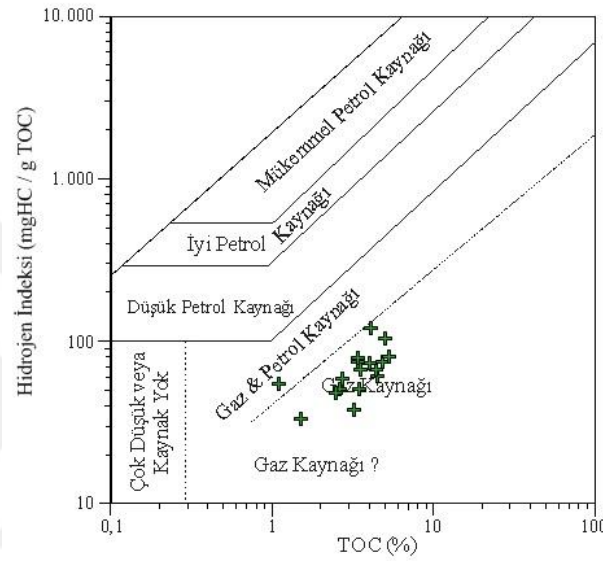
### 3.2.5.1.3 Organik Madde Olgunluğu.

Piroliz analizi sonucunda elde edilen Tmax ve PI değerleri kaynak kaya içerisindeki organik maddenin olgunluğu hakkında fikir vermektedir. Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin Tmax değerleri 446°C-475°C arasında değişmekte ve ortalama Tmax değerleri 449 °C'dir (Tablo 30). Bu Tmax değerlerine göre siyah şeyl örnekleri petrol türüm aralığında yer almakta olup, olgun özellik taşımaktadırlar. PI değerleri ise 0.07-0.19 aralığında olup ortalama PI değeri 0.12 olarak hesaplanmıştır (Tablo 30). PI değerleri de yine Tmax değerleri ile paralellik göstermekte ve siyah şeyl örneklerinin olgun (petrol penceresi) özelliğini yansıtmaktadır.

### 3.2.5.1.4 Hidrokarbon Potansiyeli.

Kaynak kaya içerisinde kerojenin ısısal parçalanmasıyla oluşmuş ve dışarıya atılmamış hidrokarbonları temsil eden S<sub>1</sub> ve kerojenden piroliz sırasında oluşan hidrokarbonları temsil eden S<sub>2</sub> değerinin toplanmasıyla elde edilen potansiyel ürün (PÜ) parametresi kaynak kayaların hidrokarbon potansiyellerini göstermektedir. Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyllerin PÜ değerleri 0.61-6.61 mg HC/g kaya aralığında olup, ortalama PÜ değeri 3.14 mg HC/g kaya olarak hesaplanmıştır (Tablo 30).

Bu değerlere göre siyah şeyl istifinde farklı seviyelerin farklı hidrokarbon potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Siyah şeyl örneklerinin hidrokarbon potansiyeleri zayıf-çok iyi aralığında değişmektedir. Ortalama PÜ değerlerine göre ise Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyller iyi hidrokarbon potansiyeli göstermektedirler. Siyah şeyl örneklerine ait HI değerleri genel olarak düşük olup, bu değerler daha çok gaz potansiyelini göstermektedir (Şekil 76).



Şekil 76. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S<sub>2</sub> grafiği.

### 3.2.5.2 Özüt (Bitüm) Analizleri.

Ziyarettepe Formasyonuna ait 4 şeyl örneğinin (BA-4, BA-10, BA-14, ve BA-17) tüm özüt gaz kromatografisi (Şekil 77, Tablo 31) ve doygun aromatik fraksiyonların GC-MS analizleri yapılmıştır.

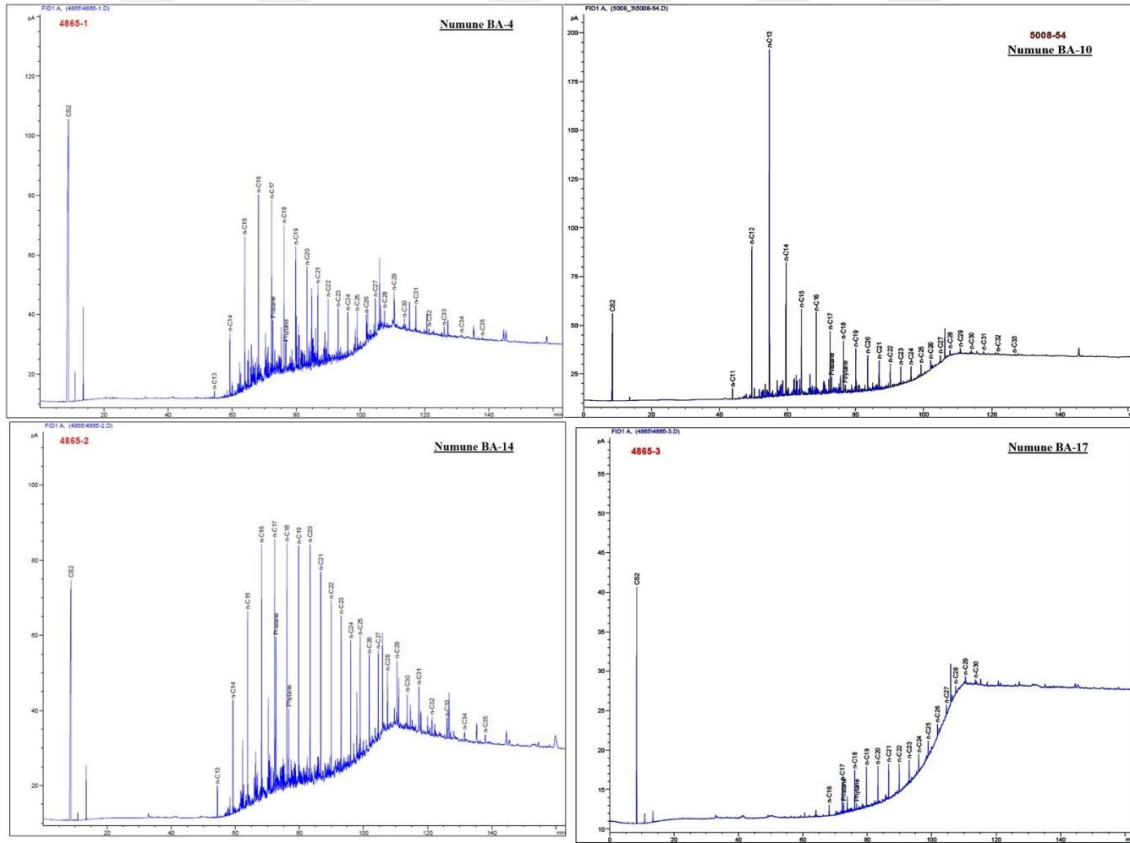
#### 3.2.5.2.1 Gaz Kromatografisi Analizleri (GC).

Şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarında n-alkanlar C<sub>11</sub>- ve C<sub>35</sub> aralığında kaydedilmiştir. BA-4 ve BA-14 şeyl örnekleri çok benzer n-alkan dağılımına sahip olup, düşük ve orta karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu ve yüksek numaralılara doğru bolluğun azaldığı bir n-alkan dağılımı gözlenmektedir (Şekil 77, 78). BA-10 numaralı örneğin gaz kromatogramında C<sub>12</sub>-C<sub>19</sub> aralığında baskın olup, yüksek numaralılara doğru

bolluk azalmaktadır. BA-17 nolu şeyl örneği ise düşük karbon numaralı n-alkanların gözlenmediği ve C<sub>20</sub>-C<sub>22</sub> n-alkanların baskın olduğu bir dağılıma sahiptir.

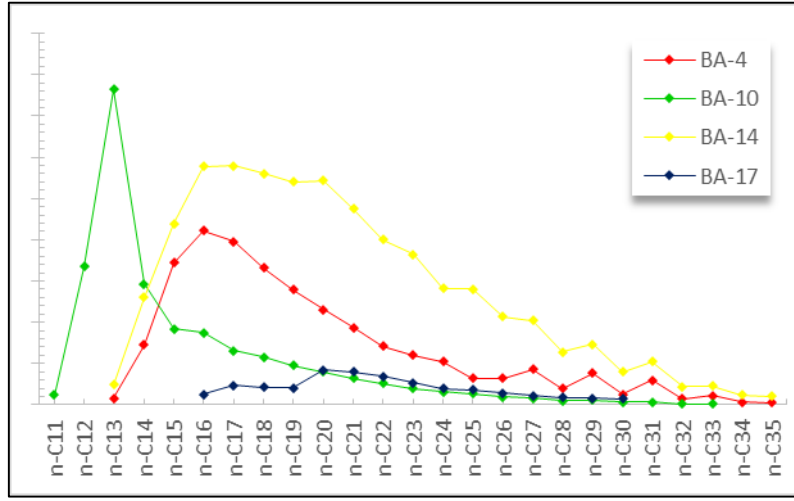
Tablo 31. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.

<i>Numune</i>	<i>Pr/Ph</i>	<i>Pr/n-C<sub>17</sub></i>	<i>Ph/n-C<sub>18</sub></i>	<i>Pr/(Pr+Ph)</i>	<b>TAR</b>	<b>CPI</b>
BA-4	1.80	0.24	0.15	0.64	0.08	1.14
BA-10	1.71	0.30	0.21	0.63	0.22	0.79
BA-14	1.95	0.60	0.32	0.66	0.29	1.09
BA-17	1.58	0.52	0.36	0.61	0.42	1.64
<b>Ortalama</b>	<b>1.76</b>	<b>0.41</b>	<b>0.26</b>	<b>0.64</b>	<b>0.25</b>	<b>1.16</b>



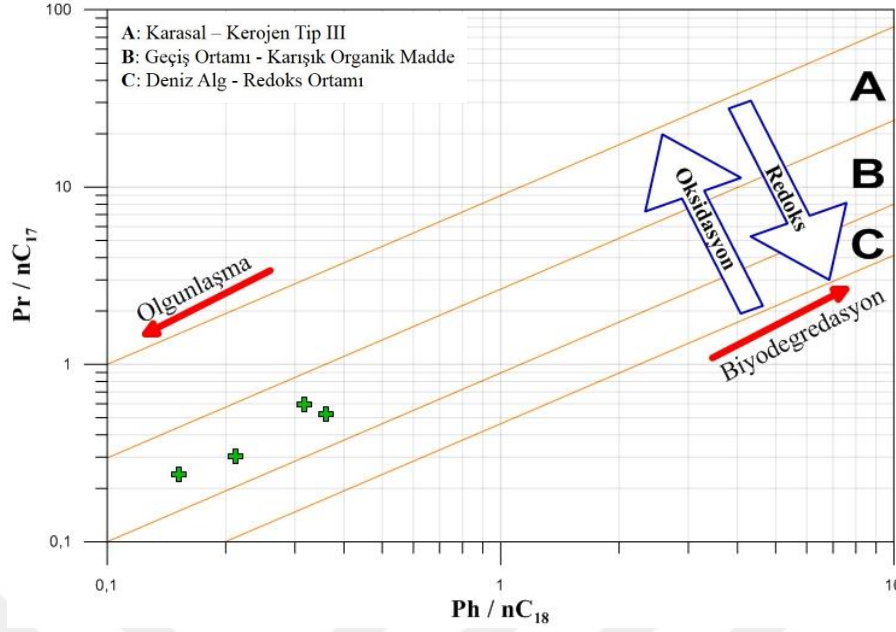
Şekil 77. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinden (BA-4, BA-10, BA-14, and BA-17) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları.

Pr, Ph'a göre daha baskın olup, Pr/Ph oranı 1.58-1.95 aralığında hesaplanmıştır. n-C<sub>17</sub> ve n-C<sub>18</sub> komşu pikleri olan Pr ve Ph'ye göre oldukça yüksek konsantrasyonlara sahiptir ve Pr/n-C<sub>17</sub>, Pr/n-C<sub>18</sub> oranları oldukça düşük hesaplanmıştır.



Şekil 78. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen *n*-alkanların yüzde dağılım grafiği.

Tek numaralı *n*-alkanların çift numaralılara göre baskınlığını gösteren CPI oranı 1.09-1.79 aralığında olup, ortalama CPI değeri 1.16 olarak hesaplanmıştır (Tablo 31). 1'den çok az yüksek olan bu değer tek numaralı *n*-alkanların kısmen baskın olduğunu göstermekte olup, Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyllerin olgunluğuna işaret etmektedir. Karasal organik maddenin sucul organik maddeye oranını ifade eden TAR değeri 0.08-0.42 aralığında olup, ortalama değer 0.25'dir. Düşük ve orta karbonların baskın olduğu unimodal *n*-alkan dağılımları ve çok düşük TAR değeri siyah şeyller için sucul (denizel) organik madde içeriğini yansıtmaktadır. Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örnekleri “geçiş ortamı-karışık organik madde (B)” alanında yer almaktadır (Şekil 79). Ayrıca bu diyagrama göre örnekler suboksik koşullarda çökelmiş olup, olgunluk seviyesi yüksektir.

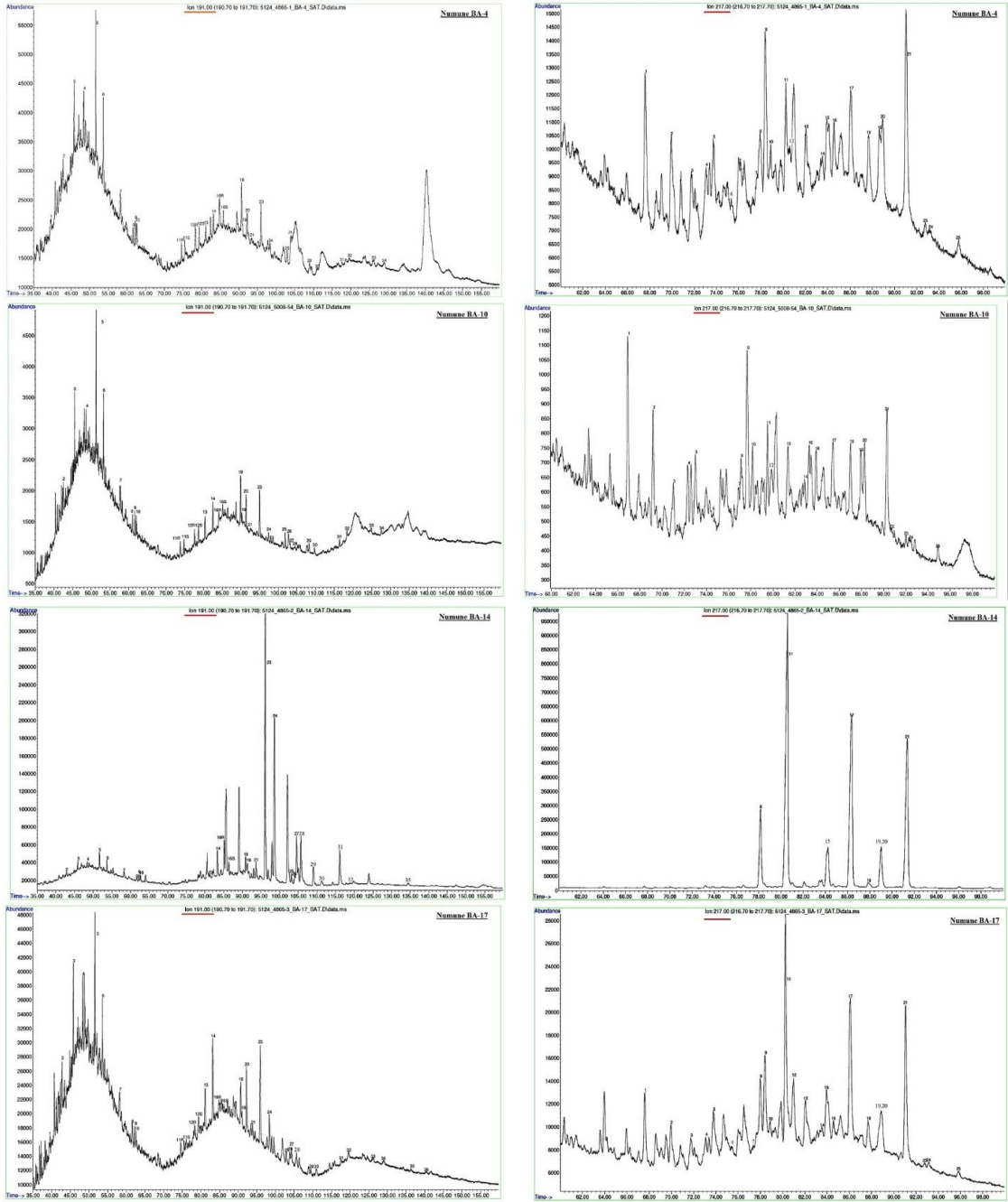


Şekil 79. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diqramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015).

### 3.2.5.2.2 Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.

Ziyarettepe siyah şeyllerinin GC-MS analizleri ile tri-, tetra- ve pentasiklik triterpan (m/z 191), steran ve diasteran (m/z 217), mono- ve tri-aromatik steroid (sırasıyla m/z 253 ve m/z 231), fenantren ve metilfenantren (m/z 178 ve m/z 192) ve dibenzotiyofen ve metil dibenzotiyofen (m/z 187 ve m/z 198) dağılımları belirlenmiştir. Bu bileşenler siyah şeyllerin organik fasiyes, çökel ortamı özellikleri ve olgunluklarının yorumlanmasında kullanılmıştır.





Şekil 80. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları.

Tablo 32. Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker parametreleri.

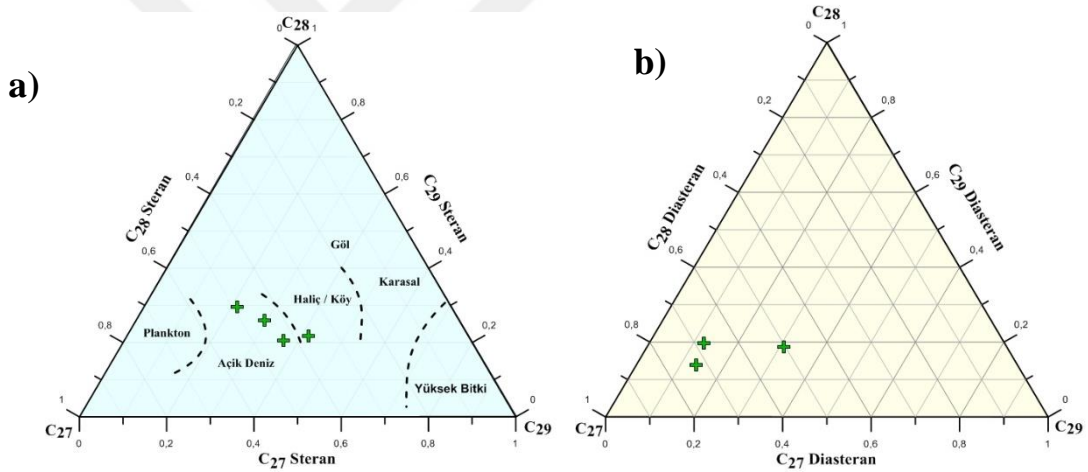
Terpan	Ziyarettepe Formasyonu				Steroid	Ziyarettepe Formasyonu			
	BA-4	BA-10	BA-14	BA-17		BA-4	BA-10	BA-14	BA-17
C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> Trisiklik T. (A)	0.85	0.49	0.67	0.64	C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> MA steroid (%)	18, 49, 33	10, 53, 37	10, 54, 36	22, 42, 36
C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> Trisiklik T. (B)	0.60	0.54	0.73	0.59	MA(I)/MA(I+II)	0.12	0.16	0.03	0.45
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> tt.	0.47	0.70	0.89	0.21	TA(I)/TA(I+II)	0.62	0.61	0.02	0.40
Ts/(Ts+Tm)	0.43	0.43	0.12	0.32					
Moretan/Hopan	0.26	0.18	0.60	0.41	C <sub>28</sub> -TA/(C <sub>29</sub> -MA+C <sub>28</sub> -TA)	0.12	0.05	0.25	0.43
C <sub>31</sub> R HH./C <sub>30</sub> H.	-	0.27	0.02	0.10	C <sub>29</sub> /(C <sub>28</sub> +C <sub>29</sub> ) MA	0.40	0.41	0.40	0.46
C <sub>23</sub> tt/(C <sub>23</sub> tt+C <sub>30</sub> H)	0.78	0.76	0.06	0.61	<b>Fenantren</b>				
C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> Trisiklik T. (C)	1.83	2.32	2.35	1.85	MPI-1	1.33	1.06	0.86	0.69
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan	1.06	1.00	0.05	0.42	MPI-2	1.20	0.60	0.94	0.74
C <sub>29</sub> Ts/(C <sub>29</sub> H+C <sub>29</sub> Ts)	0.11	0.19	0.39	0.21	MPI-3 (β/α MP)	0.80	0.38	0.79	0.85
C <sub>30</sub> */C <sub>29</sub> Ts	4.36	3.06	0.42	6.62	MPR	1.27	0.90	1.24	1.21
C <sub>30</sub> */(C <sub>30</sub> H+C <sub>30</sub> *)	0.37	0.42	0.02	0.43	Rc (If MPR<2.65)	1.20	1.04	0.92	0.81
10*Gam. / (Gam. + C <sub>30</sub> Hopan)	-	0.05	0.12	0.12	MPR1	2.15	3.58	0.70	0.41
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> HH	-	-	-	0.01	MPR9	3.68	11.68	1.05	0.56
22S/(22S+22R)(C <sub>32</sub> )	0.75	0.61	0.82	0.46	MPR2	2.73	3.23	0.86	0.49
					MPR3	1.96	2.55	0.51	0.34
					1-MP/9-MP	0.58	0.31	0.66	0.72
C <sub>28</sub> /H (A)	-	-	-	-					
TNH/H (B)	0.61	0.30	0.87	0.94					
BNH/H (C)	0.04	-	-	-					
BNH/TNH (D)	0.07	-	-	-					
<b>Steran</b>					<b>Dibenzotiyofen</b>				
C <sub>27</sub> ,C <sub>28</sub> ,C <sub>29</sub> Steran (%)	37, 22, 41	43, 21, 36	49, 30, 21	45, 26, 29	MDR	4.35	1.01	0.68	0.72
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Diasteran (%)	68, 20, 12	73, 14, 13	-	50, 19, 31	MDR'	0.84	0.50	0.41	0.48
Diasteran/Steran	0.78	1.08	-	0.54	DBT / P	0.40	0.77	0.10	0.03
20S/(20S+20R) C <sub>29</sub>	0.23	0.38	0.03	0.18					
C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> Steran	0.52	0.56	0.61	0.89					
C <sub>30</sub> /(C <sub>27</sub> - C <sub>30</sub> ) Steran (SI)	0.04	0.04	-	0.06					
ββ/(ββ+αα)	0.24	0.36	-	0.20					

### 3.2.5.2.2.1 Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı.

m/z 217 kütle kromatogramlarında kaydedilen steran dağılımlarına bakıldığında, genel olarak bakın steranın C<sub>27</sub> olduğu görülmektedir (bir örnek hariç) (Şekil 80, Tablo 32). Şekil y'de Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyller steran dağılımlarına göre açık deniz alanında yer almaktadır. Siyah şeyl örneklerini baskın olarak n-steranları içermekte olup, iso- ve diasteranlar daha düşük bolluklarda kaydedilmiştir (Şekil 80).

Tablo 32'de, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> Diasteran dağılımlarının Üçlü Diyagramda gösterildiği ve Şekil 81'in temsilini gösterdiği görülebilir.

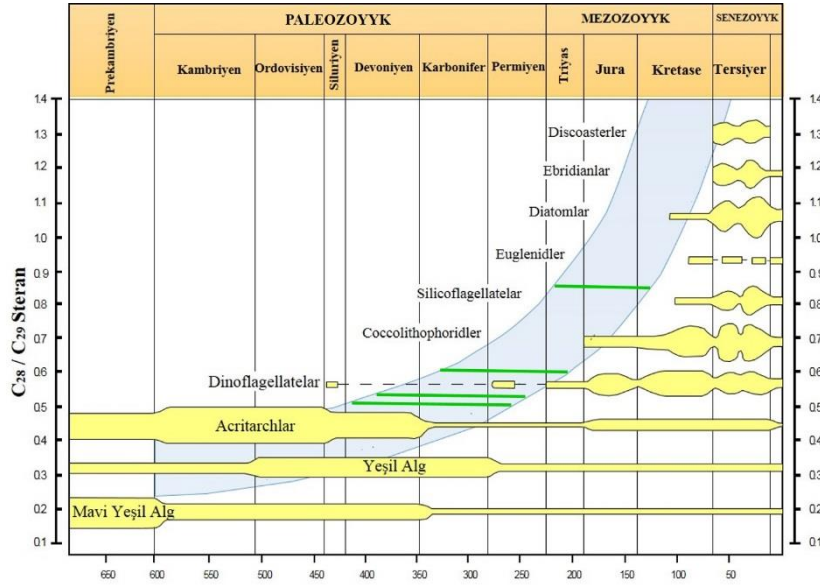
Steran'ın Üçlü Diyagramının Peters ve diğ. (2005), C<sub>27</sub>'nin baskınlığının bir Deniz Çevresinin bir işareti olduğunu açıklar. bu nedenle Diasteranın Üçlü Diyagramı ile bir korelasyon yapılabilir.



Şekil 81. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> steran (a) ve C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> diasteran (b) üçgen diyagramları.

Kaynak kaya petrolerin çökeltme yaşını belirlemede kullanılan C<sub>28</sub> / C<sub>29</sub> steran oranı 0.52-0.89 arasında değişmektedir (Tablo 32). Peters ve diğ. (2005), Ziyarettepe Formasyonu örneklerinin yaşının Mezozoik ve Paleozoik dönem arasında karşılık geldiği tahmin edilebilir; özellikle, Karbonifer ve Kretase yaşı arasında. Bu parametrenin doğruluğunun

deniz kaynak kayalarından gelen ham yağların varlığına bağlı olduğuna dikkat etmek önemlidir Şekil 82.



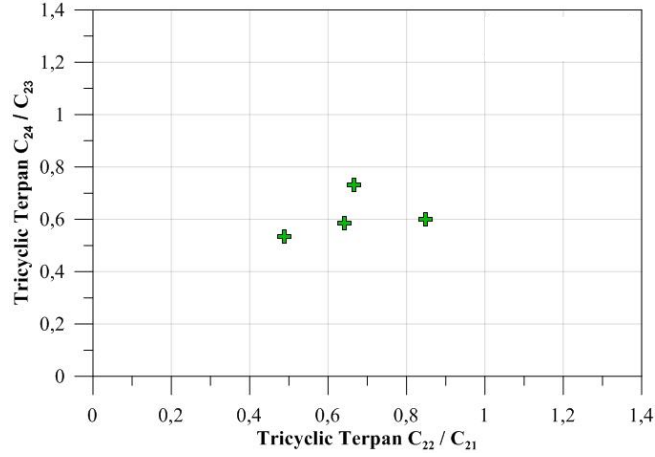
Şekil 82. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{28} / C_{29}$  steran yaş diyagramındaki yeri.

Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyllerin  $C_{30}$  Sterane indeksi 0.04-0.06 aralığında değişmektedir. Diasteran/steran oranı ise 0.54-1.08 arasında değişmektedir (Tablo 32).

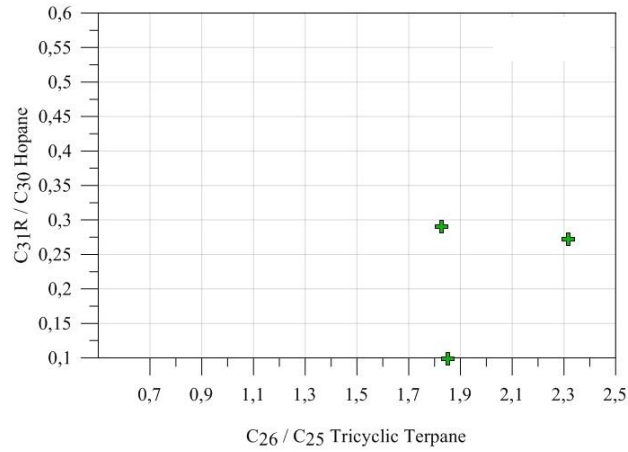
Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin  $C_{22}/C_{21}$ ,  $C_{24}/C_{23}$ ,  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan oranları sırasıyla 0.49-0.85, 0.54-0.73 ve 1.83-2.35 aralığında değişmektedir.

Şekil 83, Ziyarettepe Formasyonuna karşılık gelen örneklerin grafik temsilini göstermektedir. Peters ve diğ. (2005), Ziyarettepe Formasyonu örneklerinin birikme ortamının deniz ortamıyla örtüştüğünü açıklamaktadır. Benzer şekilde, kaynak kayanın esas olarak şeyllere uygun olduğunu belirtin.

$C_{31}R_{HH}/C_{30}H$  oranı çökel ortamını belirlemede kullanılmaktadır. Genellikle 0.25'den düşük değerler gölsel ortamı yansıtırken, büyük değerler ise denizel ortama denk gelmektedir. Ayrıca  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan oranı da ortamı belirlemede kullanılmaktadır ve yüksek bir oran genellikle gölsel, düşük bir oran ise denizel ortamı göstermektedir.  $C_{31}R_{HH}/C_{30}H$  oranları genellikle yüksek değere sahip olup,  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan oranları ise beklenenin tersine yüksektir (Şekil 84).



Şekil 83. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>22</sub>/C<sub>21</sub> (A oranı)- C<sub>24</sub>/C<sub>23</sub> (B oranı) diyagramı.

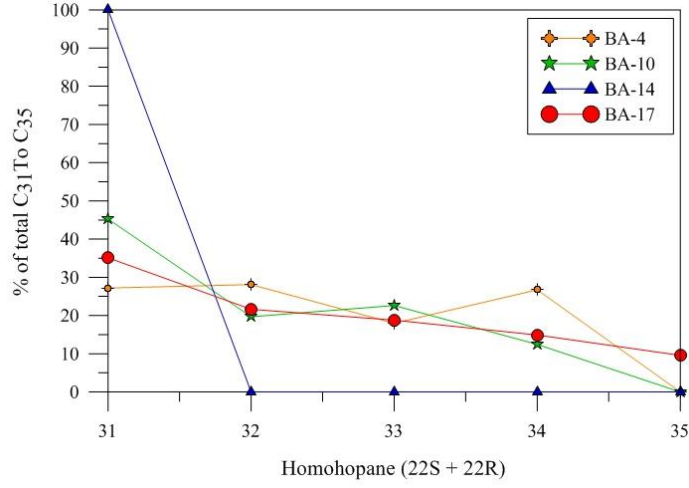


Şekil 84. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>31</sub> / C<sub>30</sub> Hopan vs C<sub>26</sub> / C<sub>25</sub> Triciclik Terpan temsili.

C<sub>30</sub>\*'un yüksek konsantrasyonları oksik-suboksik şartlarda çökelen, karasal organik madde ve bakteriyel girdinin olduğu kilce zengin sedimanlar için karakteristiktir. C<sub>30</sub>\* / C<sub>29</sub>Ts oranı, güçlü bir şekilde çökel ortam şartlarına bağlı olup, özellikle oksik-suboksik çökel şartlarında anoksik ortamlara göre daha yüksektir (Peters, M. ve diğ. 2005). Ziyaretepe Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinde C<sub>30</sub>\* önemli oranda kaydedilmişken, C<sub>29</sub>Ts düşük bollukta bulunmaktadır. Siyah şeyl örneklerinin C<sub>30</sub>\* / C<sub>29</sub>Ts oranları oldukça yüksek olup, 0.42-6.62 aralığında değişmektedir (Tablo 32). Bu değerlere göre siyah şeyller oksik-anoksik bir ortamda çökelmişlerdir.

Ziyarettepe siyah şeyllere ait m/z 191 kütle kromatogramlarında C<sub>31</sub>'in baskın olduğu ve yüksek numaralılara doğru bolluğun düzenli azaldığı bir homohopan dağılımı söz

konusudur (Şekil 85, Tablo 32). Böyle bir dağılım homohopan dağılımı genellikle kırıntılı kayalara işaret etmektedir.

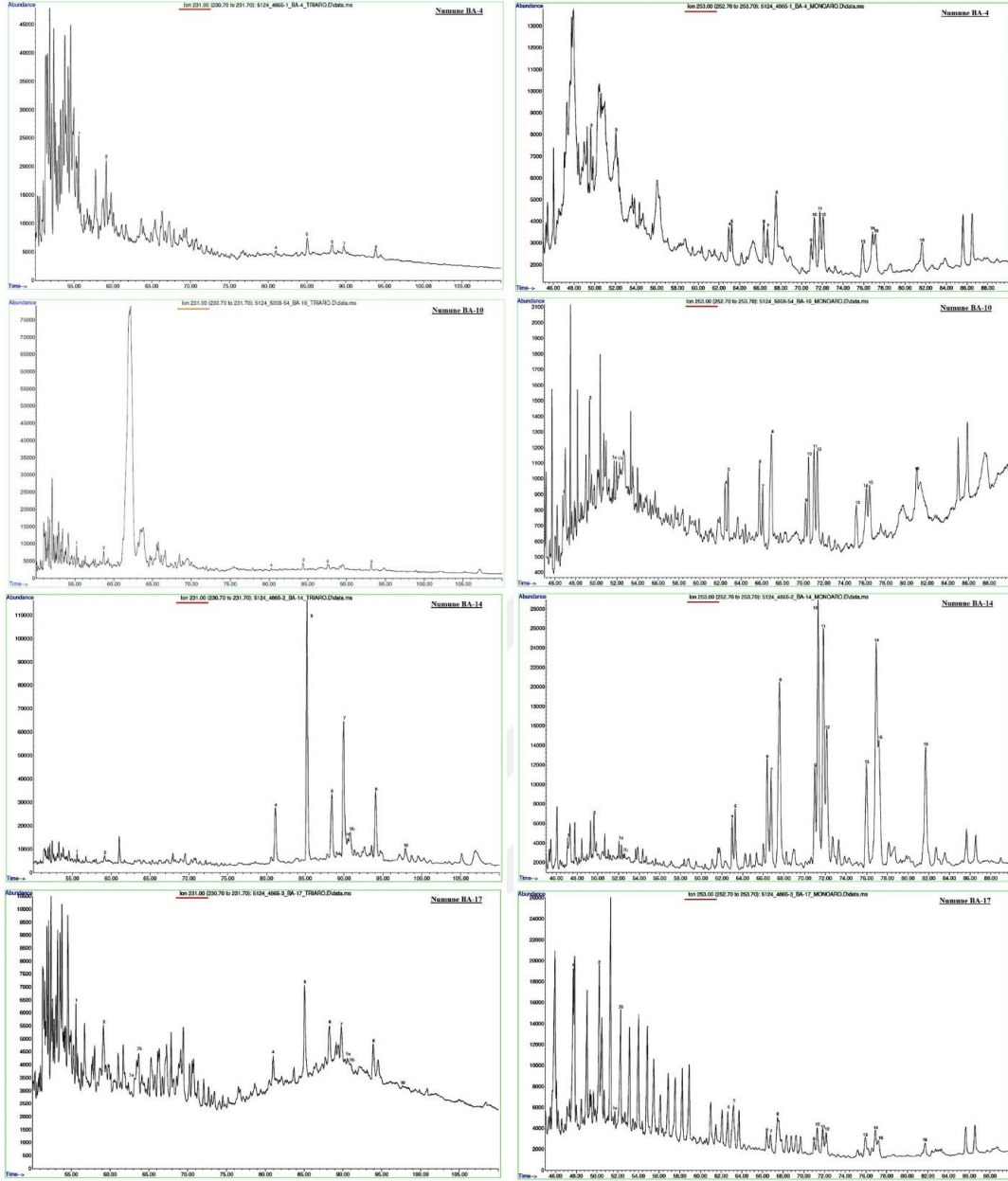


Şekil 85. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin homohopan dağılımı (C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>).

m/z 191 kütle kromatogramlarında kaydedilen gammaseranın yüksek konsantrasyonları ve yüksek Gammacerane / (Gammacerane + C<sub>30</sub> Hopan) oranları çökel ortamında su kolonu tabaklanmasına bağlı olarak gelişen anoksik koşulları ve yüksek tuzluluğu yansıtmaktadır (Peters, M. ve diğ. 2005). Siyah şeyl örneklerinin gamaseteran içerikleri genelde düşüktür (0.05-0.12 aralığında değişen).

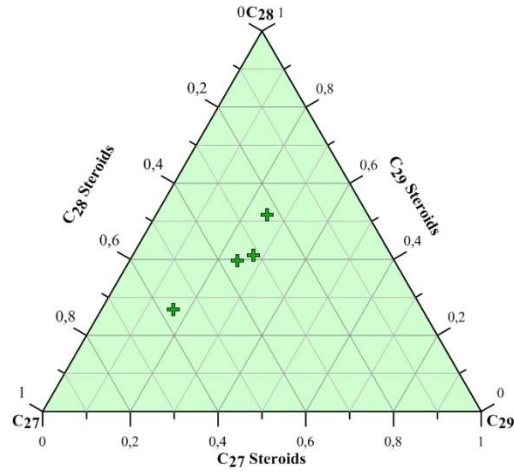
Ziyarettepe formasyonundan 4 örnek için m/z 231 iyonu (Şekil 86) ile ilgili okumalar çok heterojen bir dağılım göstermektedir. İlk olarak, bileşen C<sub>22</sub> Ephem'lerin toplam yokluğu tüm numunelerde gözlemlenebilir. Örnek BA-4 ve BA-17 karakteristiktir, çünkü C<sub>20</sub> Gebe, C<sub>21</sub> Metil-Gebe ve C<sub>26</sub> 20S bol değerlerini gösterirken, BA-10 ve BA-14 örnekleri için bu bileşikler daha azdır. İlk bakışta, BA-14 örneği dört değerden (4) en farklı olanıdır çünkü yüksek değerler C<sub>26</sub> 20R + C<sub>27</sub> 20S, C<sub>27</sub> 20R ve C<sub>28</sub> 20R sunar. C<sub>26</sub> 20S (4) ve C<sub>29</sub> 20R (10) arasındaki bileşenler bol olmayan numunelerin geri kalanından farklıdır.

m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramlarında bazı örneklerde fenantrenler MP'lere göre yüksek bollukta iken bazı örneklerde düşük bollukta kaydedilmiştir (Şekil 88).



Şekil 86. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları.

Bütün örnekler için 9-MP'ler baskın MP olarak kaydedilmiş olup, 9- ve 1-MP'ler 2- ve 3-MP'lere göre oldukça yüksek bolluğa sahiptirler (Şekil 88). 9-MP'nin yüksek konsantrasyonları denizel şeyllere ait organik maddelerde belirlenmişken, 1-MP'lerin yüksek miktarlarının tercihli olarak karasal kaynak kayalara ait organik maddelerde bulunduğu gözlenmiştir (Budzinski ve diğ, (1985). Ziyarettepe siyah şeyl örneklerinin baskın 9-MP içeriği denizel organik madde içeriğini göstermektedir.



Şekil 87. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C27-C28-C29, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı.

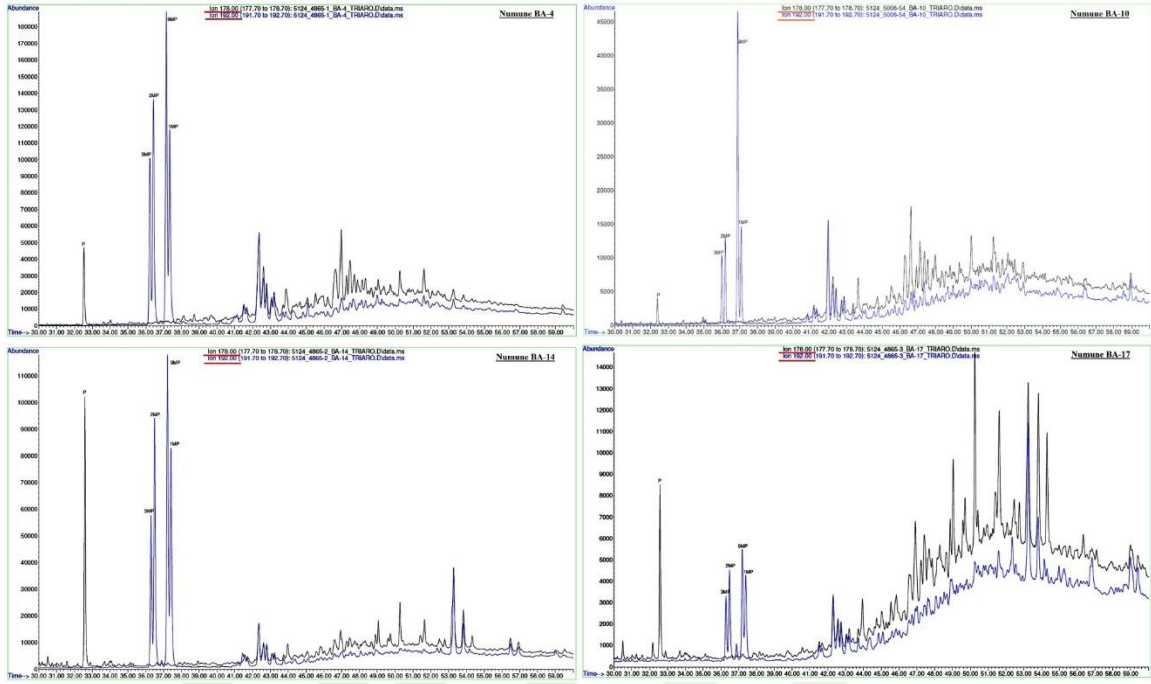
m/z 184,198 kütle kromatogramlarında genellikle DBT bollukları, MDBT'lere göre daha düşüktür. Genellikle 4-MDBT'nin baskın olduğu ve 2-MDBT'in düşük bollukta kaydedildiği bir dağılım söz konusudur (Şekil 89). MDR ve MDR' değerleri çok yüksektir (Table 3).

DBT/P - Pr/Ph diyagramında Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örnekleri “denizel veya gölsel şeyl (3 nolu)” alanında yer almışlardır (Şekil 90). Bu durum Ziyarettepe Formasyonunun denizel çökel ortamı ve şeyl litolojisi tespiti ile uyumaktadır.

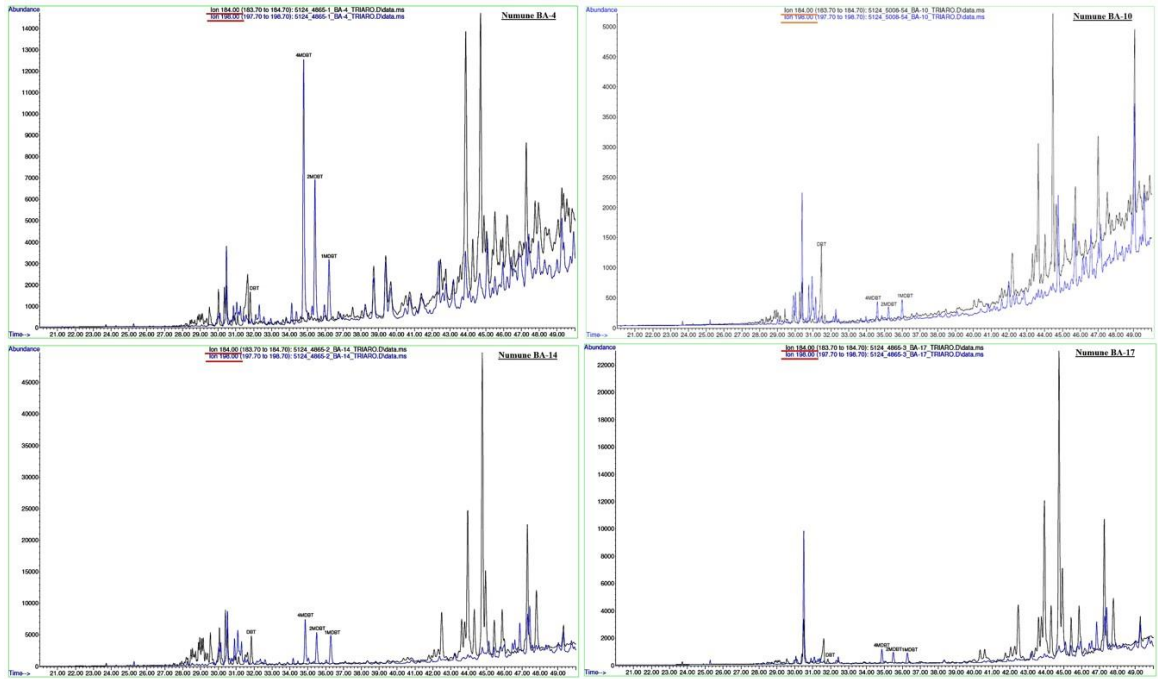
#### 3.2.5.2.2.2. Organik Madde Olgunluğu.

Genel olarak organik madde hidrokarbon türüm penceresine bağlı olarak olgunlaşmamış, olgun ve aşırı olgun olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır. Şekil 31'de olgunluk sınıflamasında kullanılan parametreler verilmiştir. Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyllerin olgunluk düzeyleri analiz verileri kullanılarak yorumlanmıştır.

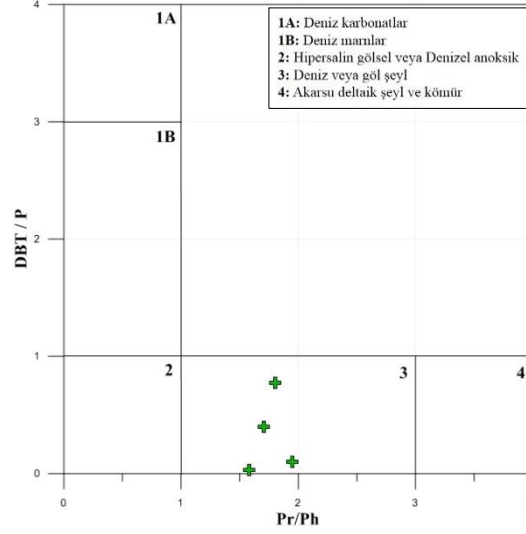




Şekil 88. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS).



Şekil 89. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 kütle kromatogramları.



Şekil 90. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013).

22S/ (22R+22S) homohopan oranı, olgunluk artışına paralel olarak 22R konfigürasyonu 22R ve 22S karışımını sonuçlamakta ve C-22'deki homohopan izomerizasyonu sonucunda biyolojik olarak var olan 22R konfigürasyonu 22R ve 22S karışımına dönüşmekte olup, bu özelliği 22S/ (22R+22S) homohopan oranının olgunluk belirlemede kullanılmasını sonuçlamaktadır (Peters ve diğ. 2005). Homohopan izomerizasyonu erken olgun evrede dengeye ulaşmakta olup, 22S/ (22R+22S) homohopan oranı daha yüksek olgunluk evrelerini tespit için kullanılamamaktadır. Siyah şeyl örneklerine ait oran 0.82-0.46 aralığında olup genel olarak izomerizasyonun denge değerine ulaştığını ve kömürlerin en az erken olgun evrede olduklarını göstermektedir (Şekil 31, Table 32). 20S/ (20R+20S) izomerizasyonu 0.52-0.55;  $\beta/(\alpha+\beta)$  steran izomerizasyonu ise 0.67-0.71'de denge değerine ulaşmakta ve olgunlaşmamış-olgun aralığın tespitinde faydalı olarak kullanılmaktadır (Seifert ve Moldowan , 1986). Siyah şeyl örneklerinin 0.03-0.38 aralığında değişen 20S/ (20R+20S) steran oranları ve 0.20-0.36 aralığında yer alan  $\beta/(\alpha+\beta)$  steran oranları ise izomerizasyonun henüz dengeye ulaşmadığını göstermekte olup, oldukça yüksek bu değerler siyah şeyl örneklerinin olgun özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Isısal olgunluk artışıyla birlikte moretanlar dereceli olarak hopanlara dönüşmekte ve moretane/hopane oranı olgunluk yorumlamada kullanılabilir (Peters ve diğ., 2005). Siyah şeyl örneklerinin moretane/hopane oranları 0.18-0.60 aralığında tespit edilmiş olup, bu düşük değerler siyah şeyllerin erken olgun-olgun özelliğini göstermektedir. Diasteran/steran oranı olgunlukla artmakta olup, siyah şeyl örneklerinin diasteran/steran

oranları 0.54-1.08 aralığında belirlenmiş olup, bu oranlar olgun kaynak kayayı işaret etmektedir.

Trisiklik/ (trisiklik+17 $\alpha$ -hopan) oranı olgunlukla artmakta petrol türüm penceresinin sonunda aşırı olgun zonda %100' ulaşmaktadır (Şekil 31). Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyllerin C<sub>23</sub> trisiklik/ (C<sub>23</sub> trisiklik+17 $\alpha$ -hopan) oranları 0.06-0.78 aralığında olup genel olarak yüksektir (Tablo 32) ve şeyllerin olgun özelliğini yansıtmaktadır. Ts/ (Ts +Tm) oranı olgunlukla artmakta olup Ts olgunlukla artmakta ve aşırı olgun zonda %100 dönüşüm tamamlanmaktadır. Siyah şeyl örneklerinin Ts/ (Ts +Tm) oranları 0.12-0.43 aralığında olup (Tablo 32) henüz dönüşüm tamamlanmamıştır. C<sub>30</sub>\*/C<sub>29</sub>Ts ve C<sub>30</sub>\*/ (C<sub>30</sub>\*+C<sub>30</sub>H) oranları da olgunlukla artmakta olup bu oranlar siyah şeyller için sırasıyla 0.42-6.62 ve 0.02-0.43 aralığında belirlenmiştir (Tablo 32). Bu oranlara ait değerler genel olarak değerlendirildiğinde siyah şeyllerin olgun özellikte olduğu söylenebilir.

2-MP ve 3MP izomerleri ( $\beta$ -isomers), 1-MP and 9- MP ( $\alpha$ -isomers) isomerlerine göre ısısal olarak daha duraylı olup,  $\beta/\alpha$  MP oranı (MPI-3) olgunluk hesaplamalarında kullanılmaktadır (Radke et al, 1982). Radke (1987) MPI-3 değerini kullanarak petroleri üç ayrı olgunluk sınıfına ayırmış, 1'den daha büyük MPI-3 değerlerinin olgun, 0.8-0.1 aralığındaki değerlerin orta olgun ve 0.8'den daha düşük değerlerin olgunlaşmamış seviyelere denk geldiğini belirtmiştir. Siyah şeyl örneklerine ait MPI-3 değerleri 0.38-0.85 aralığında değişmekte olup, bu değerler erken olgun-olgun seviyeyi işaret etmektedir. 4-MDBT, termodinamik olarak 1-MDBT'e göre daha duraylı olduğu için, olgunluk artışına bağlı olarak 4-MDBT bolluğu 1-MDBT göre artmakta olup, bu alkyldibenzothiophene oranları olgunluk hakkında fikir vermektedir (Radke ve diğ., 1986; Radke and Willsch, 1994). MDR ve MDR' değerleri olgunlukla artmakta olup, siyah şeyller için bu oranlar sırasıyla 0.23-1.01; 0.19-0.50 aralığında belirlenmiştir.

MA(I)/MA(I+II) ve TA(I)/TA(I+II) steroid oranları olgunluk artışına bağlı olarak 0'dan 100%'e kadar artmakta ve erken olgun-geç olgun aralığını tanımlamada kullanılabilir (Seifert and Moldowan, 1978; Mackenzie ve diğ, 1981; Peters ve diğ., 2005; Beach ve diğ, 1989). %10'luk bir değer her iki oran için petrol penceresine giriş olgunluğuna (erken olgun) denk gelmektedir. Siyah şeyl örneklerinin MA(I)/MA(I+II) ve TA(I)/TA(I+II) steroid oranları sırasıyla 0.16-0.45 ve 0.02-0.62 aralığında değişmekte olup, bu oranlar siyah şeyllerin olgun karakterde olduğunu göstermektedir.

### 3.2.6 Karababa Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri

#### 3.2.6.1 Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.

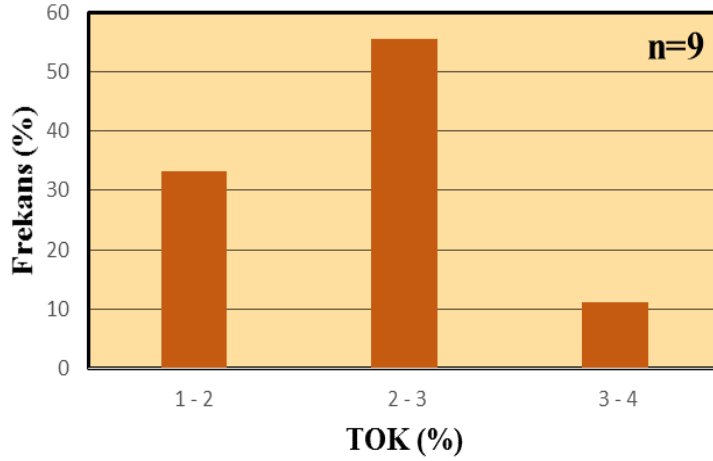
Karababa Formasyonuna ait örnekler, kilis İli'nin doğusunda yer alan Yananköy-I kuyusundan temin edilmiştir. Bu kuyudan alınan 9 adet killi kireçtaşı örneğinin piroliz/TOK analiz sonuçları Tablo 33'de verilmiştir.

Tablo 33. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.

Numune	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgH k/ g kaya)	S <sub>2</sub> (mgH k/ g kaya)	S <sub>3</sub> (mgH k/ g kaya)	Kerojen Tipi (S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> )	PÜ (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	ÜI (S <sub>1</sub> / (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> ))	T <sub>max</sub> (°C)	HI (mgHk/ g TOK)	OI (S <sub>3</sub> /TO K) mgCO <sub>2</sub> / g
Yk-1/2270	1.52	0.77	6.60	0.28	-	7.37	0.10	436	434	18
Yk-1/2274	2.07	0.90	9.28	0.37	25.1	10.18	0.09	437	448	18
Yk-1/2280	1.76	0.80	7.53	0.32	23.5	8.33	0.10	437	428	18
Yk-1/2286	1.91	0.80	8.08	0.33	24.5	8.88	0.09	437	423	17
Yk-1/2294	2.26	0.89	9.70	0.28	34.6	10.59	0.08	438	429	12
Yk-1/2302	2.28	1.88	9.89	0.38	26.0	11.77	0.16	437	434	17
Yk-1/2308	2.75	1.87	12.67	0.37	34.2	14.54	0.13	437	461	13
Yk-1/2314	3.82	1.66	20.29	0.32	63.4	21.95	0.08	439	531	8
Yk-1/2322	2.39	1.01	11.73	0.27	43.4	12.74	0.08	437	491	11
<b>Ortalama</b>	<b>2.31</b>	<b>1.18</b>	<b>10.64</b>	<b>0.32</b>	<b>34.4</b>	<b>11.82</b>	<b>0.10</b>	<b>437</b>	<b>453</b>	<b>14.9</b>

#### 3.2.6.1.1. Organik Madde Miktarı

Yanaköy-I kuyusundan alınan Karababa Formasyonuna ait killi kireçtaşı örneklerinin TOK değerleri % 1.52-% 3.82 aralığında değişmekte olup ortalama TOK değeri % 2.31 olarak hesaplanmıştır (Tablo 33, Şekil 91). Jarvie ve Tobey (1999)'e göre %1'den daha yüksek bir TOK içeriği kaynak kaya için yeterli olup Karababa Formasyonuna ait örneklerin ortalama % 2.31 TOK içeriği iyi kaynak kaya özelliğini göstermektedir.

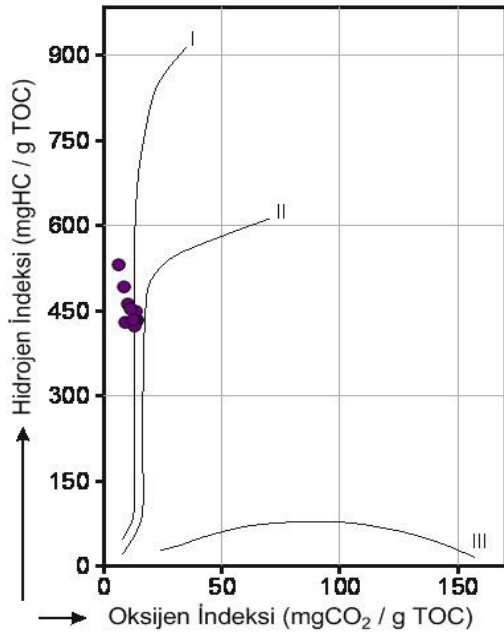


Şekil 91. Karababa Formasyonu ait kireçtaşları Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı).

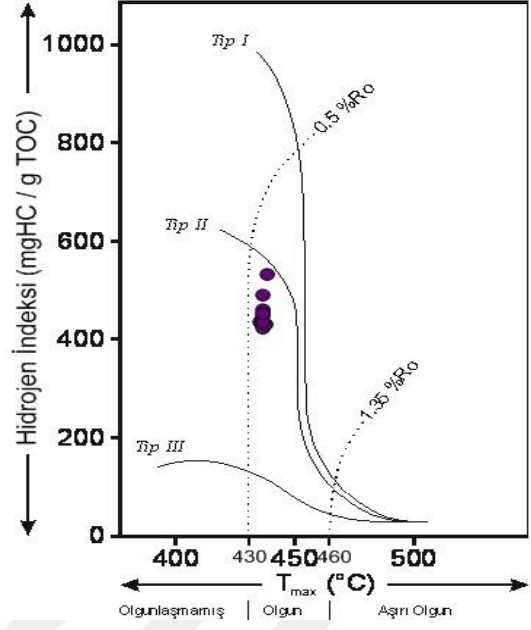
#### 3.2.6.1.2. Organik Madde Tipi

$S_2/S_3$  oranı kaynak kayanın organik madde ya da kerojen tipinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Killi kireçtaşı örnekleri için bu oran 23.5-63.4 aralığında değişmekte olup ortalama değer 34.4 olarak hesaplanmıştır (Tablo 33). Bu değerlere göre Karababa formasyonuna ait örnekler petrol türetme kabiliyetine sahip Tip I ve Tip II kerojen içermektedirler (Jarvie ve Tobey, 1999).

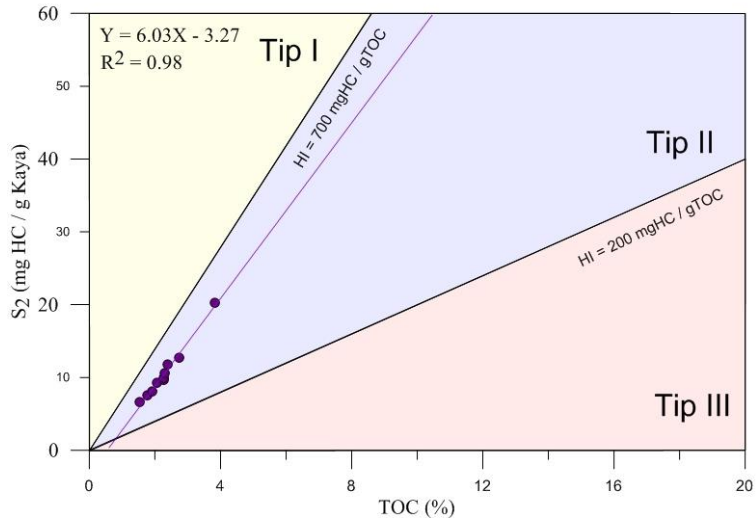
HI değeri kaynak kayanın organik madde tipi hakkında fikir vermektedir. Karababa Formasyonuna ait örneklerin HI değerleri 423-531 mgHC/ g kaya aralığında yer almakta olup ortalama değer 453 mgHC/ g kaya'dır (Tablo 33). Bu HI değerlerine göre Karababa Formasyonu denizel organik maddelerden oluşan Tip II kerojen içermektedir (Jarvie ve Tobey, 1999). HI-OI, HI-Tmax ve S2-TOK kerojen tipi sınıflama diyagramlarında Karababa formasyonlarına ait killi kireçtaşı örnekleri Tip II kerojen alanında yer almaktadırlar (Şekil 93-94).



Şekil 92. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin HI-Oİ kerojen sınıflandırma grafiği.



Şekil 93. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin HI-T<sub>max</sub> kerojen sınıflandırma grafiği.



Şekil 94. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama diyagramında Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin dağılımı.

### **3.2.6.1.3. Organik Madde Olgunluğu.**

Karababa Formasyonuna ait Tmax değerleri 430°C-460°C alığında değişmektedir ve ortalama Tmax değerini 437 °C olarak hesaplanmıştır (Tablo 33). Bu değerler Karababa Formasyonuna ait örneklerinin petrol türüm aralığında yani olgun özellikte olduğunu göstermektedir (Jarvie ve Tobey, 1999). 0.08 – 0.50 aralığındaki PI değerini petrol türüm aralığına denk gelen bir olgunluğu göstermektedir (Jarvie ve Tobey, 1999). Karababa Formasyonuna ait örneklerin PI değerleri 0.08-0.16 aralığında değişmekte ve ortalama PI değerini 0.10'dur (Tablo 33). Bu P<sub>1</sub> değerlerine göre Karababa Formasyonuna ait örnekler petrol türüm aralığında yer almakta olup, olgun kaynak kaya karakterindedirler.

### **3.2.6.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli.**

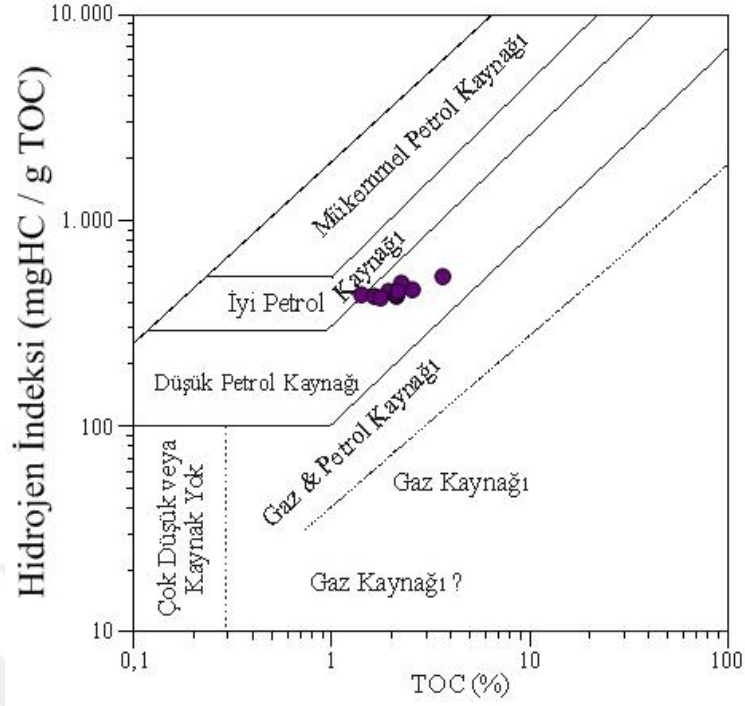
Piroliz analizi sonucunda elde edilen S<sub>1</sub> ve S<sub>2</sub> değerinin toplamını ifade eden potansiyel ürün parametresi kaynak kayanın hidrokarbon potansiyelini belirlemek için kullanılmaktadır.

Karababa Formasyonuna ait örneklerin PÜ değerleri 7.37-21.95 mg HC/g kaya aralığında değişmekte ve ortalama PÜ ise 11.82 mg HC/g kaya'dır (Tablo 33). 6 mg HC/g kaya'dan oldukça yüksek olan bu PÜ değerleri Karababa Formasyonuna ait örneklerin çok iyi bir hidrokarbon potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir (Jarvie ve Tobey, 1999).

TOK-HI diyagramında Karababa formasyonuna ait örnekler iyi ve orta petrol türüm potansiyeli alanında yer almaktadır (şekil 95).

### **3.2.6.2. Özüt (Bitüm) Analizleri.**

Karababa Formasyonuna ait dört killi kireçtaşı örneğine (YK-1/2274, YK-1/2294, YK-1/2308, and YK-1/2314) ait özütler üzerinde GC ve GC-MS analizleri gerçekteştirilmiştir



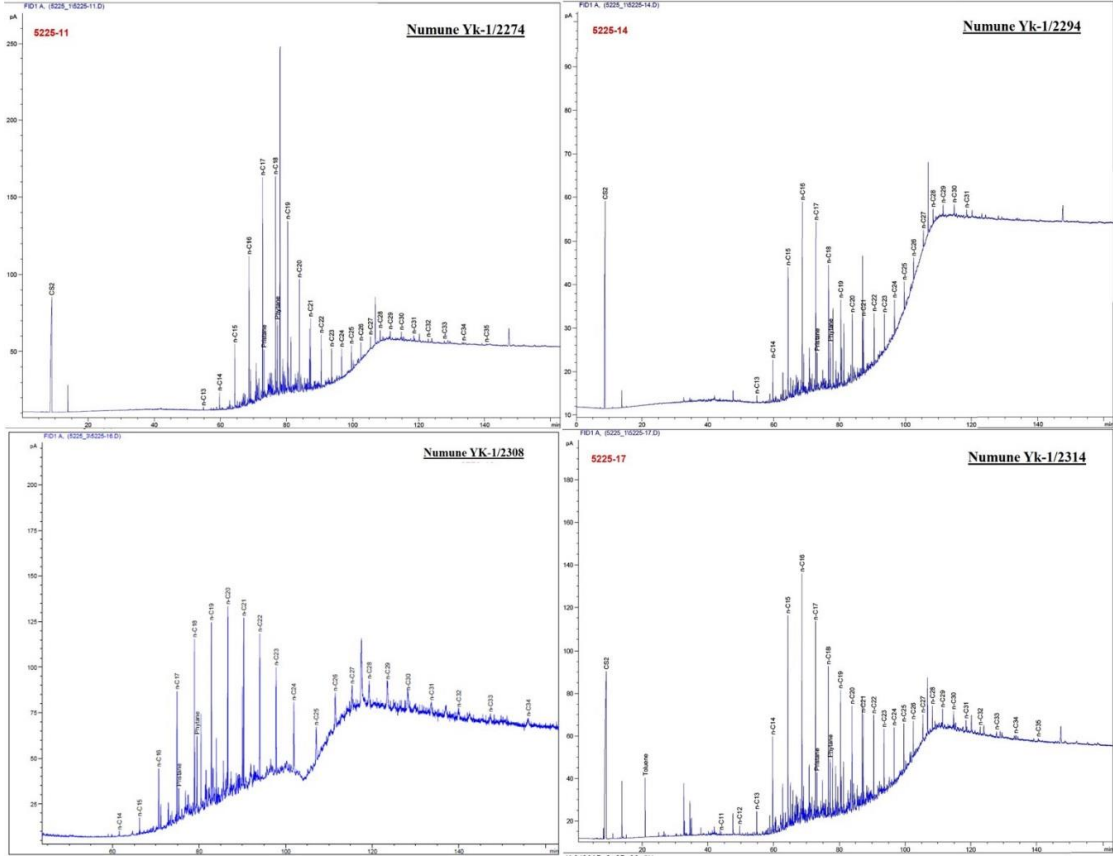
Şekil 95. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S<sub>2</sub> grafiği.

### 3.2.6.2.1. Gaz Kromatografi Analizleri (GC).

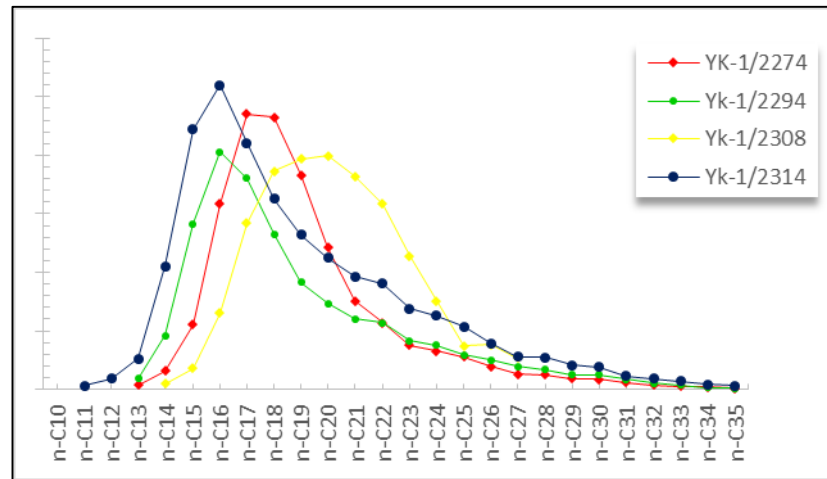
Karababa Formasyonuna ait örneklerin gaz kromatogramlarında n-alkanlar C<sub>11</sub> to C<sub>35</sub> aralığında kaydedilmiştir. Genel olarak düşük-orta karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu unimodal bir dağılım gözlenmektedir (Şekil 96, 97).

Genel olarak Karababa Formasyonuna ait örneklerin gaz kromatogramlarında C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub> aralığındaki n-alkanların yüksek konsantrasyonlarda olduğu ve C<sub>35</sub>'e doğru pik yüksekliğinin devamlı olarak azaldığı bir dağılım söz konusudur (Şekil 96, 97). Beaumont and Foster (2000)'e göre böyle bir n-alkan dağılımı Tip I ya da Tip II kerojen için karakteristiktir ve bu kerojen tipleri petrol türetebilir bir kaynak kayaya işaret etmektedir.





Şekil 96. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinden (YK-1/2274, YK-1/2294, YK-1/2308, and YK-1/2314) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları.



Şekil 97. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen *n*-alkanların yüzde dağılım grafiği.

Karababa Formasyonuna ait örneklerin gaz kromatogramlarında fitan, pristana göre yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiştir (Şekil 93). Pr/Ph oranları oldukça düşük olup 0.58-0.84 aralığında değişmektedir (Tablo 34). Pr ve Ph komşu n-alkanlara göre (n-C<sub>17</sub> ve n-C<sub>18</sub>) düşük bolluklarda kaydedilmiş ve Pr/nC<sub>17</sub>, Ph/nC<sub>18</sub> oranları oldukça düşük hesaplanmıştır (sırasıyla 0.22-0.32 ve 0.33-0.42). Düşük Pr/Ph oranları Karababa Formasyonuna ait killi kireçtaşlarının anoksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. 0.5'den daha düşük Pr/nC<sub>17</sub> denizel bir çökel ortamını gösterirken 0.3'e eşit ya da daha yüksek Pr/n-C<sub>18</sub> oranı karbonat kaynak kayaya işaret etmektedir (Peters ve diğ., 2005).

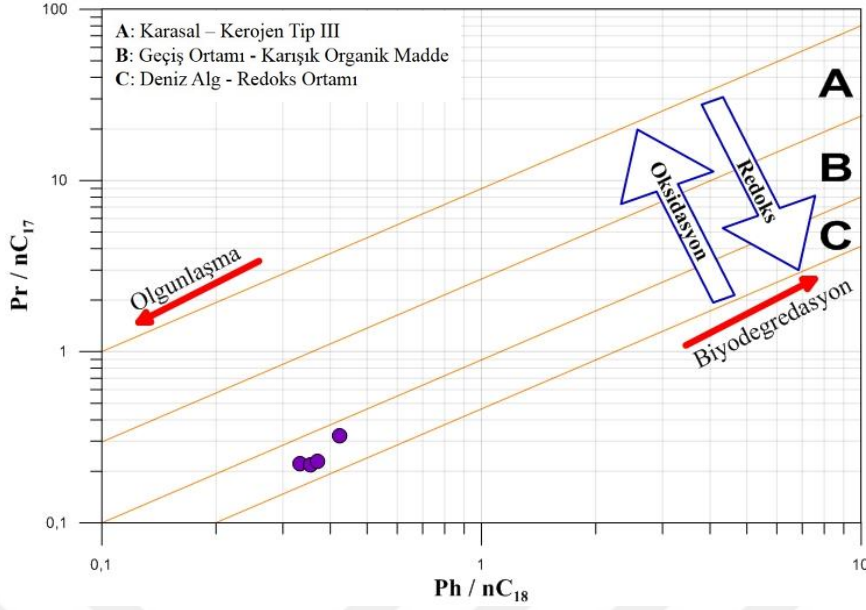
Killi kireçtaşları için TAR değeri çok düşük hesaplanmış olup 0.06-0.11 aralığında değişmektedir ve bu düşük TAR değerleri Karababa Formasyonuna ait killi kireçtaşlarının baskın olarak sucül (denizel) organik madde içerdiğini göstermektedir.

Son olarak, Karababa Formasyonu için CPI ortalaması parametre 1.31'dir (Tablo 34). Bu parametre, çökeltme ortamı türlerini tanımak için aşağıdaki bölümlerde listelenen diğer parametrelerle birlikte kullanılır. Peters ve diğ. (2005), CPI'nin değerinin hidrokarbonun Shales Source Rock'tan geldiğini belirtmiştir.

Tablo 34. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.

<i>Numune</i>	<i>Pr/Ph</i>	<i>Pr/n-C<sub>17</sub></i>	<i>Ph/n-C<sub>18</sub></i>	<i>Pr/(Pr+Ph)</i>	<i>TAR</i>	<i>CPI</i>
YK-1/2274	0,67	0,22	0,33	0,40	0,06	1,41
YK-1/2294	0,84	0,22	0,35	0,46	0,10	1,35
YK-1/2308	0,58	0,32	0,42	0,37	0,08	1,11
YK-1/2314	0,80	0,23	0,37	0,44	0,11	1,37
<b><i>Ortalama</i></b>	<b>0,72</b>	<b>0,25</b>	<b>0,37</b>	<b>0,42</b>	<b>0,08</b>	<b>1,31</b>

Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örnekleri “denizel alg/indirgen ortam (C)” alanında gözlenmiştir (Şekil 98). Buna göre kireçtaşı örnekleri indirgen bir ortamda çökelmiş ve baskın olarak denizel organik madde içermektedirler. Ayrıca diyagramda örneklerin olgun özellik taşıdığı gözlenmektedir.

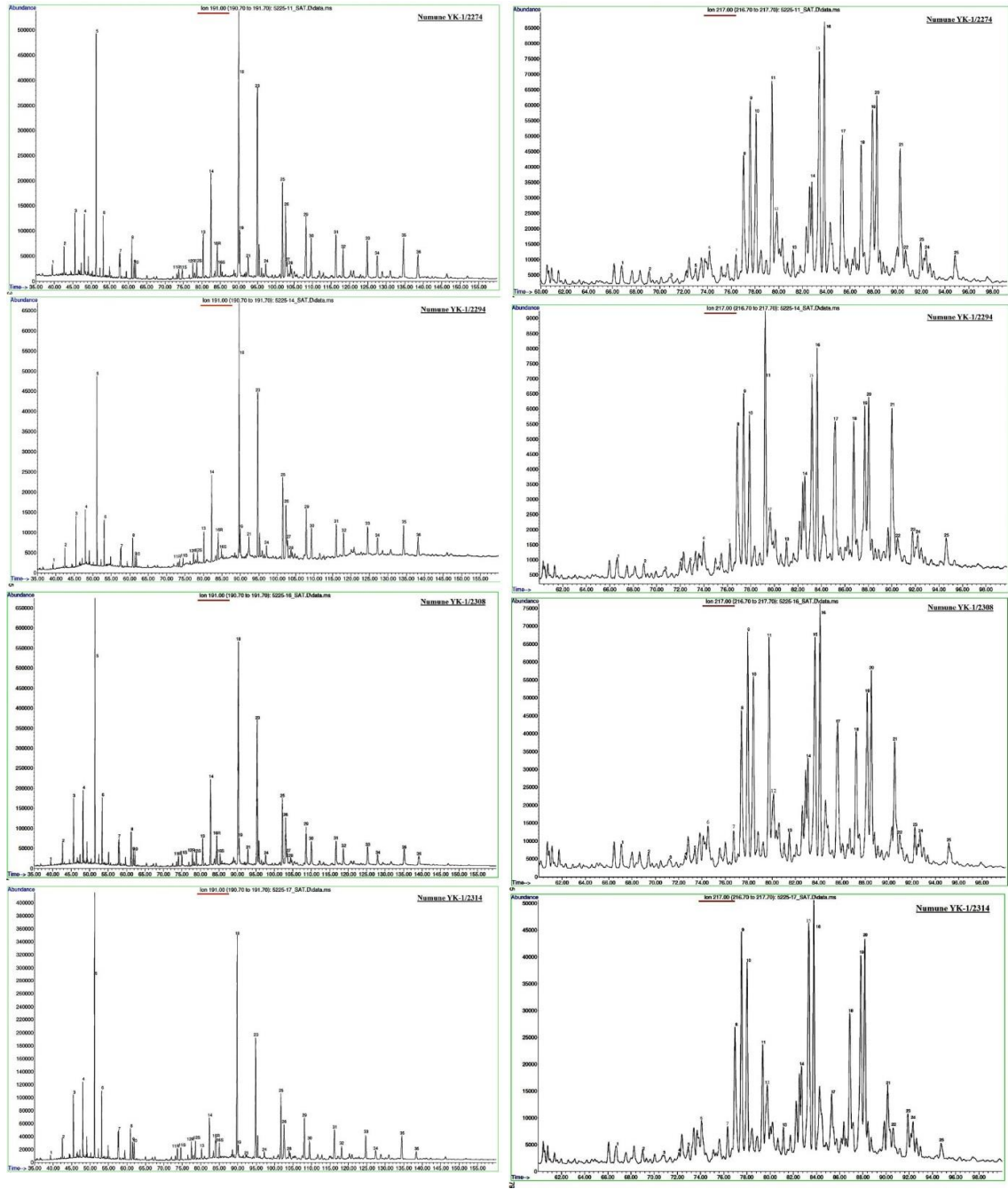


Şekil 98. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin  $Pr/nC_{17}$  -  $Ph/nC_{18}$  diyagramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015).

### 3.2.6.2.2. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.

#### 3.2.6.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı.

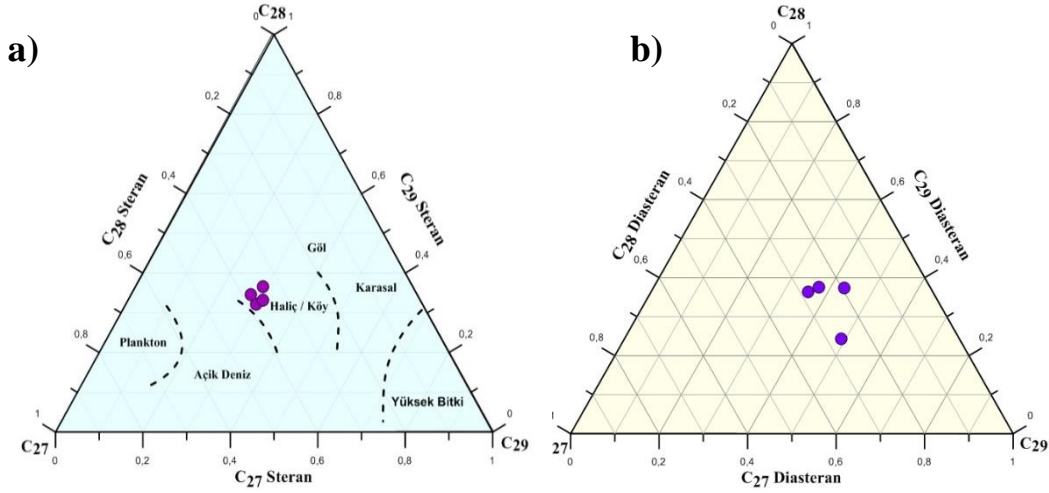
$m/z$  217 kütle kromatogramında  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran bollukları yakın olup,  $C_{27}$  diğer steranlara göre daha baskındır. Diasteranlar çok düşük bollukta kaydedilmiş olup, iso-steranlar en baskın steranlardır (Şekil 99, Tablo 35).  $C_{27}$  steranın diğer steranlara göre baskın olması, denizel organik madde ile ilişkilendirilmiştir (Peters ve diğ., 2005). Steran üçgen diyagramında Karababa Formasyonuna ait örnekler “haliç/koy” alanında yer almaktadır (Şekil 100).



Şekil 99. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları.

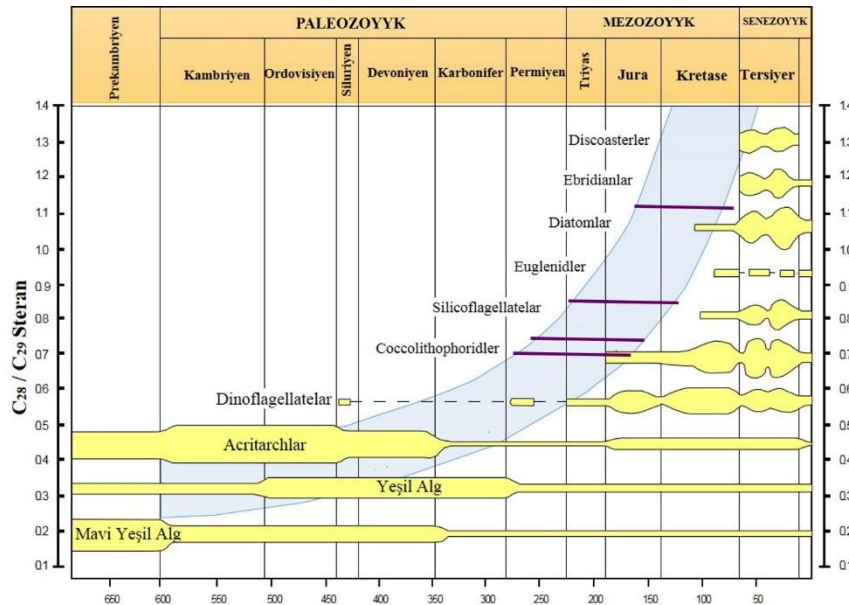
Tablo 35. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin biyomarker parametreleri.

Terpan	Karababa Formasyonu				Steroid	Karababa Formasyonu			
	YK- 1/2274	YK- 1/229 4	YK- 1/230 8	YK- 1/2314		YK- 1/227 4	YK- 1/229 4	YK- 1/230 8	YK- 1/2314
C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> Trisiklik T. (A)	0.96	1.08	1.10	0.96	C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> MA steroid (%)	30, 52, 18	28, 52, 20	35, 45, 20	33, 50, 17
C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> Trisiklik T. (B)	0.25	0.24	0.25	0.25	MA(I)/MA(I+II)	0.21	0.22	0.15	0.33
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> tt.	0.20	0.13	0.10	0.20	TA(I)/TA(I+II)	0.28	0.34	0.31	0.36
Ts/(Ts+Tm)	0.29	0.27	0.22	0.29					
Moretan/Hopan	0.07	0.07	0.07	0.05	C <sub>28</sub> -TA/(C <sub>29</sub> - MA+C <sub>28</sub> -TA)	0.29	0.31	0.30	0.43
C <sub>31</sub> R HH./C <sub>30</sub> H.	0.34	0.29	0.29	0.34	C <sub>29</sub> /(C <sub>28</sub> +C <sub>29</sub> ) MA	0.26	0.28	0.32	0.25
C <sub>23</sub> tt/(C <sub>23</sub> tt+C <sub>30</sub> H)	0.56	0.53	0.65	0.56	<b>Fenantren</b>				
C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> Trisiklik T. (C)	1.55	7.03	1.51	1.34	MPI-1	1.06	0.91	0.87	0.87
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan	1.40	1.53	1.61	1.82	MPI-2	1.07	0.89	0.89	0.88
C <sub>29</sub> Ts/(C <sub>29</sub> H+C <sub>29</sub> Ts)	0.13	0.09	0.51	0.04	MPI-3 (β/α MP)	0.90	0.90	0.95	0.91
C <sub>30</sub> */C <sub>29</sub> Ts	-	-	-	-	MPR	1.40	1.38	1.29	1.41
C <sub>30</sub> */(C <sub>30</sub> H+C <sub>30</sub> *)	-	-	-	-	Rc (If MPR<2.65)	0.61	0.76	0.87	0.67
10*Gam./ (Gam. + C <sub>30</sub> Hopan)	0.04	0.05	0.04	0.05	MPR1	0.77	0.51	0.51	0.46
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> HH	1.08	0.90	0.93	0.94	MPR9	1.22	0.86	0.73	0.77
22S/(22S+22R) (C <sub>32</sub> )	0.61	0.61	0.62	0.69	MPR2	1.07	0.70	0.66	0.66
C <sub>28</sub> /H (A)	-	-	-	-	MPR3	0.73	0.53	0.52	0.46
TNH/H (B)	0.78	0.72	0.19	0.42	1-MP/9-MP	0.63	0.59	0.70	0.61
BNH/H (C)	-	-	-	-					
BNH/TNH (D)	-	-	-	-					
<b>Steran</b>					<b>Dibenzotiyofen</b>				
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Steran (%)	34, 37, 29	38, 32, 30	38, 35, 27	36, 33, 31	MDR	1.21	0.77	1.28	0.93
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Diasteran (%)	27, 24, 49	28, 36, 36	25, 38, 37	20, 37, 43	MDR'	0.45	0.51	0.44	0.46
Diasteran/Steran	0.10	0.13	0.14	0.14	DBT / P	0.48	0.72	0.80	0,86
20S/(20S+20R) C <sub>29</sub>	0.51	0.46	0.52	0.68					
C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> Steran	0.82	0.75	1.19	0.68					
C <sub>30</sub> /(C <sub>27</sub> - C <sub>30</sub> ) Steranes (SI)	0.05	0.04	0.04	0.05					
ββ/(ββ+αα)	0.58	0.50	0.59	0.67					



Şekil 100. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C27-C28-C29 steran (a) ve C27-C28-C29 diasteran (b) üçgen diyagramları.

Kaynak kaya ya da kaynak kayadan oluşan petrolün yaşını belirlemede kullanılan C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> steran oranı Karababa Formasyonuna ait örnekler için 0.75-1.19 aralığında hesaplanmış olup bu değerler genel olarak Üst Jura-Kretase aralığına denk gelmektedir (Şekil 101, Tablo 35). C<sub>28</sub> / C<sub>29</sub> steran oranına göre belirlenen bu yaş aralığı, Karababa Formasyonu için önceki çalışmalarda fosil içeriğine göre belirlenen Üst Kretase yaşını kapsamaktadır.

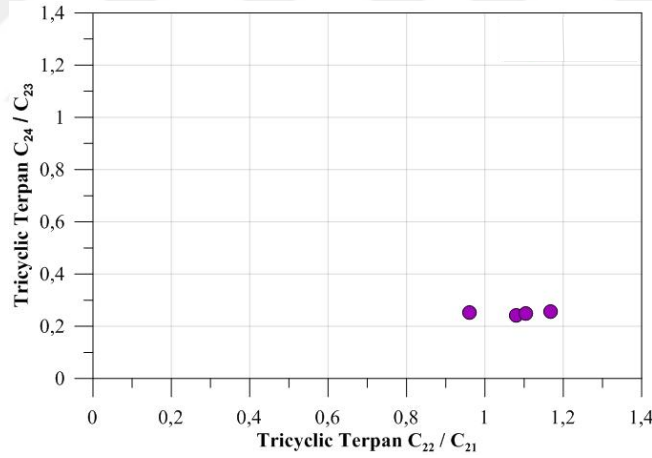


Şekil 101. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C<sub>28</sub> / C<sub>29</sub> steran yaş diyagramındaki yeri.

Karababa Formasyonuna ait diasteran/steran oranı çok düşük olup, 0.10-0.14 aralığında değişmektedir (Tablo 35). Oldukça düşük diasteran/steran oranı anoksik koşullarda çökelen kilce fakir ya da karbonat kayayı işaret etmektedir (Peters ve diğ., 2005).

m/z 191 kütle kromatogramlarında trisiklik terpanlar yüksek bollukta kaydedilmiş olup,  $C_{23} \text{ tt}/(C_{23} \text{ tt}+C_{30} \text{ H})$  oranı oldukça yüksektir.  $C_{19}$  ve  $C_{20}$  trisiklik terpanlar,  $C_{23}$  trisiklik terpana göre çok düşük bollukta kaydedilmiştir.  $T_m$ ,  $T_s$ 'ye;  $C_{26}$  trisiklik terpan,  $C_{25}$  trisiklik terpana ve  $C_{29}$  norhopan,  $C_{30}$  hopana göre daha yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiştir.  $C_{29}T_s$  düşük bollukta olup,  $C_{30}^*$  kaydedilmemiştir. Gamaseran ya kaydedilmemiştir ya da çok düşük bolluktadır.

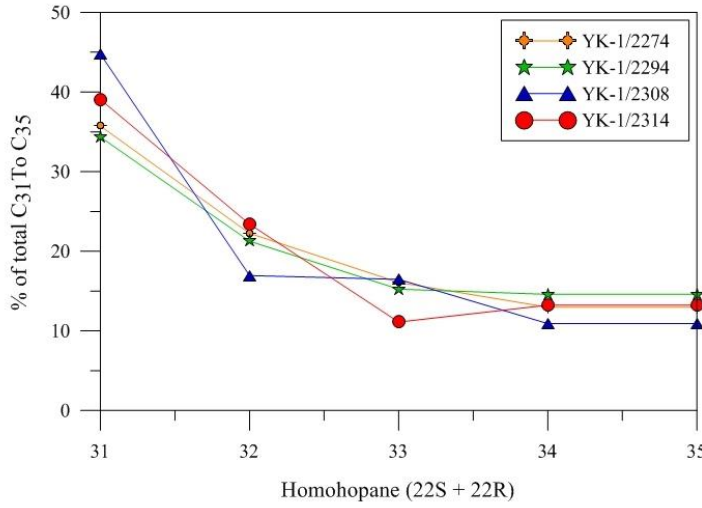
Karababa Formasyonuna ait killi kireçtaşı örnekleri oldukça yüksek  $C_{22}/C_{21}$  (0.96-1.08 aralığında değişen) and düşük  $C_{24}/C_{23}$  (0.24-0.25 aralığında değişen) trisiklik terpan oranları ile karakteristiktirler (Tablo 35, Şekil 102).  $C_{24}/C_{23}$ 'ün düşük,  $C_{22}/C_{21}$ 'ün yüksek olduğu trisiklik terpan dağılımları karbonat kaynak kayalarını ya da bu kayalardan türemiş petroleri işaret etmektedir (Peters ve diğ., 2005).



Şekil 102. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin  $C_{22}/C_{21}$  (A oranı) -  $C_{24}/C_{23}$  (B oranı) diyagramı.

Karababa Formasyonuna ait örneklerin m/z 191 kütle kromatogramlarında  $C_{29}$  norhopan,  $C_{30}$  hopana göre çok yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiş olup  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranı 1.40-1.82 aralığında hesaplanmıştır (Şekil 105, Tablo 35).  $C_{29}$  norhopanın  $C_{30}$  hopana göre baskın olması karbonat litolojisi göstermekte olup (Peters ve diğ., 2005) Karababa Formasyonuna ait örneklerin kireçtaşı litolojisini desteklemektedir. Çok düşük Pr/Ph ve Ph/n- $C_{18}$  oranları da bu yorumu güçlendirmektedir (Tablo 34).

Karababa formasyonuna ait örneklerin homohopan dağılımına bakıldığında, C<sub>31</sub> homohopanının baskın olduğu ve C<sub>32</sub>'nin de nispeten yüksek olduğu fakat C<sub>33</sub>-C<sub>35</sub> homohopanların yakın bolluklara sahip olduğu bir dağılım söz konusudur (Şekil 99, 102).

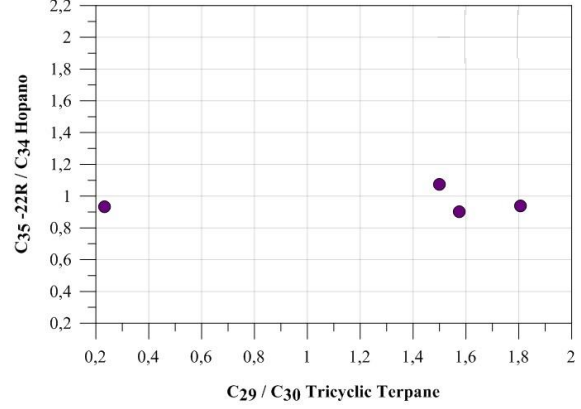
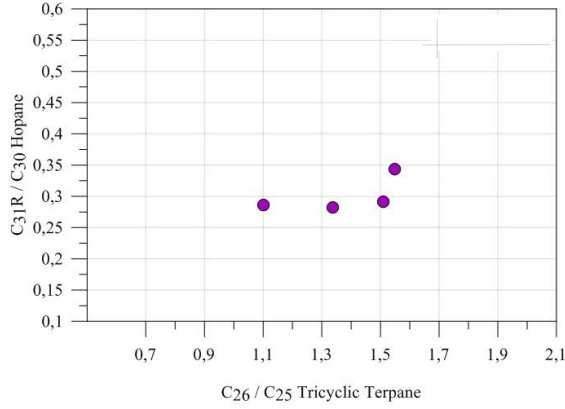


Şekil 103. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin homohopan dağılımı (C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>).

m/z 191 kütle kromatogramlarında trisiklik terpanlar yüksek bollukta kaydedilmiş olup, C<sub>23</sub> tt/(C<sub>23</sub>tt+C<sub>30</sub> H) oranı oldukça yüksektir. C<sub>19</sub> ve C<sub>20</sub> trisiklik terpanlar, C<sub>23</sub> trisiklik terpana göre çok düşük bollukta kaydedilmiştir. Tm, Ts'ye; C<sub>26</sub> trisiklik terpan, C<sub>25</sub> trisiklik terpana ve C<sub>29</sub> norhopan, C<sub>30</sub> hopana göre daha yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiştir. C<sub>29</sub>Ts düşük bollukta olup, C<sub>30</sub>\* kaydedilmemiştir. Gamaseran ya kaydedilmemiştir ya da çok düşük bolluktadır.

Karababa Formasyona ait killi kireçtaşı örnekleri oldukça yüksek C<sub>22</sub>/C<sub>21</sub> (0.96-1.08 aralığında değişen) and düşük C<sub>24</sub>/C<sub>23</sub> (0.24-0.25 aralığında değişen) trisiklik terpan oranları ile karakteristiktirler (Tablo 35, Şekil 102). C<sub>24</sub>/C<sub>23</sub>'ün düşük, C<sub>22</sub>/C<sub>21</sub>'ün yüksek olduğu trisiklik terpan dağılımları karbonat kaynak kayalarını ya da bu kayalardan türemiş petroleri işaret etmektedir (Peters ve diğ., 2005). Karababa Formasyonuna ait örneklerin m/z 191 kütle kromatogramlarında C<sub>29</sub> norhopan, C<sub>30</sub> hopana göre çok yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiş olup C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> hopan oranı 1.40-1.82 aralığında hesaplanmıştır (Şekil 105, Tablo 35). C<sub>29</sub> norhopanın C<sub>30</sub> hopana göre baskın olması karbonat litolojiiyi göstermekte olup (Peters ve diğ., 2005) Karababa Formasyonuna ait örneklerin kireçtaşı litolojisini desteklemektedir. Çok düşük Pr/Ph ve Ph/n-C18 oranları da bu yorumu güçlendirmektedir (Tablo 34).



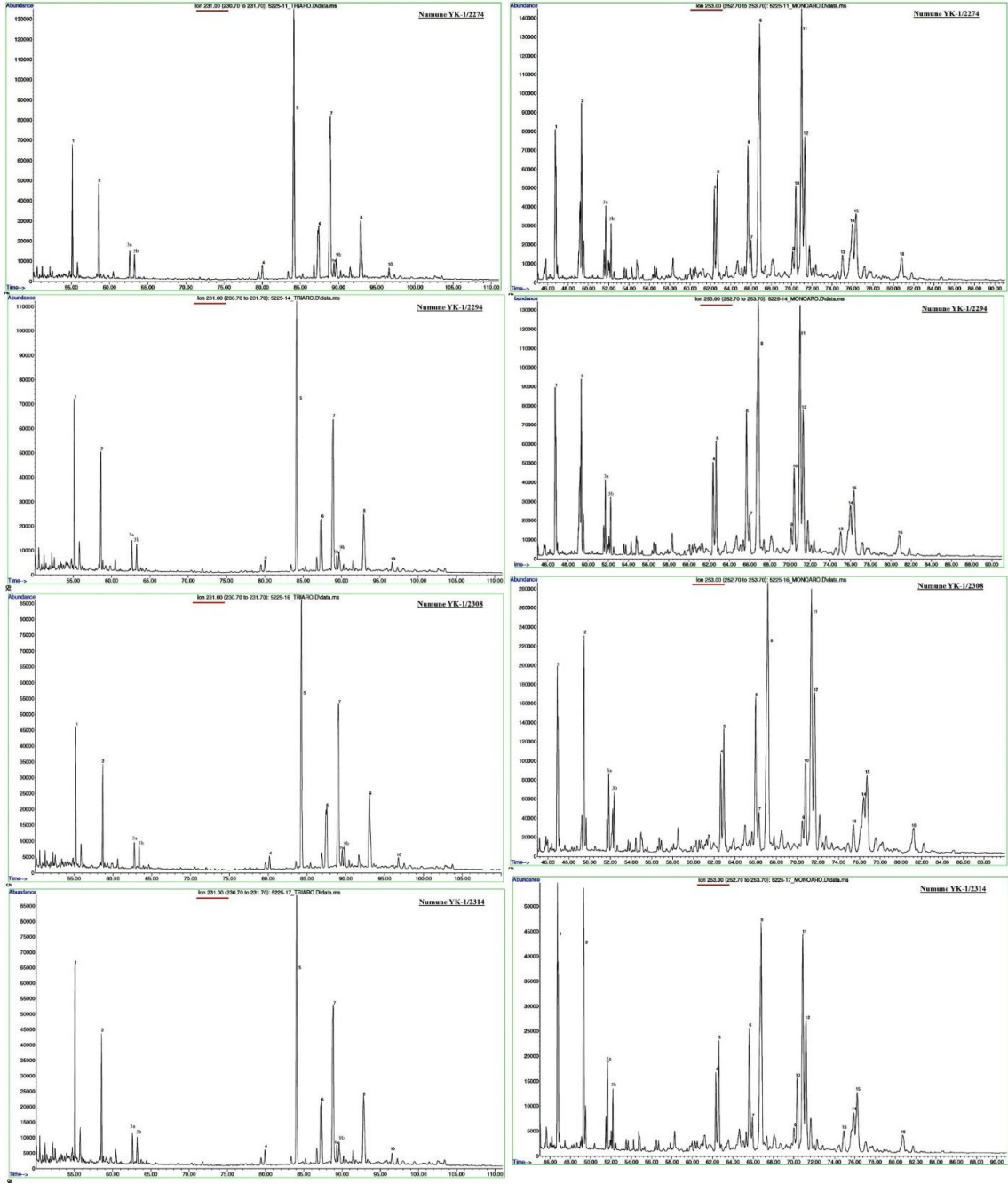


Şekil 104. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C<sub>31R</sub>/C<sub>30</sub> Hopane - C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> trisiklik terpan diyagramı (Peters ve diğ. 2005).

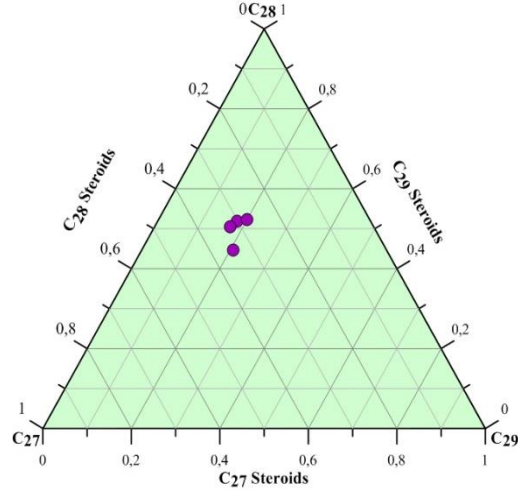
Şekil 105. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C<sub>35S</sub>/C<sub>34S</sub> hopan - C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> trisiklik terpan diyagramı.

m/z 253 kütle kromatogramlarında C<sub>28</sub> MA steroidler diğerlerine göre yüksek konsantrasyonda olup, C<sub>29</sub> MA steroid çok düşük bollukta kaydedilmiştir (Şekil 106, 106). C<sub>29</sub>/ (C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranı oldukça düşük olup 0.25-0.32 aralığında değişmektedir. Çok düşük olan bu oran Karababa Formasyonuna ait killi kireçtaşı örneklerinin baskın olarak denizel organik madde içerdiğini göstermektedir. m/z 231 kütle kromatogramlarında TA(II) olarak tanımlanan C<sub>26</sub>-C<sub>28</sub> triaromatik steroidler ve TA(I) olarak tanımlanan C<sub>20</sub> ve C<sub>21</sub> triaromatik steroidler genel olarak yüksek konsantrasyonlarda (Şekil 106).

Karababa Formasyonu'ndan 4 numune için m/z 231 iyon okumaları çok homojen bir dağılım göstermektedir (Şekil 106). İlk olarak, m/z 231'e karşılık gelen 10 bileşenin her birinin varlığı gözlemlenebilir (Tablo 21). Diyagramlarda, C<sub>20</sub> Gebe (1), C<sub>21</sub> Metil Gebe (2) ve C<sub>22</sub> Ephemers (3) bileşenlerinin bir ara bolluk gösterdiği gözlemlenebilir. C<sub>26</sub> 20S (4) ile bolluk azalır ve bu bileşenden sonra bolluk artar, C<sub>26</sub> 20R + C<sub>27</sub> 20S (5) ile önemli ölçüde daha yüksek noktasına ulaşır ve daha sonra en düşük bolluk olan C<sub>29</sub> 20R (10) 'a kadar kademeli olarak azalmaya başlar.



Şekil 106. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları.

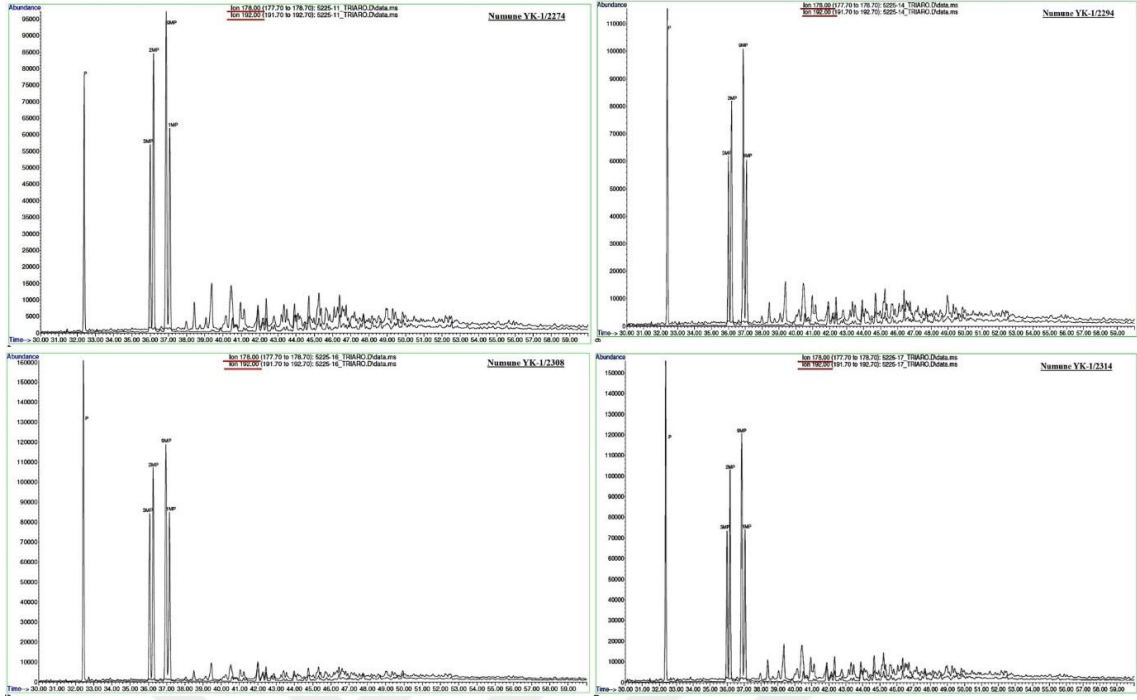


Şekil 107. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C27-C28-C29, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı.

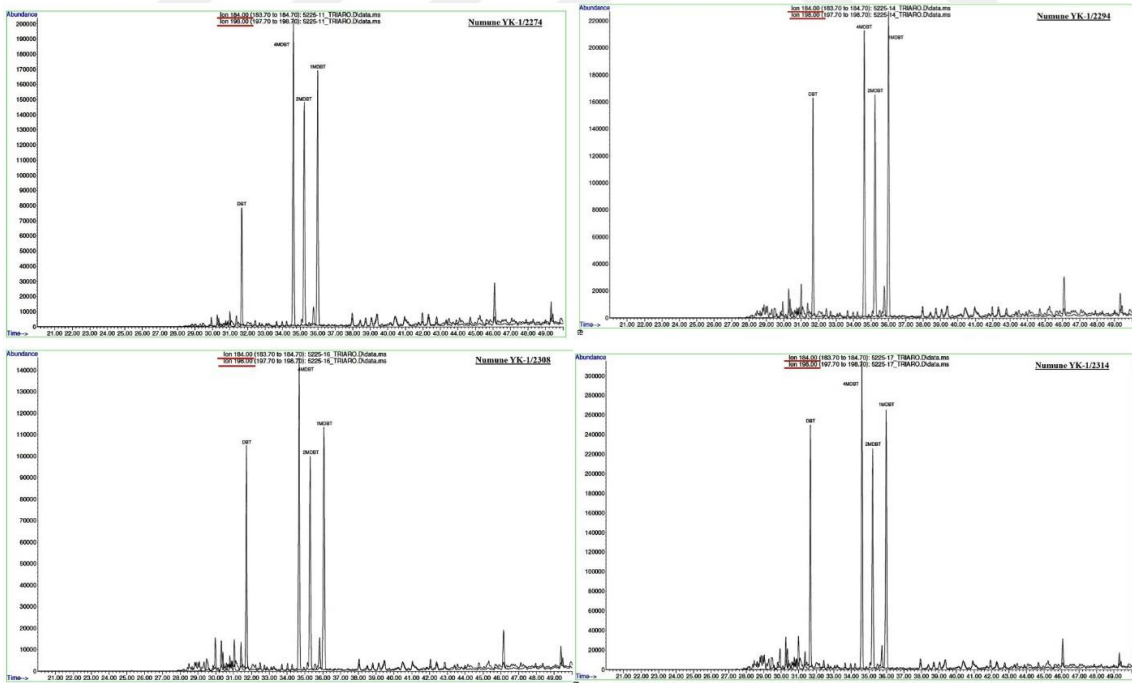
m/z 178, 192 kütle kromatogramlarında ölçülen P konsantrasyonları genel olarak, MP konsantrasyonlarına göre yüksektir. 9MP en baskın bileşeni oluştururken, 2MP de önemli oranda kaydedilmiştir. 1MP ve 3MP düşük konsantrasyonlarda ve yaklaşık aynı bollukta kaydedilmiştir (Şekil 109). 9MP ve 1MP'nin toplamı, 2MP ve 3MP'nin toplamından daha yüksek olup MPI-3 oranı 0.90-0.95 aralığında yer almaktadır (Tablo 35).

m/z 184,198 kütle kromatogramlarında genellikle DBT bollukları, MDBT'lere göre daha düşüktür. Genellikle 4-MDBT'nin baskın olduğu ve 2-MDBT'in düşük bollukta kaydedildiği bir dağılım söz konusudur (Şekil 110). MDR ve MDR' değerleri çok yüksektir (Table 3).

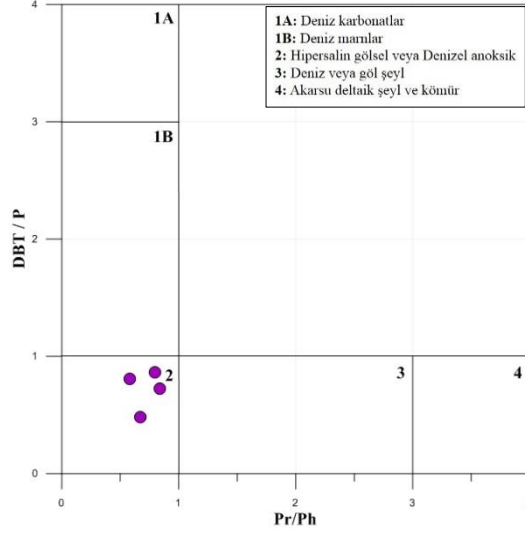
DBT/P - Pr/Ph diyagramında Çağlayan Formasyonuna ait kireçtaşı örnekleri "2" nolu bölgede "hipersalin gölsel veya denizel anoksik" ortamda yer almıştır (Şekil 129). Bu sonuç Karababa Formasyonuna ait kireçtaşlarının anoksik bir denizel çökel ortamında oluştuğunu desteklemektedir.



Şekil 108. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS).



Şekil 109. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GCMS) kütle kromatogramları.



Şekil 110. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013).

#### 3.2.6.2.2 Organik Madde Olgunluğu.

22S/ (22R+22S) homohopan oranı, olgunluk artışına paralel olarak 22R konfigürasyonu 22R ve 22S karışımını sonuçlamakta ve C-22'deki homohopan izomerizasyonu sonucunda biyolojik olarak var olan 22R konfigürasyonu 22R ve 22S karışımına dönüşmekte olup, bu özelliği 22S/ (22R+22S) homohopan oranının olgunluk belirlemede kullanılmasını sonuçlamaktadır (Peters ve Moldowan, 2005; Waples ve Machihara, 1995). Homohopan izomerizasyonu erken olgun evrede dengeye ulaşmakta olup, 22S/ (22R+22S) homohopan oranı daha yüksek olgunluk evrelerini tespit için kullanılamamaktadır. Killi kireçtaşı örneklerine ait bu oran 0.59-0.62 aralığında olup izomerizasyonun denge değerine ulaştığını ve Karababa Formasyonuna ait örneklerin en az erken olgun evrede olduklarını göstermektedir (Table 35). 20S/ (20R+20S) izomerizasyonu 0.52-0.55;  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  steran izomerizasyonu ise 0.67-0.71'de denge değerine ulaşmakta ve olgunlaşmamış-olgun aralığın tespitinde faydalı olarak kullanılmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1986). Killi kireçtaşı örneklerinin 0.46-0.68 aralığında değişen 20S/ (20R+20S) steran oranları izomerizasyonun dengeye ulaştığını; 0.50-0.67 aralığında yer alan  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  steran oranı ise izomerizasyonun henüz dengeye ulaşmadığını göstermektedir (Tablo 35). Denge değerine ulaşmış 20S/ (20R+20S) ve oldukça yüksek  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  steran oranları Karababa Formasyonuna ait killi kireçtaşlarının olgun karakterde olduğunu göstermektedir. Isısal olgunluk artışıyla birlikte moretanlar dereceli olarak hopanlara dönüşmekte ve moretane/hopane oranı olgunluk yorumlamada kullanılabilir.

(Mackenzie ve diğ., 1980; Grantham, 1986; Seifert and Moldowan, 1980; Peters ve diğ., 2005). Karababa Formasyonu için tespit edilen oldukça düşük (0.05-0.07) moretan/hopan oranları olgun özelliğe sahip olduklarını teyit etmektedir. Ts/ (Ts+Tm) oranı olgunlukla artmakta olup aynı zamanda litolojiden de etkilenmektedir. Özellikle kil içeriğinin baskın olduğu kayalarda Ts içeriği Tm'ye göre daha yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmektedir (Peters, ve diğ, 2005). Karababa Formasyonuna ait örneklerin Ts konsantrasyonları Tm'ye göre düşük bolluğa sahip olup, Ts/ (Ts+Tm) oranı oldukça düşüktür (Tablo 35). Bu durum, Karababa Formasyonuna ait örneklerde Ts ve Tm bolluğunu kontrol eden ana faktörün litoloji olduğu ortaya çıkmaktadır. The diasteran/steran oranı olgunlukla artan bir parameter olup, aynı zamanda kilce zengin kaynak kaya ve bu kayalardan türeyen petrolerde yüksek kaydedilmektedir (Peters, ve diğ, 2005). Karababa Formasyonuna ait örneklerin diasteran/steran oranları oldukça düşüktür (0.10-0.14 aralığında). Düşük diasteran/steran oranı Karababa Formasyonuna ait örneklerin karbonat litolojileri ile ilişkili olup olgunluğu yansıtmamaktadır.

2-MP ve 3MP izomerleri ( $\beta$ -isomers), 1-MP and 9- MP ( $\alpha$ -isomers) isomerlerine göre ısıl olarak daha duraylı olup,  $\beta/\alpha$  MP oranı (MPI-3) olgunluk hesaplamalarında kullanılmaktadır (Radke et al, 1982). Radke (1987) MPI-3 değerini kullanarak petroleri üç ayrı olgunluk sınıfına ayırmış, 1'den daha büyük MPI-3 değerlerinin olgun, 0.8-0.1 aralığındaki değerlerin orta olgun ve 0.8'den daha düşük değerlerin olgunlaşmamış seviyelere denk geldiğini belirtmiştir. Karababa Formasyonuna ait örneklerin MPI-3 değerleri 0.90-0.95 aralığında değişmekte olup, bu değerler orta olgun özelliği işaret etmektedir. 4-MDBT, termodinamik olarak 1-MDBT'e göre daha duraylı olduğu için, olgunluk artışına bağlı olarak 4-MDBT bolluğu 1-MDBT göre artmakta olup, bu alkyldibenzothiophene oranları olgunluk hakkında fikir vermektedir (Radke ve diğ., 1986; Radke and Willsch, 1994). MDR ve MDR' değerleri olgunlukla artmakta olup, Karababa Formasyonuna ait örnekler için kaydedilen yüksek 4MDBT konsantrasyonu ve yüksek oranlar (0.77-1.28) bu örneklerin olgun olduğunu göstermektedir.

MA(I)/MA(I+II) ve TA(I)/TA(I+II) steroid oranları olgunluk artışına bağlı olarak 0'dan 100%'e kadar artmakta ve erken olgun-geç olgun aralığını tanımlamada kullanılabilir (Seifert and Moldowan, 1978; Mackenzie ve diğ., 1981; Peters ve diğ., 2005; Beach ve diğ., 1989). Karababa Formasyonuna ait örneklerin MA(I)/MA(I+II) ve TA(I)/TA(I+II) steroid oranları sırasıyla 0.15-0.33 ve 0.28-0.36 aralığında değişmekte olup, bu yüksek oranlar killi kireçtaşı örneklerinin olgun özelliğini yansıtmaktadır.

### 3.2.7 Karaboğaz Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri

#### 3.2.7.1. Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.

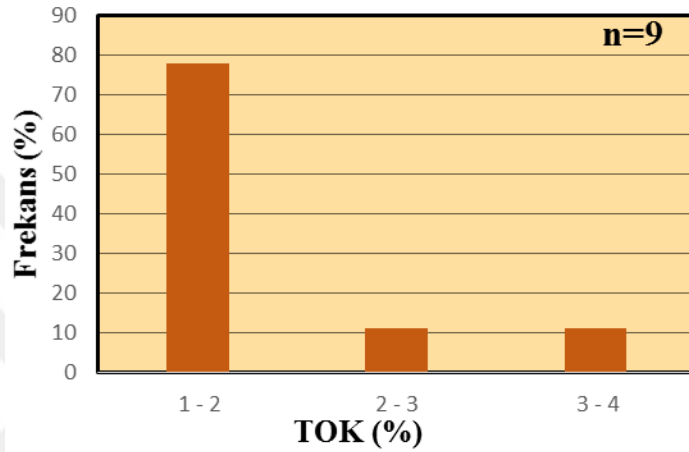
Karaboğaz Formasyonu, Adıyaman İli'nin güneydoğusunda ve Samsat'ın hemen güneybatısında yer alan Çalgan-1 kuyusundan örneklendirilmiştir. Karaboğaz Formasyonuna ait 9 kireçtaşı örneği Piroliz/TOK analizine tabii turulmuş ve analiz sonuçları Tablo 36'da verilmiştir.

Tablo 36. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.

Numune	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgH k/ g kaya)	S <sub>2</sub> (mgH k/ g kaya)	S <sub>3</sub> (mgH k/ g kaya)	Kerojen Tipi (S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> )	PÜ (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	ÜI (S <sub>1</sub> / (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> ))	T <sub>max</sub> (°C)	HI (mgH k/ g TOK)	OI (S <sub>3</sub> /T OK) mgCO <sub>2</sub> / g
Çlg-1/1280	1.79	1.83	6.49	0.66	9.8	8.32	0.22	432	363	37
Çlg-1/1290	2.34	1.58	9.04	0.80	11.3	10.62	0.15	433	386	34
Çlg-1/1298	1.79	1.34	7.78	0.54	14.4	9.12	0.15	432	435	30
Çlg-1/1308	1.39	1.10	5.81	0.64	9.1	6.91	0.16	432	418	46
Çlg-1/1314	1.37	1.04	5.58	0.60	9.3	6.62	0.16	432	407	44
Çlg-1/1322	1.51	0.91	5.80	0.52	11.2	6.71	0.14	434	384	34
Çlg-1/1328	3.36	1.60	13.87	0.65	21.3	15.47	0.10	436	413	19
Çlg-1/1340	1.39	0.70	5.63	0.66	8.5	6.33	0.11	434	405	47
Çlg-1/1348	1.32	0.78	5.46	0.59	9.3	6.24	0.13	435	414	45
<b>Ortalama</b>	<b>1.81</b>	<b>1.21</b>	<b>7.27</b>	<b>0.63</b>	<b>11.8</b>	<b>8.48</b>	<b>0.15</b>	<b>433</b>	<b>403</b>	<b>37.4</b>

### 3.2.7.1.1. Organik Madde Miktarı

Karaboğaz Formasyonuna ait TOK değerleri %1.32-%3.36 arasında değişmekte olup, ortalama TOK değeri % 1.81 olarak hesaplanmıştır (Şekil 111, Tablo 36). Bu TOK değerlerine göre Karaboğaz formasyonuna ait kireçtaşı örnekleri iyi kaynak kaya özelliğine sahiptirler. Şekil 111'de görüldüğü gibi örnekler baskın olarak %1-%2'lik TOK aralığında yer almaktadır.



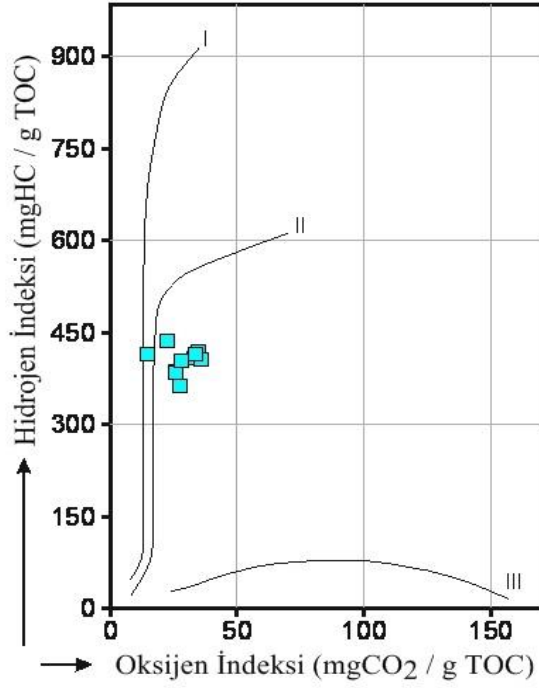
Şekil 111. Karaboğaz Formasyonu ait kireçtaşları Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı).

### 3.2.7.1.2 Organik Madde Tipi

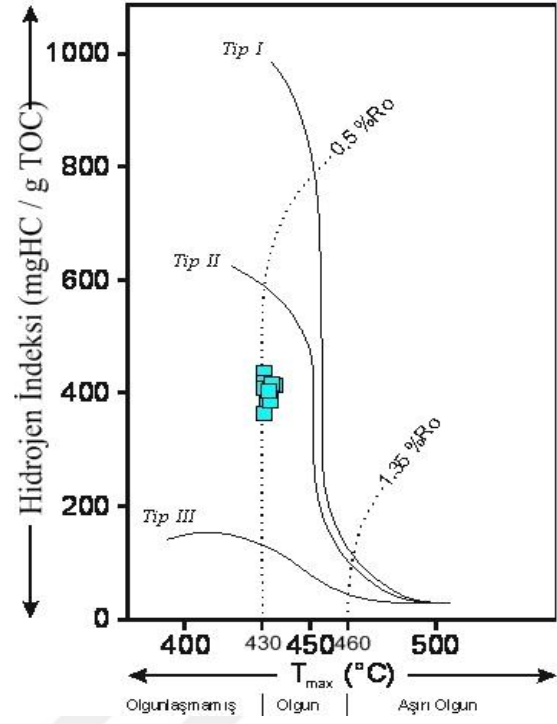
Kerojen tipini belirlemede kullanılan  $S_2/S_3$  parametresi 8.5-21.3 aralığında değişmektedir ve ortalama değer 11.8 olarak hesaplanmıştır (Tablo 36). Bu  $S_2/S_3$  değerleri Tip I/II kerojen için karakteristik olup, petrol türetebilir organik maddeyi işaret etmektedir (Jarvie and Tobey, 1999). Karaboğaz Formasyonuna ait örnekler orta-yüksek HI (363-435 mg HC/g TOK), düşük OI değerleri (19-47 mg  $CO_2/gTOK$ ) ile karakteristiktirler. (Tablo 36).

Ortalama HI değerleri 403 mgHC/gTOK olup bu değer Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin Tip II kerojen içerdiğini ve petrol türetebilir denizel organik maddeyi işaret etmektedir (Jarvie ve Tobey, 1999).  $S_2$ -TOK, HI-Tmax ve HI-OI kerojen tip diyagramlarında Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin tamamı Tip II kerojen alanında yer almıştır (Şekil 112, 112, 113).

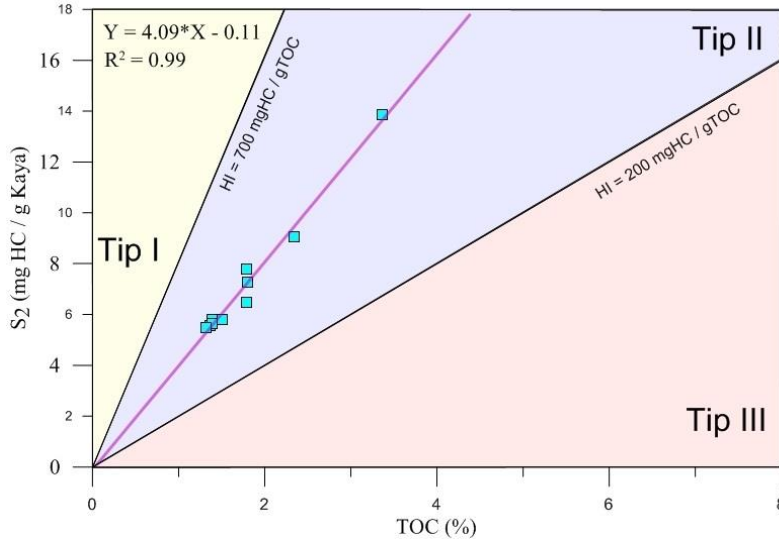




Şekil 113. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin HI-Oİ kerojen sınıflandırma grafiği.



Şekil 112. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin HI-T<sub>max</sub> kerojen sınıflandırma grafiği.



Şekil 114. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama diyagramında Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin dağılımı.

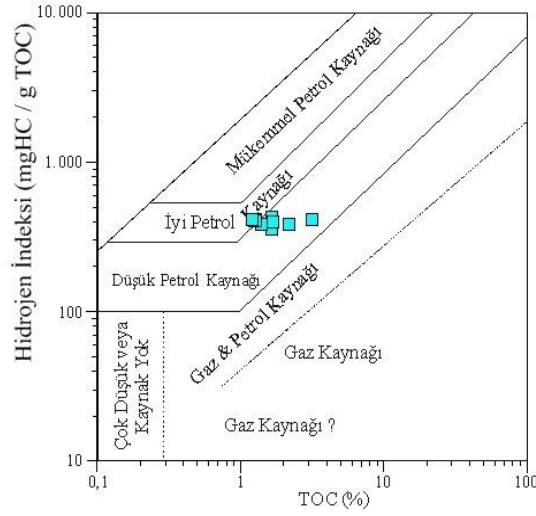
### **3.2.7.1.3. Organik Madde Olgunluğu.**

Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin Tmax değerleri 432°C-436°C aralığında ölçülmüştür (Tablo 36). (Espitalié, ve diğ, 1985)'ne göre Tip II kerojen için petrol türüm penceresi olgunluğu 425°C-450°C aralığında yer almaktadır. Dolayısıyla Karaboğaz Formasyonuna ait örnekleri petrol türüm olgunluğuna sahip olup, olgun olarak tanımlanabilirler. Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin Üretim indeksi (Üİ) değerleri 0.10-0.12 aralığında yer almakta ve ortalama Üİ değeri ise 0.15'dir. Petrol penceresi ralığı için Üİ değeri 0.08-0.50 olarak belirlenmiştir (Jarvie and Tobey, 1999). Buna göre Karaboğaz Formasyonuna ait örnekler petrol penceresi aralığında yer almakta yani olgun özellik taşımaktadırlar.

### **3.2.7.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli.**

Karaboğaz Formasyonu için Potansiyel Ürün (S1+S2) parametresi 6.24-15.47 mg HC/g kaya arasında olup ortalama değer ise 8.48 mg HC/g kaya olarak belirlenmiştir (Tablo 36). 6 mg HC/g kaya'dan daha yüksek bir potansiyel ürün değeri kaynak kayalar için çok iyi bir hidrokarbon potansiyeline denk gelmektedir (Jarvie ve Tobey, 1999). Dolayısıyla 8.48 mg HC/g kaya ortalama PÜ değeri ile Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin çok iyi bir hidrokarbon potansiyeli taşıdıkları sonucuna varılmaktadır. S2 değerine göre yapılan hidrokarbon potansiyeli sınıflamasında 5 mgHC/gkaya'dan daha yüksek bir değerin iyi kaynak kaya potansiyeli taşıdığı belirtilmiştir (Jarvie ve Tobey, 1999). Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin S2 değerleri 5.46-13.87 mg HC/g kaya aralığında olup, bu değere göre yüksek hidrokarbon potansiyeline sahiptirler. HI-TOK diyagramında örnekler iyi-düşük petrol kaynağı alanında yer almaktadırlar (Şekil 115).

Genel olarak Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin TOK içeriğine göre iyi kaynak kaya, Tip II kerojen, yüksek hidrokarbon potansiyeline sahip olmaları ve olgun özellik taşımaları, petrol türümü gerçekleştirdiklerini ortaya koymaktadır.



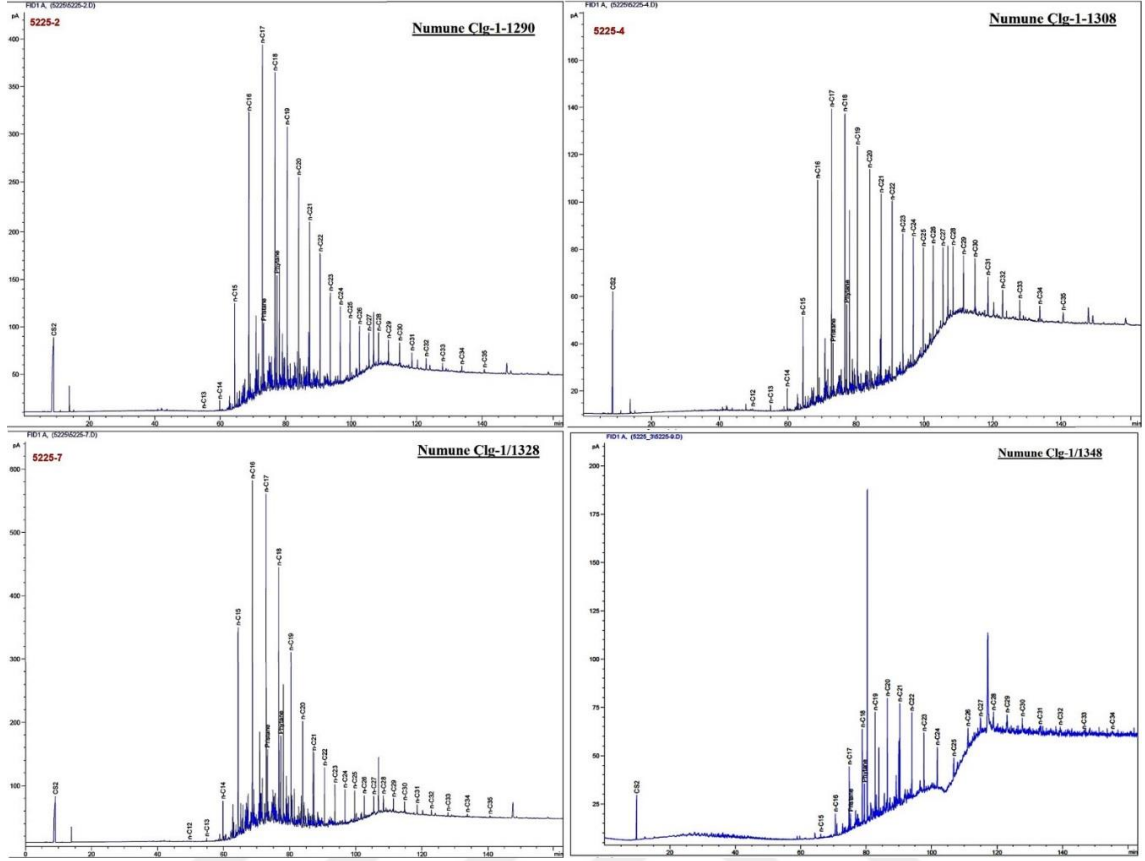
Şekil 115. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S<sub>2</sub> grafiği.

### 3.2.7.2 Özüt (Bitüm) Analizleri.

Çalgan-I kuyusuna ait dört kireçtaşı örneğinin (Çlg-1/1290, Çlg-1/1308, Çlg-1/1328, ve Çlg-1/1348) tüm özüt GC ve GC-MS (doğru-aromatik biyomarker) analizleri yapılmıştır.

#### 3.2.7.2.1. Gaz Kromatografi Analizleri (GC).

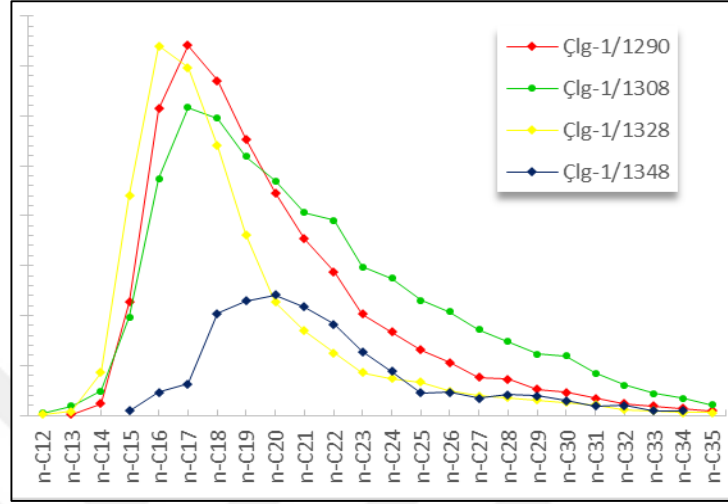
Genel olarak Karaboğaz formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarında n-alkanlar C<sub>12</sub>-C<sub>35</sub>, C<sub>13</sub>-C<sub>35</sub> ve C<sub>14</sub>-C<sub>35</sub> aralığında kaydedilmiştir (Şekil 116, 116). Çlg-1/1290, Çlg-1/1308 ve Çlg-1/1328 çok benzer bir n-alkan dağılımına sahip olup düşük-orta karbon numaralarının baskın olarak kaydedildiği (maksim pikleri C<sub>16</sub> ve C<sub>17</sub>'nin oluşturduğu) sola çarpık unimodal bir dağılım göstermektedir ve C<sub>35</sub>' doğru bolluk oranı gittikçe azalmaktadır (Şekil 116,116). Çlg-1/1348 nolu örneğin gaz kromatogramında ise n-alkanlar daha düşük konsantrasyonlarda kaydedilmiştir. Bu örnekte maksimum piki C<sub>20</sub>'nin oluşturduğu ve C<sub>18</sub>-C<sub>23</sub> aralığındaki n-alkanların baskın olduğu unimodal bir dağılım söz konusudur (Şekil x, 116). Karaboğaz Formasyonuna ait n-alkan dağılımları daha çok sucul organik maddenin baskın olduğunu göstermektedir.



Şekil 116. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinden (Çlg-1/1290, Çlg-1/1308 ve Çlg-1/1328) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları.

Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin tamamında fitan (Ph), pristana (Pr) göre yüksek bolluklara sahiptir (Şekil 116). Buna bağlı olarak Pr/Ph oranları 1'den daha düşük değere sahip olup, 0.42-0.83 arasında değişmektedir. 1'den oldukça düşük Pr/Ph oranları Karaboğaz formasyonuna ait kayaçların anoksik bir çökel ortamında biriktiğini ortaya koymaktadır (Peters ve diğ, 2005). Gaz kromatogramlarında Pr ve Ph, komşu n-alkanlara göre çok düşük konsantrasyonlara sahiptirler (Şekil 116). Pr/nC<sub>17</sub> ve Ph/nC<sub>18</sub> oranları sırasıyla 0.19-0.55 ve 0.32-0.40 aralığında belirlenmiştir (Tablo 37). 0.5'den daha düşük bir Pr/nC<sub>17</sub> oranı denizel bir ortama denk gelirken, 0.3'e eşit ya da daha yüksek bir Ph/nC<sub>18</sub> oranı karbonat kaynak kayayı işaret etmektedir (Peters ve diğ, 2005). Buna göre Karaboğaz Formasyonuna ait örnekler denizel bir çökelme ortamına sahip karbonat kayçlarıdır denebilir ve bu yorum jeolojik olarak elde edilmiş denizel çökel ortamı ve kireçtaşı litojisi ile uyumluluk göstermektedir.

Ayrıca Pr/nC<sub>17</sub> ve Ph/nC<sub>18</sub> oranları olgunluk hakkında da fikir vermekte olup, olgunluk arttıkça bu oranlar da azalmaktadır (Peters ve diğ., 2005). Karaboğa Formasyonuna ait örneklerin düşük Pr/nC<sub>17</sub> ve Ph/nC<sub>18</sub> oranları olgun özelliğini desteklemektedir.



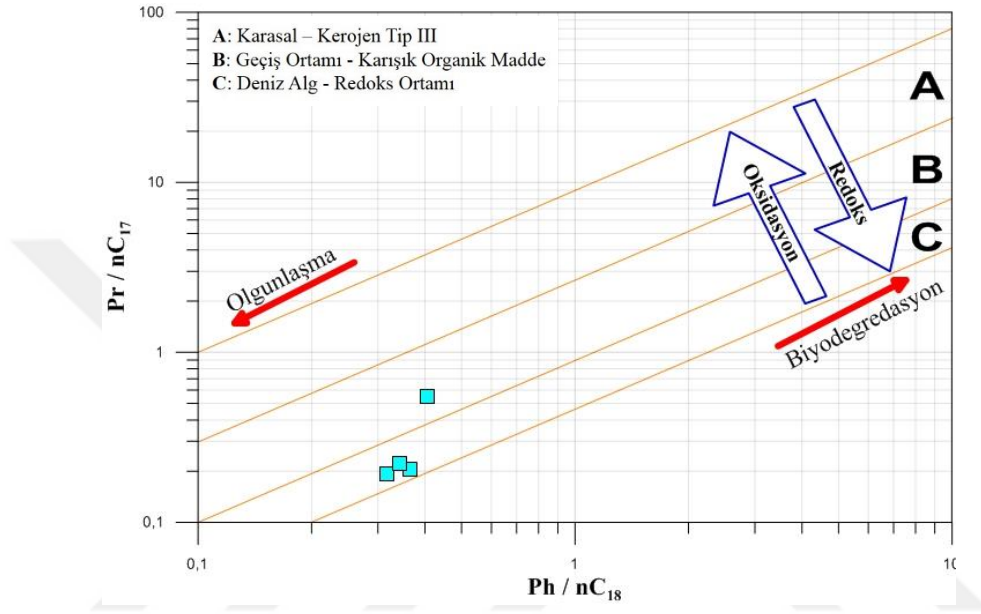
Şekil 117. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen *n*-alkanların yüzde dağılım grafiği.

Örneklere ait TAR oranları 0.06-0.30 aralığında olup ortalama TAR değeri 0.19 olarak hesaplanmıştır. 1'den daha düşük bir TAR değeri sulcul organik maddenin baskınlığını göstermekte olup (Peters ve diğ., 2005). Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin çok düşük TAR değerleri sulcul organik madde içerdiklerini göstermektedir.

Tablo 37. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.

<i>Numune</i>	<i>Pr/Ph</i>	<i>Pr/n-C<sub>17</sub></i>	<i>Ph/n-C<sub>18</sub></i>	<i>Pr/(Pr+Ph)</i>	<b>TAR</b>	<b>CPI</b>
Çlg-1 /1290	0.62	0.21	0.37	0.38	0.11	1.34
Çlg-1 /1308	0.63	0.19	0.32	0.39	0.29	1.38
Çlg-1 /1328	0.42	0.55	0.40	0.30	0.30	1.50
Çlg-1 /1348	0.83	0.22	0.34	0.45	0.06	1.14
<b>Ortalama</b>	<b>0.63</b>	<b>0.29</b>	<b>0.36</b>	<b>0.38</b>	<b>0.19</b>	<b>1.34</b>

Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örnekleri baskın olarak “denizel alg/indirgen ortam” ve bir örnek “geçiş ortamı/karışık organik madde” alanında gözlenmiştir (Şekil 118). Buna göre kireçtaşı örnekleri genel olarak indirgen bir ortamda çökelmiş ve baskın olarak denizel organik madde içermektedirler. Ayrıca diyagramda örneklerin olgun özellik taşıdığı gözlenmektedir.



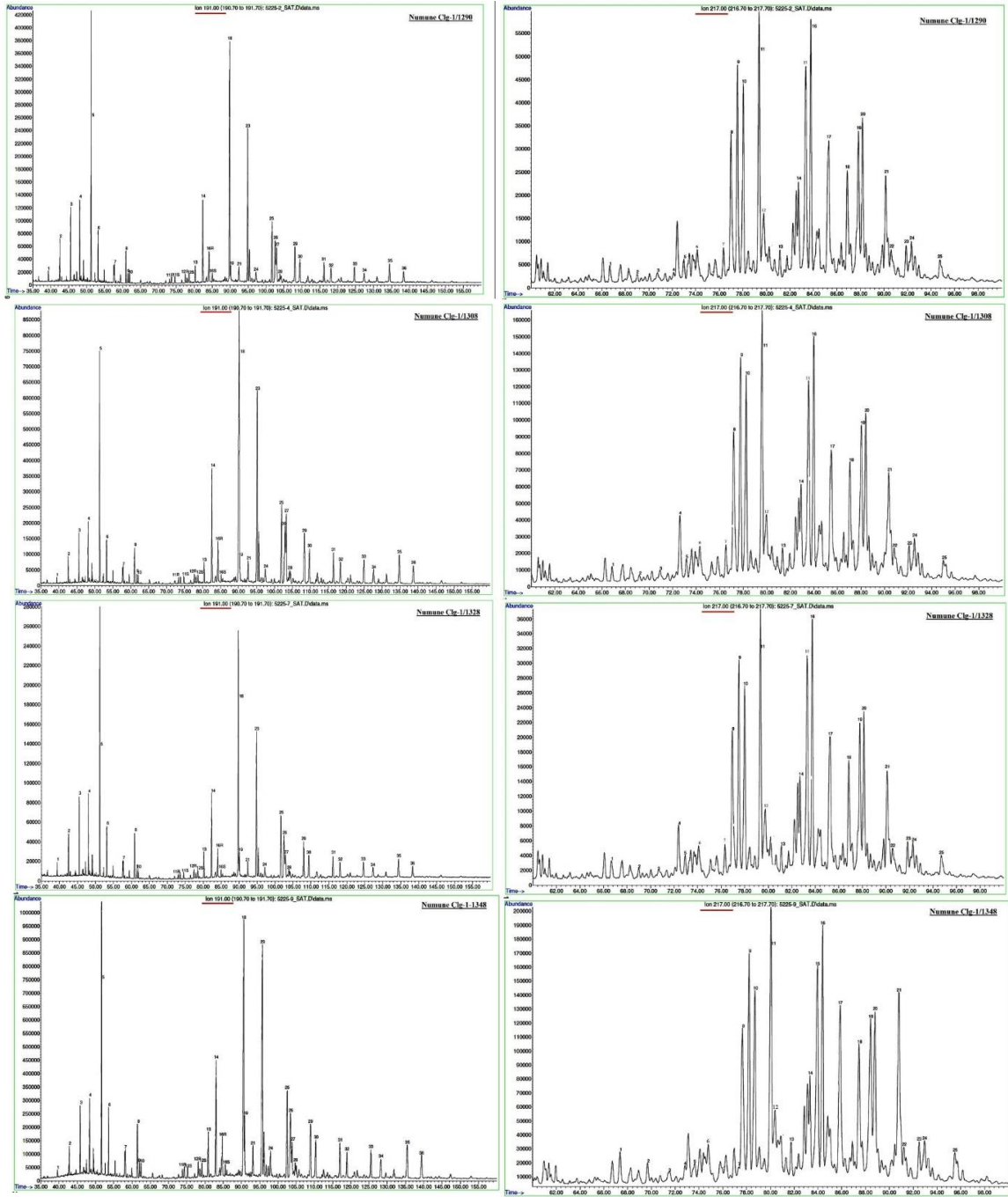
Şekil 118. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diyagramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015).

### 3.2.7.2.2 Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.

Karaboğaz Formasyonuna ait 4 kireçtaşı örneğinin doygun ve aromatik biyomarker dağılımlarından elde edilen parametreler Tablo 38'de verilmiştir.

#### 3.2.7.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı.

Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 217 kütle kromatogramlarında C<sub>27</sub> steranlar baskın olup, C<sub>29</sub> steranlar en düşük konsantrasyona sahiptirler. Böyle bir steran dağılımı Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşlarının baskın olarak denizel organik madde içerdiğini göstermektedir (Peters ve diğ, 2005).



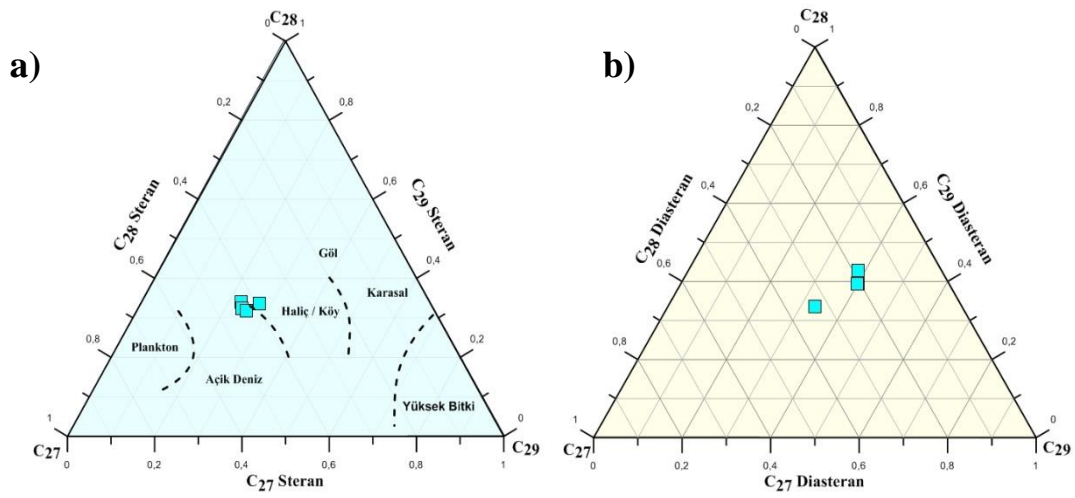
Şekil 119. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları.

Tablo 38. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin biyomarker parametreleri.

Terpan	Karaboğaz Formasyonu				Steroid	Karaboğaz Formasyonu			
	Clg-1 /1290	Clg-1 /1308	Clg-1 /1328	Clg-1 /1348		Clg-1 /1290	Clg-1 /1308	Clg-1 /1328	Clg-1 /1348
C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> Trisiklik T. (A)	1.09	1.21	1.05	1.08	C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> MA steroid (%)	35, 48, 16	40, 42, 18	34, 50, 16	38, 43, 19
C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> Trisiklik T. (B)	0.19	0.18	0.19	0.25	MA(I)/MA(I+II)	0.45	0.40	0.47	0.21
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> tt. Ts/(Ts+Tm)	0.20 0.17	0.10 0.16	0.20 0.24	0.13 0.28	TA(I)/TA(I+II)	0.63	0.56	0.72	0.46
Moretan/Hopan	0.06	0.06	0.06	0.11	C <sub>28</sub> -TA/(C <sub>29</sub> -MA+C <sub>28</sub> -TA)	0.34	0.32	0.31	0.31
C <sub>31</sub> R HH./C <sub>30</sub> H.	0.20	0.22	0.24	0.24	C <sub>29</sub> /(C <sub>28</sub> +C <sub>29</sub> ) MA	0.25	0.30	0.25	0.31
C <sub>23</sub> tt/(C <sub>23</sub> tt+C <sub>30</sub> H)	0.64	0.55	0.65	0.54	<b>Fenantren</b>				
C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> Trisiklik T. (C)	1.49	1.45	1.55	1.43	MPI-1	0.93	0.93	0.96	0.88
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan	2.34	1.37	1.67	1.06	MPI-2	0.87	0.87	0.86	1.26
C <sub>29</sub> Ts/(C <sub>29</sub> H+C <sub>29</sub> Ts)	0.04	0.06	0.08	0.16	MPI-3 (β/α MP)	0.87	0.93	0.84	1.78
C <sub>30</sub> */C <sub>29</sub> Ts	-	-	-	-	MPR	1.40	1.50	1.40	1.21
C <sub>30</sub> */(C <sub>30</sub> H+C <sub>30</sub> *)	-	-	-	-	Rc (If MPR<2.65)	0.96	0.96	0.97	0.93
10*Gam./ (Gam. + C <sub>30</sub> Hopan)	0.14	0.21	0.09	0.10	MPR1	0.50	0.43	0.53	0.60
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> HH	1.27	1.21	1.22	1.25	MPR9	0.92	0.81	1.03	0.12
22S/(22S+22R)(C <sub>32</sub> )	0.61	0.19	0.62	0.59	MPR2	0.70	0.73	0.65	0.72
C <sub>28</sub> /H (A)	-	-	-	-	MPR3	0.53	0.51	0.57	0.56
TNH/H (B)	0.64	0.71	0.77	0.69	1-MP/9-MP	0.54	0.54	0.51	4.85
BNH/H (C)	-	-	-	-					
BNH/TNH (D)	-	-	-	-					
<b>Steran</b>					<b>Dibenzotiyofen</b>				
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Steran (%)	43, 34, 23	44, 32, 24	43, 32, 25	39, 34, 27	MDR	1.24	1.07	1.18	1.49
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Diasteran (%)	21, 39, 40	19, 43, 38	21, 39, 40	33, 34, 33	MDR'	0.76	0.60	0.54	0.60
Diasteran/Steran	0.44	0.34	0.40	0.46	DBT / P	0.87	0.78	0.93	0.41
20S/(20S+20R) C <sub>29</sub>	0.55	0.57	0.53	0.40					
C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> Steran	0.95	0.70	0.93	1.19					
C <sub>30</sub> /(C <sub>27</sub> - C <sub>30</sub> ) Steran (SI)	0.04	0.04	0.05	0.04					
ββ/(ββ+αα)	0.62	0.61	0.61	0.48					

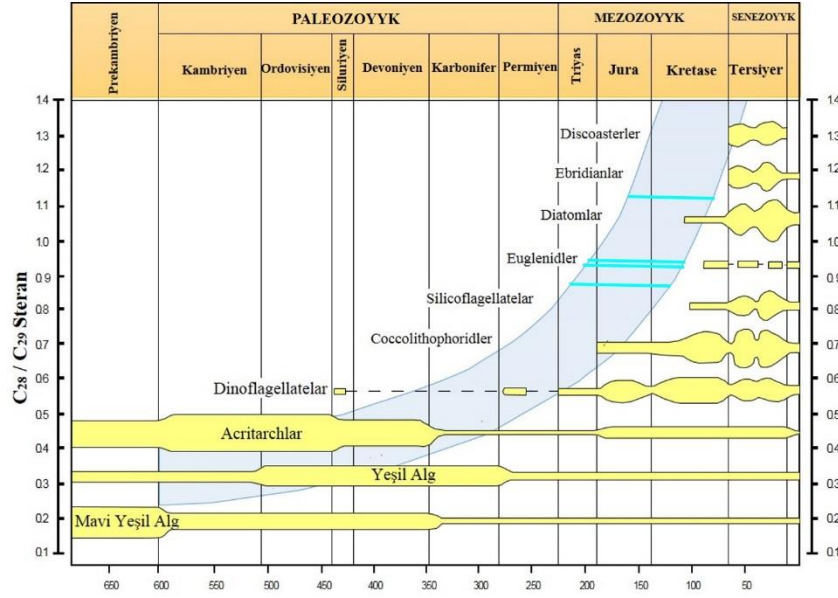


$C_{27}$ ,  $C_{28}$ , ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında örnekler genel olarak "açık deniz" alanında yer almışlardır (Şekil 120) Diasteranlar çok düşük konsantrasyona sahip olup,  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ , ve  $C_{29}$  Diasteranlar en yüksek konsantrasyona sahiptir (Şekil 119, 120). Diasteranlar, kilce zengin kayalarda ve bu kayalardan türeyen petrolerde yüksek bollukta olup, karboğaz Formasyonuna ait örneklerdeki düşük konsantrasyonları örneklerin karbonat litolojisi ile ilişkilidir. İso-steranların baskın olarak bulunması Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin olgunluk seviyesinin yüksek olması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 120. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  steran (a) ve  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  diasteran (b) üçgen diyagramları.

Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin  $C_{28}/C_{29}$  sterane oranları 0.70-1.19 aralığında hesaplanmış olup bu değerlere göre birimin yaşının Kretase-Alt Tersiyer olabileceği belirlenmiştir (Tablo 38, Şekil 121).  $C_{28}/C_{29}$  oranı ile belirlenen bu yaş aralığı Karaboğaz Formasyonu için önceki çalışmalarda, fosil içeriği ile ortaya konulan Üst Kretase yaşı ile uyumludur.

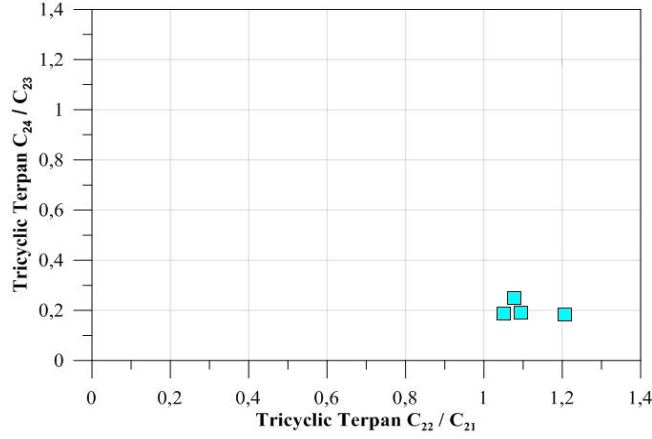


Şekil 121. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin  $C_{28} / C_{29}$  steran yaş diyagramındaki yeri.

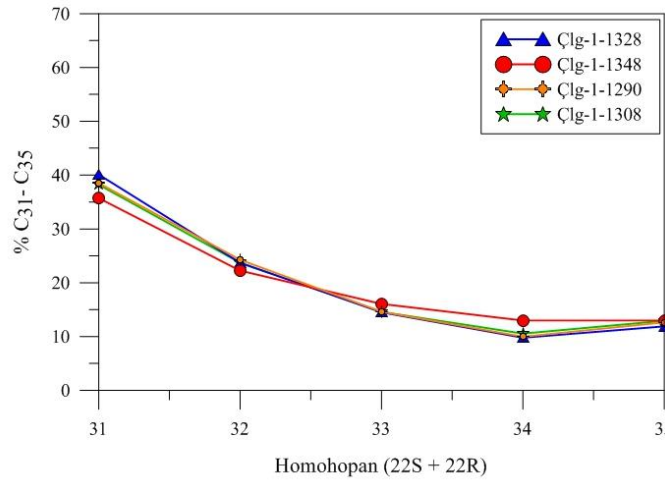
m/z 191 kütle kromatogramlarında trisiklik terpanlar düşük konsantrasyonlarda kaydedilmiştir.  $C_{23} tt / (C_{23} tt + C_{30} H)$  oranı yüksektir (Tablo 38).  $T_m$ ,  $T_s$ 'ye;  $C_{26}$ ,  $C_{25}$ 'e ve  $C_{29}$  norhopan,  $C_{30}$  hopana göre baskın olarak kaydedilmiştir (Şekil 119). Moretan/hopan oranı çok düşüktür (Tablo 38).  $C_{29}T_s$  çok düşük konsantrasyonlarda kaydedilmiş olup  $C_{30}^*$  kaydedilmemiştir. Gameseran çok düşük bolluklarda kaydedilmiştir.  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranı oldukça yüksek hesaplanmıştır (Tablo 38).

Karaboğaz Formasyonuna ait örnekler yüksek  $C_{22}/C_{21}$  (1.21-1.05 aralığında) ve düşük  $C_{24}/C_{23}$  (.18-0.25 aralığında) trisiklik terpan oranları ile karakteristiktirler (Tablo 38, Şekil 122). Böyle bir trisiklik terpan dağılımı karbonat kayçalrı için belirleyici olup, Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin kireçtaşı litolojileri ile uyumludur.

Örneklerin homohopan dağılımları benzer olup,  $C_{31}$  homohopanın baskın olduğu ve  $C_{34}$ 'e kadar azaldığı, fakat  $C_{35}$ 'de tekrar bolluğun arttığı bir dağılım söz konusudur (Şekil 119, 122).  $C_{35}$  homohopanın yüksek konsantrasyonları anoksik ortamda çökelen karbonat litolojisi ile ilişkilendirilmiştir (Seifert ve diğ., 1984). Karaboğaz Formasyonu için hesaplanan önemli oranda yüksek  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranı (1.21-1.27 aralığında değişen), bu birim için anoksik çökel ortamını ve karbonat litolojisiyi işaret etmektedir.



Şekil 122. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin  $C_{22}/C_{21}$  (A oranı) -  $C_{24}/C_{23}$  (B oranı) diyagramı.

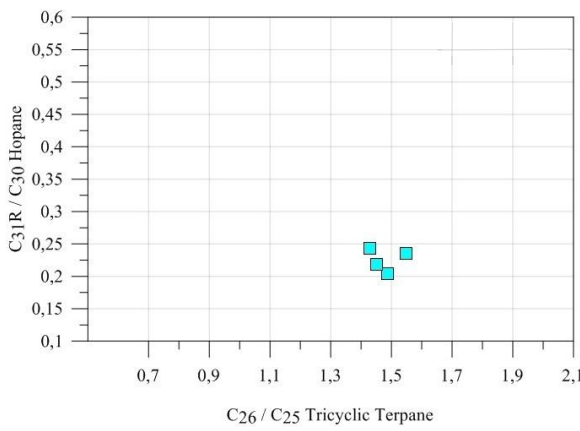


Şekil 123. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin homohopan dağılımı ( $C_{31}-C_{35}$ ).

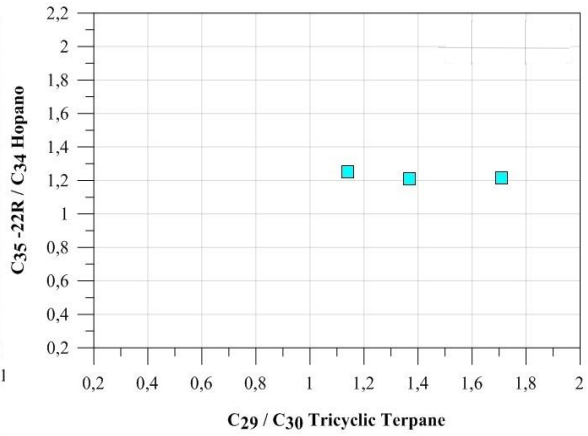
$C_{31}RHH/C_{30}$  H oranı ve  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan oranı kaynak kayaların çökel ortamını belirlemede kullanılmaktadır. 0.25'den daha yüksek  $C_{31}RHH/C_{30}$  H değerleri denizel çökel ortamını temsil ederken, düşük  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan oranları genellikle denizel ortamı işaret etmektedir. Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin  $C_{31}RHH/C_{30}$  H oranları 0.20-0.24 aralığında ve  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan oranları 1.09-1.43 aralığında belirlenmiş olup, bu değerlere göre çökel ortamı daha çok gölsel ortama uymaktadır (Şekil 124). Fakat önceki çalışmalarda net bir şekilde denizel bir ortamda çökeldeği belirlenen Karaboğaz Formasyonu

için bu oranlar belirleyici değildir ve bu durum muhramalen bu oranların farklı faktörlerden etkilendiğini göstermektedir.

$C_{29}$  norhopan/ $C_{30}$  hopane oranı karbonatlılığın bir ölçütü olarak kullanılmakta ve özellikle karbonat litolojiye sahip kaynak kayalar için bu oran yüksek değerler göstermektedir (Peters ve diğ, 2005). Karaboğaz Formasyonuna ait bütün örnekler için bu oran oldukça yüksek değerdedir (1.06-2.34 aralığında) ve bu durum örneklerin kireçtaşı litolojisine sahip olmalarının bir sonucudur. Yüksek  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranı da bu durumu desteklemektedir (Şekil 125).

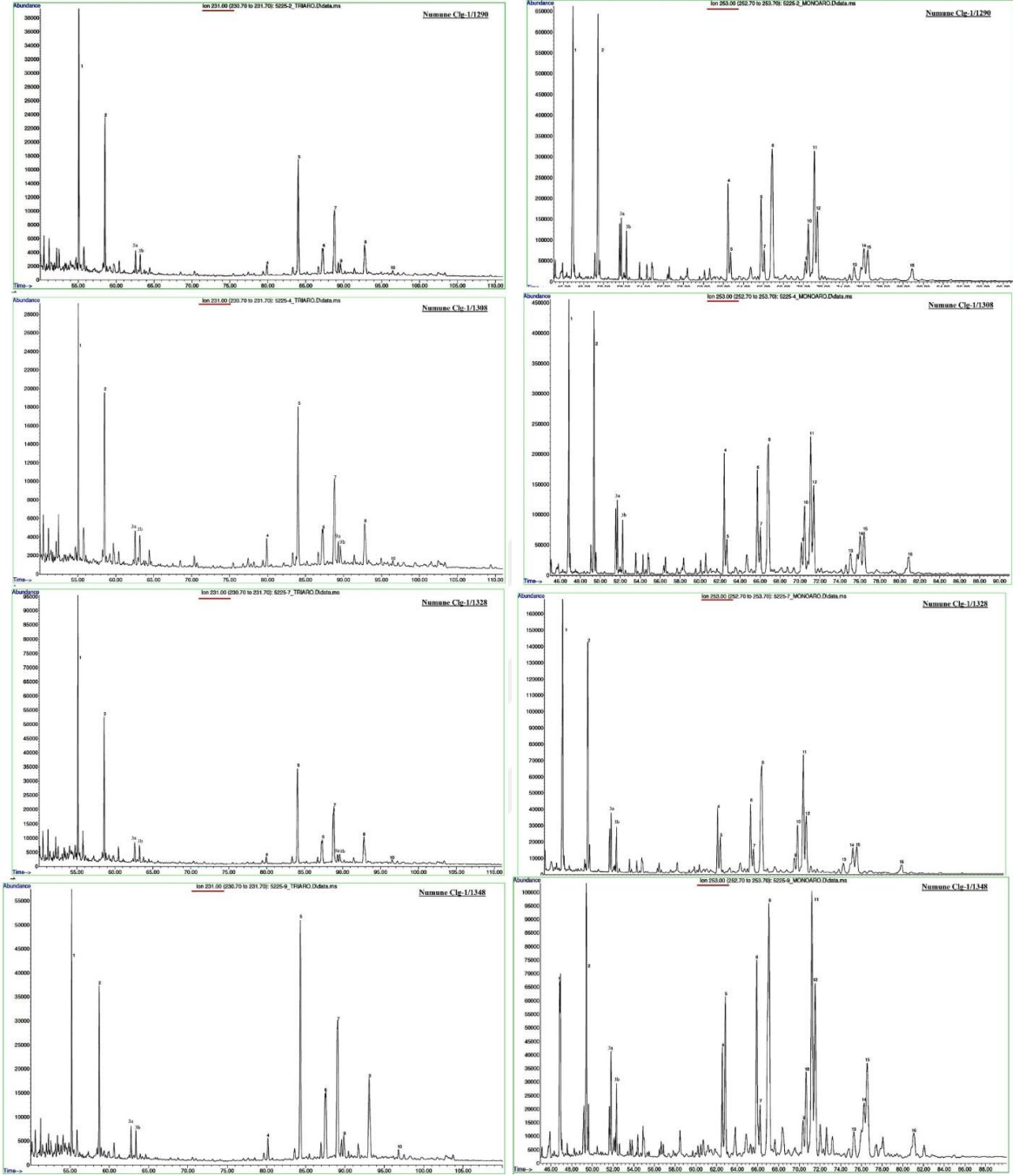


Şekil 125. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin  $C_{31}R/C_{30}$  Hopane -  $C_{26}/C_{25}$  trisiklik terpan diyagramı (Peters ve diğ. 2005).



Şekil 124. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin  $C_{35}S/C_{34}S$  hopan -  $C_{29}/C_{30}$  trisiklik terpan diyagramı.

Karaboğaz Formasyonu'ndan 4 numune için  $m/z$  231 iyon okumaları çok homojen bir dağılım göstermektedir (Şekil 126). İlk olarak,  $m/z$  231'e karşılık gelen 10 bileşenin her birinin varlığı gözlemlenebilir (Tablo 21). Diyagramlarda,  $C_{20}$  Gebe (1),  $C_{21}$  Metil Gebe (2) ve  $C_{22}$  Ephemers (3) bileşenlerinin en yüksek bolluğu gösterdiği gözlemlenebilir.  $C_{26}$  20S (4) ile bolluk önemli ölçüde azalır ve bu bileşenden sonra bolluk  $C_{26}$  20R +  $C_{27}$  20S (5) ile  $C_{27}$  20R (7) arasında orta seviyeye artar ve daha sonra  $C_{29}$  20R (10) 'a kadar azalmaya başlar en düşük bolluk.

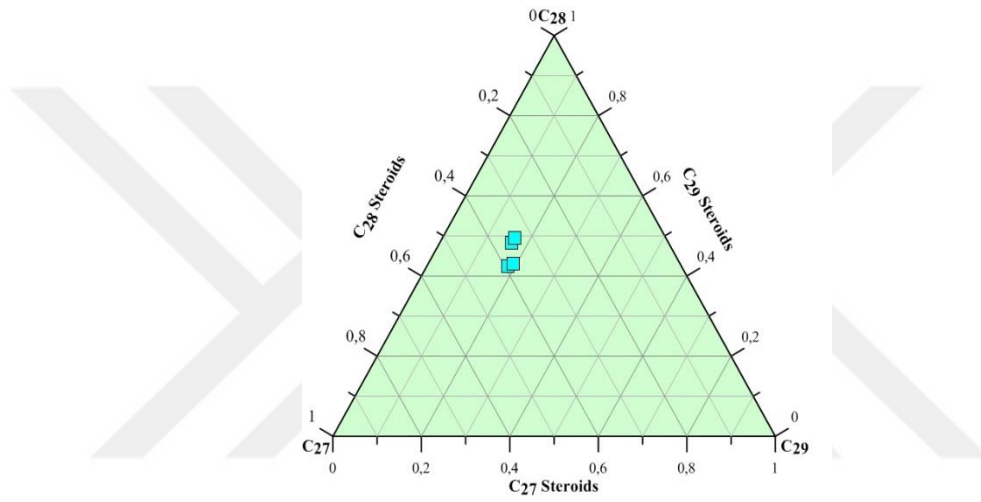


Şekil 126. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları.

m/z 253 kütle kromatogramlarında C<sub>28</sub> MA steroidler diğerlerine göre yüksek konsantrasyonlara sahip olup, C<sub>29</sub> MA steroidler düşük bolluğa sahiptir (Şekil 126, 126). MA(I) olarak temsil edilen C<sub>21</sub>, C<sub>22</sub> ve MA(II) olarak temsil edilen C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> monoaromatik steroidler yakın bolluklarda olup, MA(II)'ler MA(I)'lere göre daha baskındır.

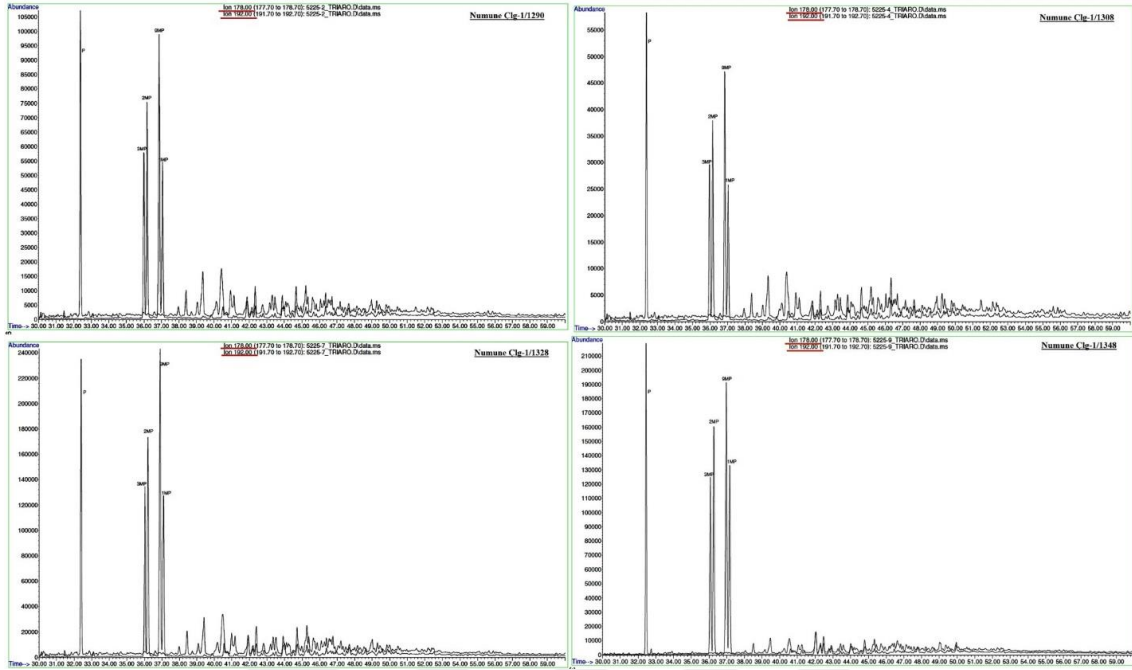
TA(I) olarak tanımlanan C<sub>20</sub> ve C<sub>21</sub>, TA(II) olarak tanımlanan C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> triaromatik steroidlere göre oldukça yüksek bolluklarda kaydedilmiştir (Şekil 127).

Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin C<sub>29</sub>/(C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranı 0.25-0.31 aralığında değişmektedir. Karasal organik madde içeren kaynak kayalar için C<sub>29</sub>/(C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranı 0.5'den yüksek iken denizel organik maddeler için bu oran 0.5'den daha düşüktür (Moldowan, Seifert, ve Gallegos, 1985). 0.5'den oldukça düşük C<sub>29</sub>/(C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranları Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin denizel organik madde içerdiğini göstermektedir.



Şekil 127. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub>, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı.

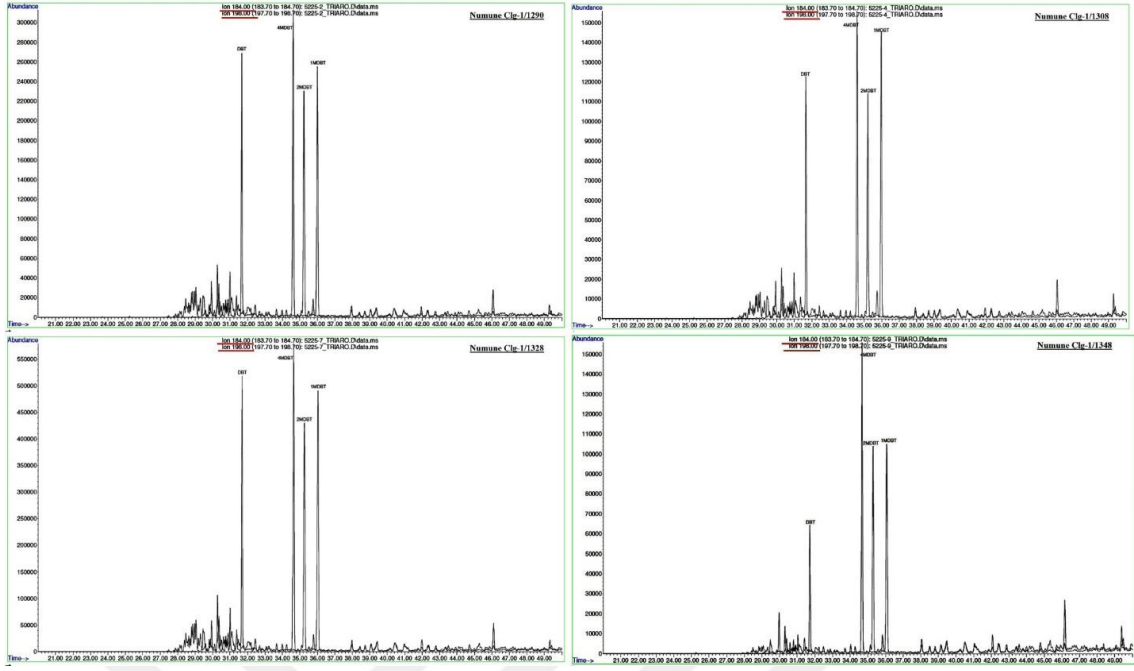
Genel olarak m/z 178, 192 kütle kromatogramlarında ölçülen P konsantrasyonları, MP konsantrasyonlarına göre daha yüksektir. MP bollukları genel olarak 9MP>2MP>3MP>1MP olarak sıralanmaktadır (Şekil 128). 2MP ve 3MP toplamı, 9MP ve 1MP toplamına göre az oranda düşük bolup (1 örnek hariç) MPI-3 oranı genel olarak 1'den düşüktür (0.84-1.78 aralığında değişen) (Tablo 38). 9-MP'nin yüksek konsantrasyonları denizel kaynak kayalara ait organik maddelerde belirlenmişken, 1-MP'lerin yüksek miktarlarının tercihli olarak karasal kaynak kayalara ait organik maddelerde bulunduğu gözlenmiştir (Budzinski, ve diğ., 1995). Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin tamamında 9-MP, 1-MP'ye göre çok baskın olup, böyle bir dağılım örneklerin denizel organik madde içeriklerini göstermektedir.



Şekil 128. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS).

m/z 184,198 kütle kromatogramlarında genellikle DBT bollukları, MDBT'e göre düşüktür. Genellikle 4-MDBT'nin baskın olduğu ve 2-MDBT'in en düşük bollukta kaydedildiği bir MDBT dağılımı söz konusudur (Şekil 129). MDR ve MDR' değerleri yüksek olarak hesaplanmıştır (Table 38). Yüksek DBT ve MDBT oranları denizel şeyl ve karbonatlar için karakteristikken, kıta içi fasiyeslerde genellikle düşük konsantrasyonlarda görülürler (Radke, Welte, & Willsch, 1991). Karaboğaz Formasyonuna ait örnekler yüksek konsantrasyonlarda DBT ve MDBT bileşenlerini içermekte olup, birimin denizel ortamda çökeldiğini desteklemektedir.





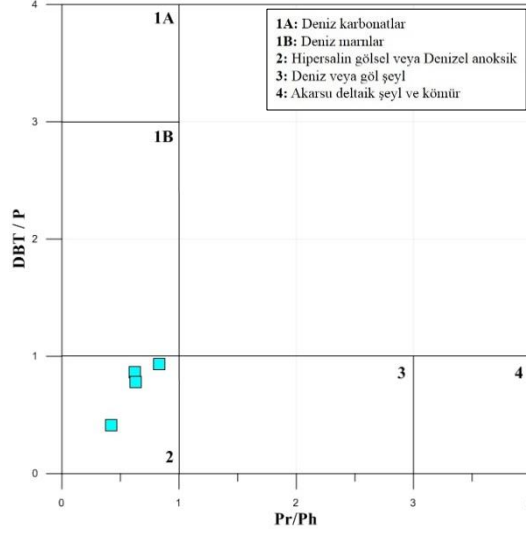
Şekil 129. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin m / z 184 ve m / z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları.

DBT/P - Pr/Ph diyagramında Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örnekleri “2” nolu bölgede “hipersalin gölsel veya denizel anoksik” ortamda yer almıştır (Şekil 129). Bu sonuç Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşlarının anoksik denizel bir çökel ortamında oluştuğunu desteklemektedir.

### 3.2.7.2.2. Organik Madde Olgunluğu.

Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin 22S/ (22R+22S) homohopan oranları ( $C_{32}$  için) 0.59-0.61 aralığında yer almakta olup, bu değerler homohopan izomerizasyonunun dengeye ulaştığını ve örneklerin en az erken olgun (petrol penceresine giriş) özelliğine sahip olduklarını göstermektedir. Kireçtaşı örneklerine ait 20S/ (20R+20S) ve  $\beta/\alpha$  steran oranları sırasıyla 0.40-0.57 ve 0.48-0.62 aralığında değişmektedir. 20S/ (20R+20S) steran oranları izomerizasyonun dengede ya da dengeye yakın olduğunu ve Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin olgun (petrol penceresi) olduğunu göstermektedir.  $\beta/\alpha$  steran oranı değerleri de olgun özelliği desteklemektedir.





Şekil 130. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013).

Isısal olgunlukla birlikte azalan moretan/hopan oranı Karaboğaz Formasyonuna ait örnekleri için 0.06-0.11 aralığında yer almakta olup bu çok düşük değerler olgun karaktere işaret etmektedirler. Trisiklik terpan/hopan oranı olgunlukla artmakta olup kireçtaşı örnekleri için  $C_{23}TT/ (C_{30} H + C_{23}TT)$  oranı 0.54-0.64 aralığında değişmektedir. Organik madde tipine de bağlı olarak değişen bu oran örneklerin denizel organik madde içermesine rağmen çok yüksek olup bu Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin olgun özelliğini göstermektedir.  $Ts/ (Ts + Tm)$  oranı olgunlukla artmasına rağmen litolojiden de etkilenmektedir ve kilce zengin kaynak kayalarda ve bu kaynak kayalardan türeyen petrolde genellikle yüksek olmaktadır. Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin  $Ts/ (Ts + Tm)$  oranları düşük olup bu düşük değerler  $Ts/ (Ts + Tm)$  oranının Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerde olgunluktan ziyade litolojiden etkilendiğini ortaya koymaktadır.

Diasteran/steran oranı kilce zengin kaynak kayalarda ve bu kaynak kayalardan türeyen petrolde yüksek olup ayrıca olgunlukla birlikte artmaktadır. Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin karbonat litolojisine sahip olmalarına rağmen bu oran yüksek olarak belirlenmiştir (0.34-0.46). Bu değerler diasteran/steran oranının kısmen olgunlukla arttığını göstermektedir.

Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin  $\beta/\alpha$  MP oranı (MPI-3) oranları oldukça yüksek olup, 0.84-. aralığında değişmektedir. 0.8'den daha yüksek bu değerler orta olgun özelliği işaret etmektedir. 4-MDBT, termodinamik olarak 1-MDBT'e göre daha

duraylı olduğu için, olgunluk artışına bağlı olarak 4-MDBT bolluğu 1-MDBT göre artmakta olup, Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin MDR (1.07-1.49) ve MDR' (0.54-0.76) oranları oldukça yüksektir. Bu değerlere göre Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin olgun olduğu ortaya çıkmaktadır.

Olgunluğun artışına paralel olarak artan MA(I)/MA(I+II) ve TA(I)/TA(I+II) steroid oranları Karaboğaz Formasyonuna ait örnekler için sırasıyla 0.21-0.47 ve 0.46-0.72 aralığında belirlenmiştir. Genel olarak %60'ya yakın olan bu değerler Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin olgun (petrol penceresinde) olduğunu yansıtmaktadır.

### **3.2.8 Dadaş Formasyonunun Organik Jeokimyası Özellikleri**

#### **3.2.8.1 Piroliz (Rock – Eval) / TOK Analizleri.**

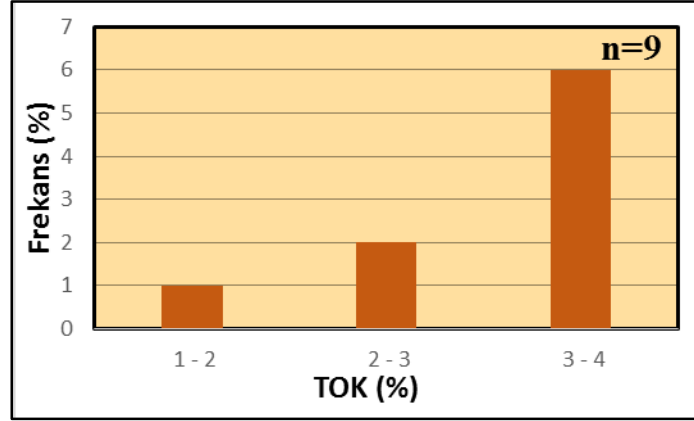
Abdülaziz-I kuyusundan alınan 9 adet Dadaş Formasyonuna ait siyah şeyl örneğinin Piroliz/TOK analiz sonuçları Tablo 39'da verilmiştir.

##### **3.2.8.1.1. Organik Madde Miktarı**

Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin TOK değerleri % 1.47- % 3.76 arasında değişmekte olup ortalama TOK değeri % 3.05 olarak hesaplanmıştır. Şekil 131'de de görüldüğü gibi şeyl örneklerinin çoğunluğu %3-4'lük TOK değeri aralığında yer almaktadır. Jarvie and Tobey (1999)'ye göre % 1'den daha yüksek bir TOK değeri kaynak kaya olmak için yeterli bir miktardır ve bu TOK değerlerine şeyl örneklerinin iyi kaynak kaya özelliğine sahip oldukları ortaya çıkmaktadır.

##### **3.2.8.1.2. Organik Madde Tipi**

Şeyl örneklerinin S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> oranları 8.2-47.7 aralığında yer almakta ve ortalama S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> değeri 32.0 olarak hesaplanmıştır (Tablo 39). Bu S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> değerleri oldukça yüksek olup Jarvie ve Tobey (1999) tarafından yapılan sınıflamaya göre petrol türetebilir özelliğe sahip Tip I /II kerojene işaret etmektedir.



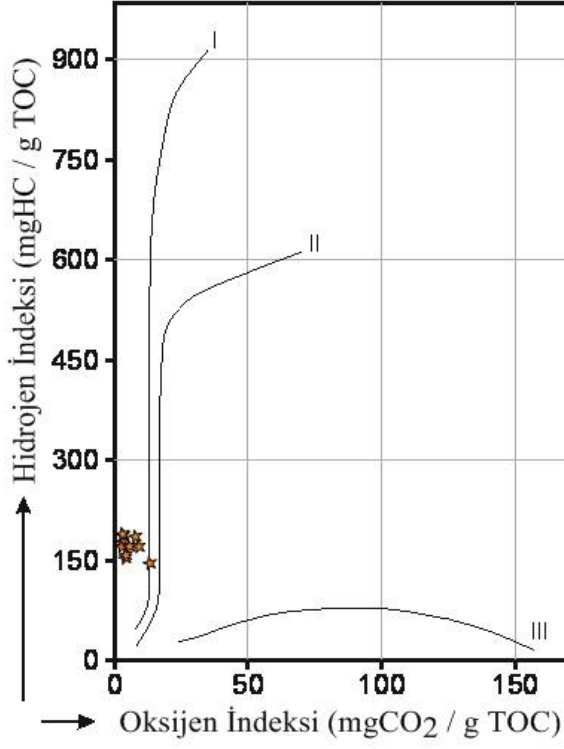
Şekil 131. Dadaş Formasyonu ait şeyllerin Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı).

Dadaş Formasyonuna ait şeyl örnekleri düşük-orta HI ve çok düşük OI değerleri ile karakteristiktir (Tablo 39). HI değerleri 144-188 mgHC/gTOK aralığında değişmekte ve ortalama HI değeri 170 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. OI değerleri ise 4-18 mgCO<sub>2</sub> aralığındadır. Ortalama 170 mgHC/gTOK değerindeki HI değeri Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin petrol/gaz türetebilir Tip III kerojen (Jarvie ve Tobey, 1999) içerdiğini göstermektedir.

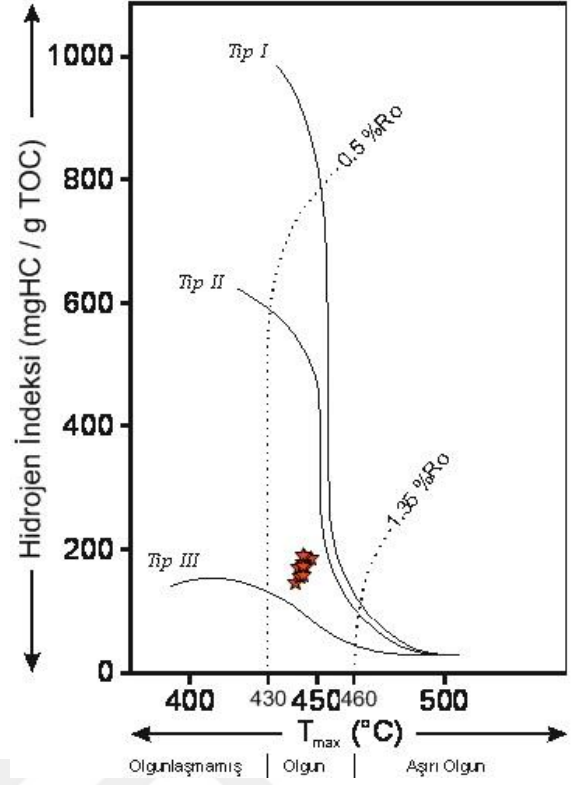
HI-OI kerojen tip sınıflama diyagramında örnekler çok düşük OI değerleri ile kerojen tip alanı dışında yer almışlardır (Şekil 132). HI-Tmax diyagramında şeyl örneklerinin tamamı Tip II kerojen alanında yer almıştır (Şekil 133). S<sub>2</sub>-TOK diyagramında ise şeyl örneklerinin tamamı Tip III kerojen alanında (Tip II sınırına çok yakın) yer almaktadır (Şekil 133).

### 3.2.8.1.3. Organik Madde Olgunluğu.

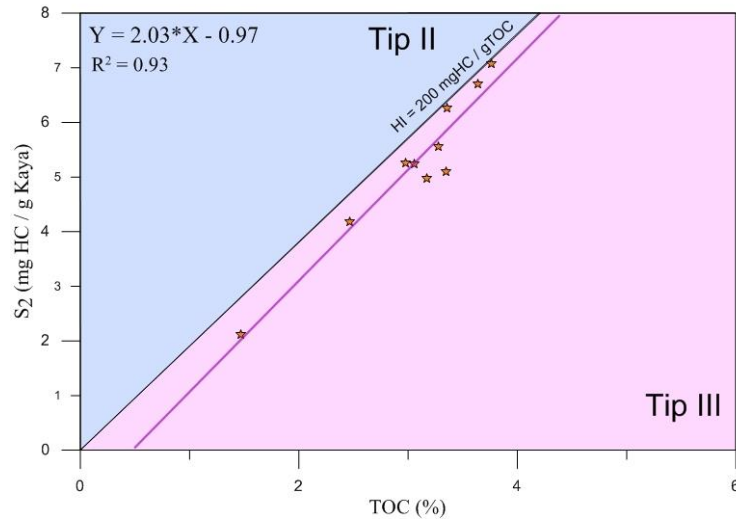
Dadaş Formasyonuna ait şeyllerin Tmax değerleri 442°C-448°C aralığında olup ortalama Tmax değerleri 445°C olarak hesaplanmıştır (Tablo 39). Üretim indeksi değerleri ise 0.09-0.14 aralığında yer almaktadır ve ortalama Üİ değeri 0.12'dir. Tmax ve Üİ değerleri Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin petrol türüm penceresinde yer aldığını ve olgun olduğunu göstermektedir.



Şekil 132. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-Oİ kerojen sınıflandırma grafiği.



Şekil 133. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Hİ-T<sub>max</sub> kerojen sınıflandırma grafiği.



Şekil 134. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama diyagramında Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin dağılımı.

Tablo 39. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.

Numune	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHk/ g kaya)	S <sub>2</sub> (mgHk/ g kaya)	S <sub>3</sub> (mgHk/ g kaya)	Kerojen Tipi (S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> )	PÜ (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	Üİ (S <sub>1</sub> / (S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> ))	T <sub>max</sub> (°C)	HI (mgHk/ g TOK)	OI (S <sub>3</sub> /TOK) mgC O <sub>2</sub> / g
Abz-1/2816	1.47	0.31	2.12	0.26	8.2	2.43	0.13	442	144	18
Abz-1/2827	2.47	0.62	4.18	0.30	13.9	4.80	0.13	443	169	12
Abz-1/2834	3.64	0.94	6.71	0.38	17.7	7.65	0.12	448	184	10
Abz-1/2840	3.36	0.74	6.26	0.15	41.7	7.00	0.11	446	186	4
Abz-1/2848	2.98	0.53	5.25	0.11	47.7	5.78	0.09	445	176	4
Abz-1/2856	3.76	0.89	7.07	0.15	47.1	7.96	0.11	445	188	4
Abz-1/2874	3.35	0.75	5.10	0.18	28.3	5.85	0.13	444	152	5
Abz-1/2880	3.28	0.77	5.56	0.12	46.3	6.33	0.12	446	170	4
Abz-1/2892	3.17	0.83	4.97	0.18	27.6	5.80	0.14	445	157	6
<b>Ortalama</b>	<b>3.05</b>	<b>0.71</b>	<b>5.25</b>	<b>0.20</b>	<b>31.0</b>	<b>5.96</b>	<b>0.12</b>	<b>445</b>	<b>170</b>	<b>7.5</b>

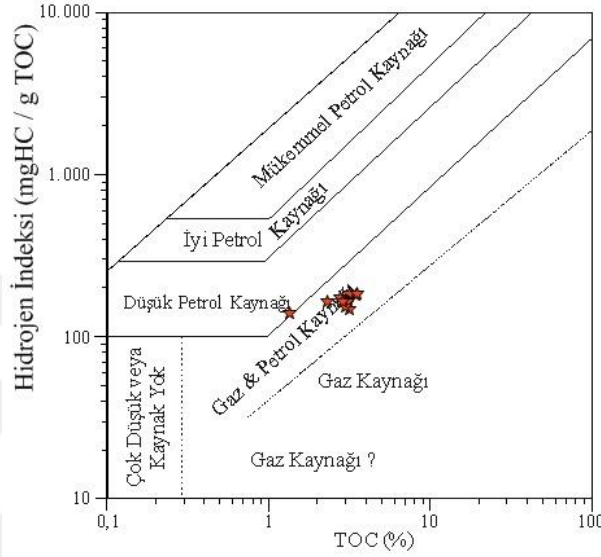
#### 3.2.8.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli.

Kaynak kayaların hidrokarbon potansiyelleri S<sub>1</sub> ve S<sub>2</sub> verilerinin toplanması ile elde edilen potansiyel ürün parametresi ile değerlendirilebilmektedir. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin PÜ değerleri 2.43-7.65 mgHC/gkaya aralığında olup ortalama PÜ değeri 5.96 mgHC/gkaya'dır (Tablo 39). Jarvie ve Tobey (1999)'e göre 2 - 6 mgHC/g aralığındaki PÜ değeri orta değerde bir hidrokarbon potansiyelini göstermektedir.

Dadaş Formasyonuna ait şeyllerin PÜ değerleri, orta-iyi hidrokarbon potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir. HI-TOK diyagramında Dadaş Formasyonuna ait şeyller gaz/petrol kaynağı alanında yer almaktadır (Şekil 133). Jarvie ve Tobey (1999)'ye göre S<sub>2</sub> değeri 5.00 mgHC/g kaya'dan daha yüksek kaynak kayaların, iyi bir kaynak kaya potansiyeline sahip olduklarını belirtmişlerdir. Buna göre, Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin ortalama 5.25 mgHC/g S<sub>2</sub> değeri ile iyi bir hidrokarbon potansiyeline sahip oldukları söylenebilir.

### 3.2.8.2. Özüt (Bitüm) Analizleri.

Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin n-alkan, isoprenoid, doymuş ve aromatik biyomarker dağılımlarını tespit etmek için 4 örnek (Abz-1-2827, Abz-1-2840, Abz-1-2856, and Abz-1-2892) üzerinde özüt analizleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen özütler GC ve GC-MS analizlerine tabi tutulmuştur.



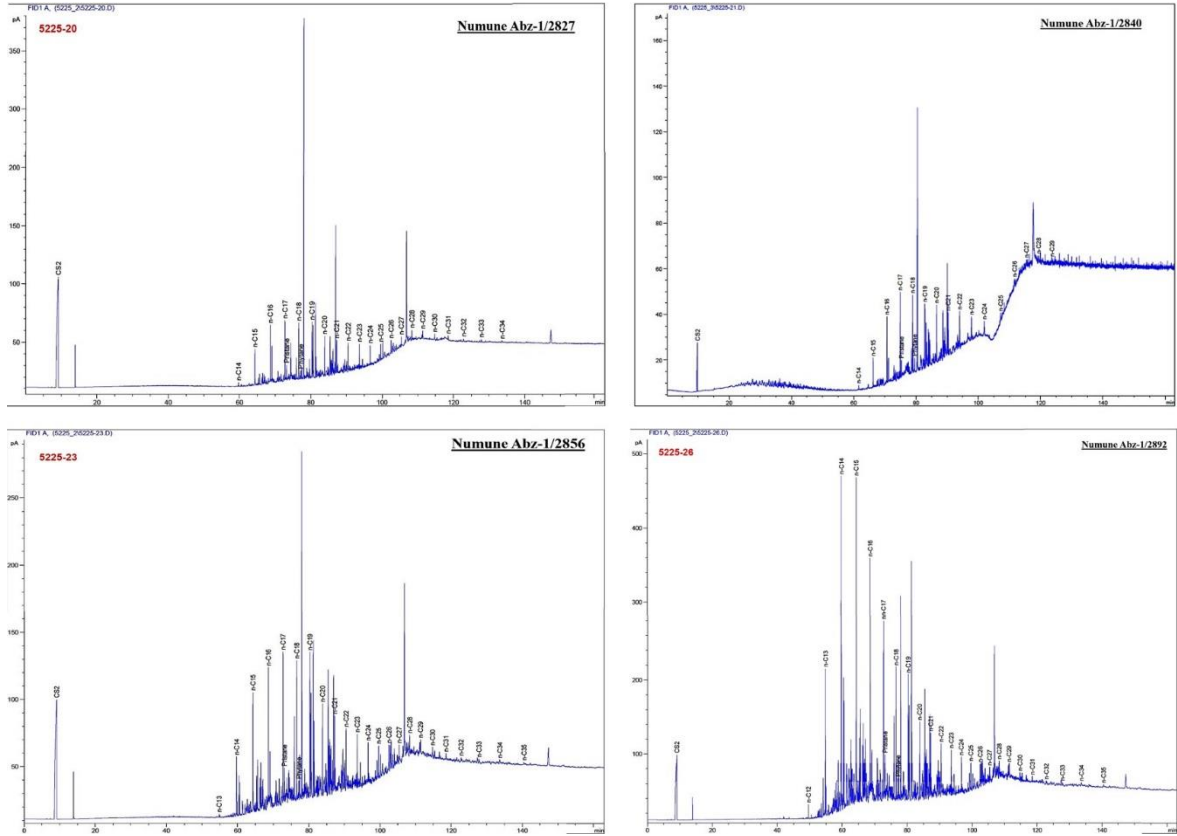
Şekil 135. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOC) - S<sub>2</sub> grafiği.

#### 3.2.8.2.1. Gaz Kromatografi Analizleri (GC).

Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarında n-alkanlar C<sub>14</sub>-C<sub>29</sub>, C<sub>14</sub>-C<sub>34</sub>, C<sub>13</sub>-C<sub>35</sub> ve C<sub>12</sub>-C<sub>35</sub> aralığında kaydedilmiştir (Şekil 136, 136). Gaz kromatogramlarında genel olarak düşük ve orta karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu ve yüksek karbon numaralılarına doğru bolluğun düzenli olarak azaldığı unimodal sola çarpık bir dağılım gözlenmektedir. Böyle bir n-alkan dağılımı denizel (sucul) organik maddelerin baskın olduğu bir organik madde içeriğini yansıtmaktadır.

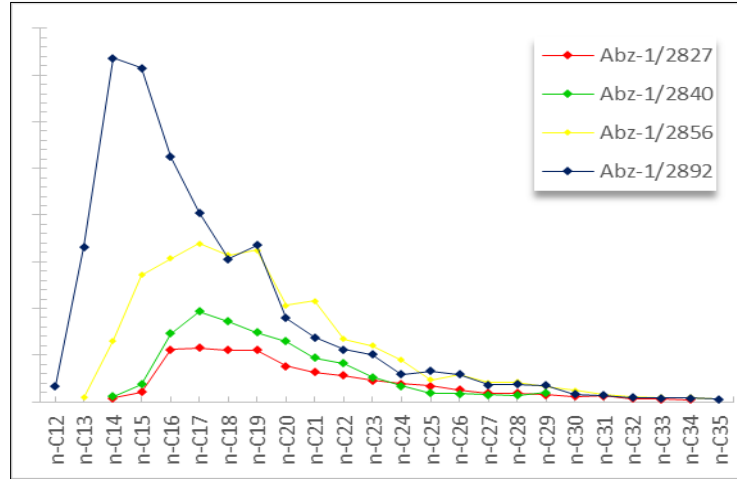
Dadaş Formasyonuna ait şeyl örnekleri için Pr, Ph'a göre daha yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiş olup Pr/Ph oranı 1.16-1.97 aralığında hesaplanmıştır. Böyle bir Pr/Ph oranı dadaş Formasyonuna ait şeyllerin suboksik-oksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. Gaz kromatogramlarında Pr ve Ph n-alkanlara göre çok düşük konsantrasyonlarda kaydedilmiştir. Pr/nC<sub>17</sub> ve Ph/nC<sub>18</sub> oranları çok düşük olup sırasıyla

0.19-0.27 ve 0.13-0.21 aralığında değişmektedir (Tablo 40). Peters vd. (2005)'ün belirttiğine göre 0.3'den daha düşük bir Pr/nC<sub>17</sub> değeri denizel çökel ortamını ve 0.3'e eşit ya da daha düşük bir Ph/nC<sub>18</sub> oranı ise şeyl kaynak kayalar için karakteristik olup, bu da Dadaş Formasyonuna ait örneklerin denizel ortamda çökelen şeyl litolojili kayalar olduğunu göstermektedir.



Şekil 136. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinden (Abz-1/2827, Abz-1/2840, Abz-1/2856 ve Abz-1/2892) elde edilen özütlerin gaz kromatogramları.

Kaynak kaya içerisindeki organik maddenin karasal ya da sucul kaynaklı olduğu TAR değeri ile yorumlanmaktadır. Dadaş Formasyonuna ait örnekleri için bu değer çok düşük olup 0.09-0.19 aralığında değişmektedir (Tablo 40). Bu çok düşük TAR değerleri Dadaş Formasyonuna ait örneklerin baskın olarak sucul organik madde içerdiğini göstermektedir. Örneklerin CPI değerleri 0.99-1.10 aralığında değişmekte ve üç örnek için tek numaralıların, çift numaralılarına göre hafif baskın olduğunu göstermektedir (Tablo 40). 1'e çok yakın değerlerde tespit edilen CPI değerleri Dadaş Formasyonuna ait örneklerin olgun özelliğini yansıtmaktadır.



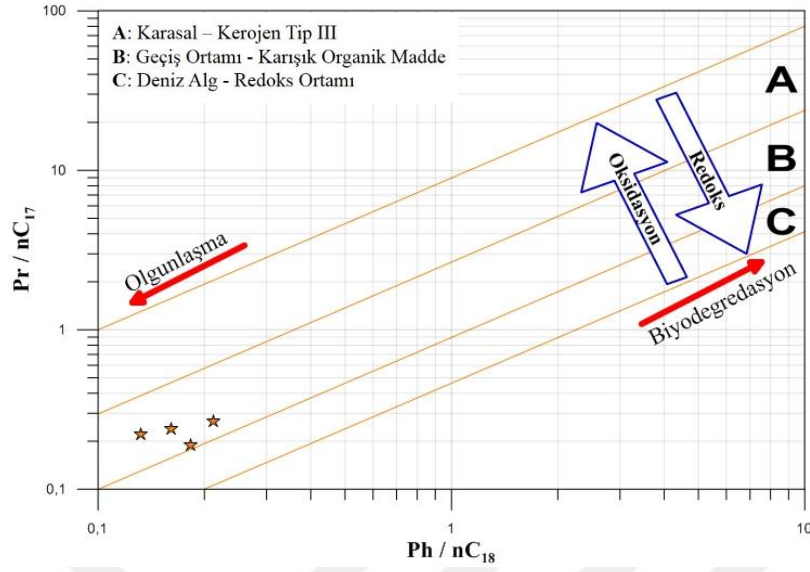
Şekil 137. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından tespit edilen *n*-alkanların yüzde dağılım grafiği.

Tablo 40. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.

<i>Numune</i>	<i>Pr/Ph</i>	<i>Pr/n-C<sub>17</sub></i>	<i>Ph/n-C<sub>18</sub></i>	<i>Pr/(Pr+Ph)</i>	<b>TAR</b>	<b>CPI</b>
Abz-1-2827	1.16	0.19	0.18	0.54	0.09	1.49
Abz-1-2840	1.32	0.27	0.21	0.57	0.19	1.68
Abz-1-2856	1.81	0.22	0.13	0.64	0.10	1.15
Abz-1-2892	1.97	0.24	0.16	0.66	0.06	1.50
<b>Ortalama</b>	1.56	0.23	0.17	<b>0.60</b>	<b>0.11</b>	<b>1.45</b>

Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında Dadaş Formasyonuna ait şeyl örnekleri “geçiş ortamı-karışık organik madde (B)” alanında yer almışlardır (Şekil 138). Ayrıca diyagramdaki konumları dikkate alındığında kireçtaşı örneklerinin suboksik bir ortamda çökdikleri ve yüksek olgunluğa sahip oldukları gözlenmektedir.

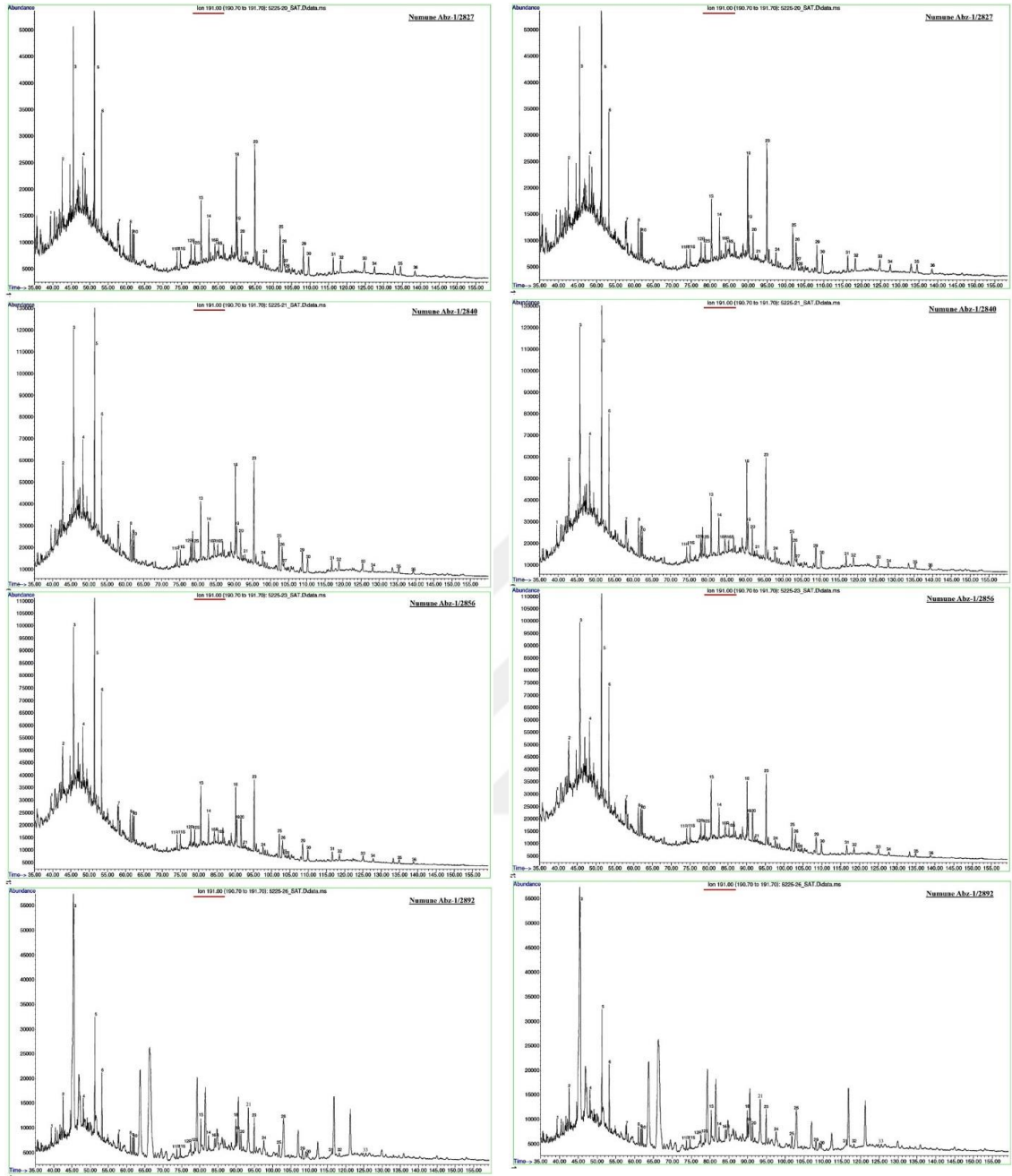




Şekil 138. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin Pr/nC<sub>17</sub> - Ph/nC<sub>18</sub> diqramındaki dağılımları (Mustafa ve diğ. 2015).

#### 3.2.8.2.2. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.

Dadaş Formasyonuna ait 4 şeyl örneğinin GC-MS analizi sonucunda  $m/z$  191(tri-, tetra, ve pentasiklik titerpanlar),  $m/z$  217 (diasteran ve steranlar),  $m/z$  253 (monoratromatik steeranlar),  $m/z$  231 (triaromatik steranlar),  $m/z$  178 ve 192 (fenantren ve metil-fenantrenler),  $m/z$  187 ve 198 (dibenotiyofen ve metil-dibenzotiyofenler) kütle kromatogramları elde edilmiş ve yorumlanmıştır. Bu kromatogramlarından elde edilen parametreler Tablo 41'de verilmiştir.



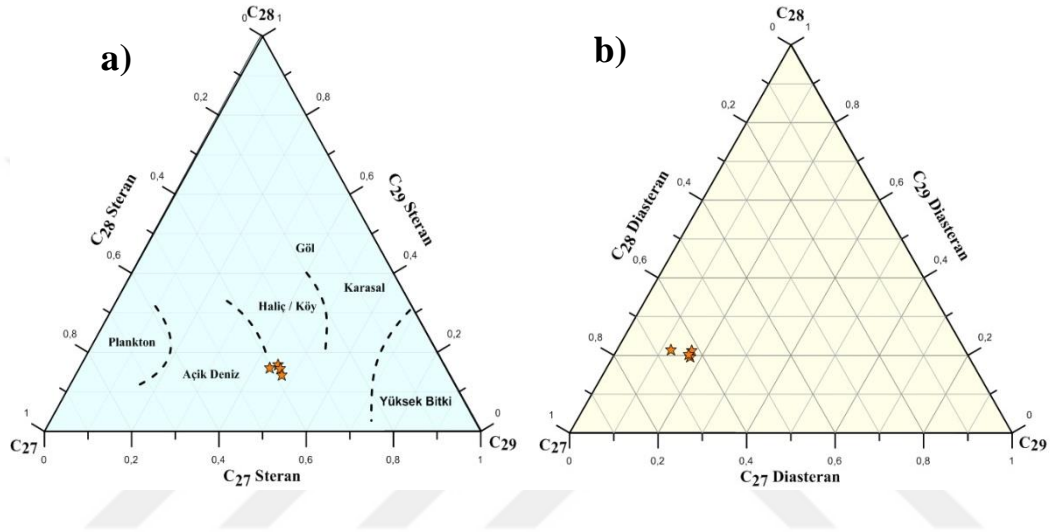
Şekil 139. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 191 (solda) ve m/z 217 (sağda) kütle kromatogramları.

Tablo 41. Dadaş Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin biyomarker parametreleri.

Terpan	Dadaş Formasyonu				Steroid	Dadaş Formasyonu			
	Abz-1-2827	Abz-1-2840	Abz-1-2856	Abz-1-2892		Abz-1-2827	Abz-1-2840	Abz-1-2856	Abz-1-2892
C <sub>22</sub> /C <sub>21</sub> Trisiklik T. (A)	0.29	0.39	0.37	0.12	C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> MA steroid (%)	41, 29, 30	24, 21, 55	47, 12, 41	42, 23, 35
C <sub>24</sub> /C <sub>23</sub> Trisiklik T. (B)	0.58	0.55	0.60	0.62	MA(I)/MA(I+II)	0.17	0.15	0.35	0.35
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> tt.	0.43	0.40	0.34	0.51	TA(I)/TA(I+I)	0.78	0.86	0.89	0.89
Ts/(Ts+Tm)	0.59	0.61	0.67	0.65	I)				
Moretan/Hopan	0.12	0.11	0.11	0.40	C <sub>28</sub> -TA/(C <sub>29</sub> -MA+C <sub>28</sub> -TA)	0.12	0.08	0.10	0.10
C <sub>31</sub> R HH./C <sub>30</sub> H.	0.20	0.21	0.22	1.10	C <sub>29</sub> /(C <sub>28</sub> +C <sub>29</sub> ) MA	0.50	0.72	0.77	0.60
C <sub>23</sub> tt/(C <sub>23</sub> tt+C <sub>30</sub> H)	0.64	0.68	0.74	0.76	<b>Fenantren</b>				
C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> Trisiklik T. (C)	2.12	2.25	2.24	2.24	MPI-1	1.03	0.36	1.14	1.19
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan	0.83	0.85	0.78	0.77	MPI-2	0.90	0.44	0.72	0.89
C <sub>29</sub> Ts/(C <sub>29</sub> H+C <sub>29</sub> Ts)	0.25	0.25	0.31	0.33	MPI-3 (β/α MP)	0.53	0.72	0.46	0.56
C <sub>30</sub> */C <sub>29</sub> Ts	0.83	0.92	0.74	1.04	MPR	0.86	0.59	0.88	0.95
C <sub>30</sub> */(C <sub>30</sub> H+C <sub>30</sub> *)	0.18	0.20	0.20	0.29	Rc (If MPR<2.65)	1.03	0.94	0.94	1.11
10*Gam./ (Gam. + C <sub>30</sub> Hopan)	0.03	0.04	0.05	-	MPR1	7.55	0.40	7.13	6.19
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> HH	0.70	0.52	0.59	-	MPR9	13.08	0.19	17.91	12.68
22S/(22S+22R)(C <sub>3</sub> 2)	0.59	0.56	0.58	0.66	MPR2	6.45	0.23	6.25	5.90
C <sub>28</sub> /H (A)	-	-	-	-	MPR3	4.57	0.19	5.38	4.69
TNH/H (B)	0.88	0.93	1.23	1.26	1-MP/9-MP	0.58	2.04	0.40	0.49
BNH/H (C)	-	-	-	-					
BNH/TNH (D)	-	-	-	-					
<b>Steran</b>					<b>Dibenzotiyofen</b>				
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Sterane (%)	40,16,	4438,	17,45	38,16,46	39,14,47 MDR	2.46	9.97	2.80	3.45
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Diasterane (%)	63, 20,	1767,	21, 1262,	21, 1763,	20, 17 MDR'	0.71	0.91	0.74	0.78
Diasteran/Steranes	0.44	0.34	0.40	0.46	DBT / P	0.04	0.21	0.80	0.44
20S/(20S+20R) C <sub>29</sub>	0.50	0.52	0.54	0.55					
C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> Steranes	0.55	0.57	0.57	0.58					
C <sub>30</sub> /(C <sub>27</sub> - C <sub>30</sub> ) Steranes (SI)	0.03	0.04	0.03	0.03					
ββ/(ββ+αα)	0.55	0.57	0.57	0.58					

### 3.2.7.3.3.1. Organik Fasiyes ve Çokelme Ortamı.

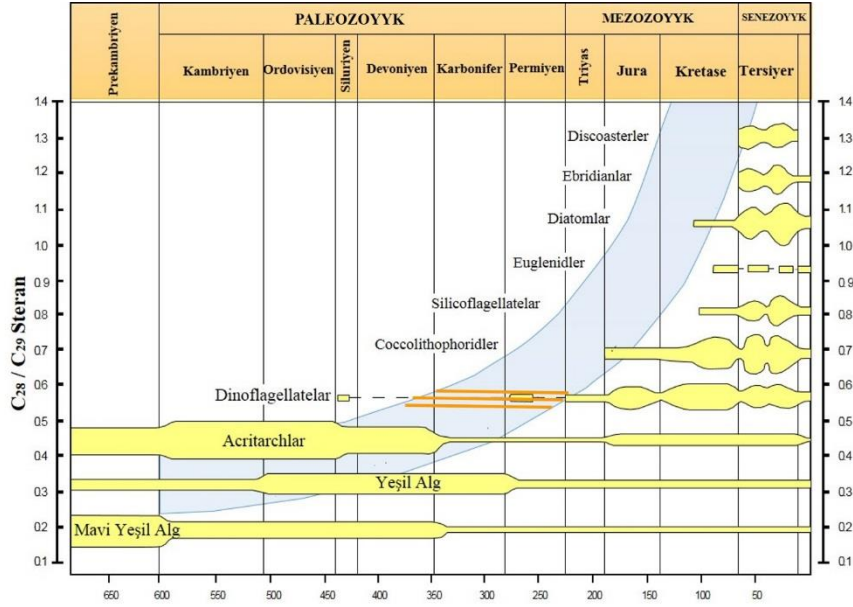
Dadaş formasyonuna ait örneklerin m/z 217 kütle kromatogramlarında C<sub>29</sub> steranlar diğerlerine göre daha baskındır. Steran bollukları C<sub>29</sub>>C<sub>27</sub>>C<sub>28</sub> şeklinde sıralanmakta olup, C<sub>29</sub> ve C<sub>27</sub> steranlar yakın bolluğa sahiptirler. C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> steran üçgen diyagramında Dadaş Formasyonuna ait şeyl örnekleri "açık deniz-haliç koy" sınır alanında yer almıştır (Şekil 140a). C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> diasteranlar şeklinde sıralanmaktadır (Tablo 41, Şekil 140b).



Şekil 140. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> steran (a) ve C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> diasteran (b) üçgen diyagramları.

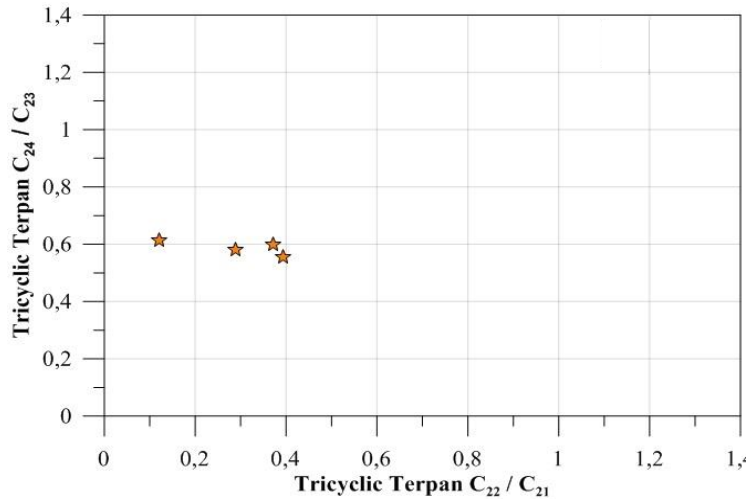
Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> steran oranları 0.30-0.37 aralığında yer almaktadır (Tablo 41). Bu değerlere göre Dadaş Formasyonuna ait şeyllerin yaş aralığı Kambriyen-Devoniyen aralığında yer almaktadır (Şekil 141). C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> steran oranına göre belirlenen bu yaş aralığı jeolojik verilerle belirlenen Devoniyen-Siluriyen yaş aralığı ile uyumludur.

m/z 191 kütle kromatogramlarında trisiklik terpanlar yüksek bollukta kaydedilmiş olup, C<sub>23</sub>tt/(C<sub>23</sub>tt+C<sub>30</sub>H) oranı oldukça yüksek hesaplanmıştır (Tablo 41). C<sub>23</sub> trisiklik terpan, C<sub>19</sub> ve C<sub>20</sub> trisiklik terpanlara göre yüksek konsantrasyonlara sahiptir. Moretan oldukça düşük bollukta ve moretan/hopan oranı oldukça düşüktür. C<sub>31</sub>R HH/C<sub>30</sub>H oranı genellikle düşüktür. Ts, Tm'ye; C<sub>26</sub> trisiklik terpan, C<sub>25</sub> trisiklik terpana ve C<sub>30</sub> hopan, C<sub>29</sub> hopana göre baskındır. Gamaseran çok düşük bollukta kaydedilmiş ya da tespit edilmemiştir. C<sub>30</sub>\* ve C<sub>29</sub>Ts önemli oranda kaydedilmiştir.



Şekil 141. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{28} / C_{29}$  steran yaş diyagramındaki yeri.

Dadaş Formasyonuna ait şeyller düşük  $C_{22}/C_{21}$  (0.12-0.39 aralığında) ve yüksek  $C_{24}/C_{23}$  trisiklik terpan (0.55-0.62 aralığında) oranları ile karakteristiktir (Şekil 142, Tablo 41). Bu trisiklik oranları genel olarak denizel şeyller ile ilişkili olup Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin litolojisi ve çökel ortamı ile uyumluluk göstermektedir.

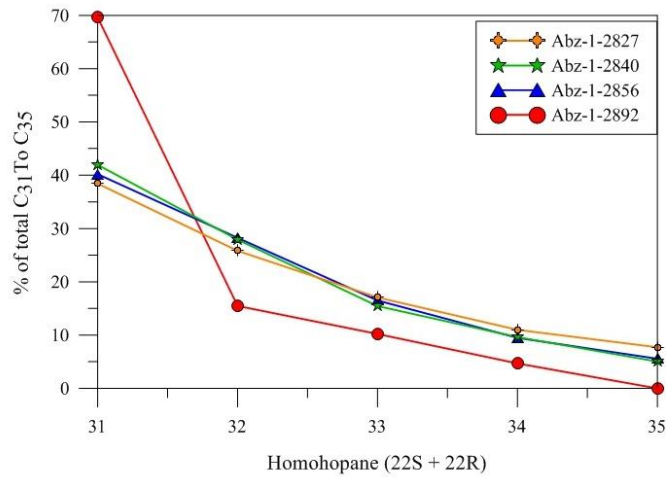


Şekil 142. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{22}/C_{21}$  (A oranı) -  $C_{24}/C_{23}$  (B oranı) diyagramı.

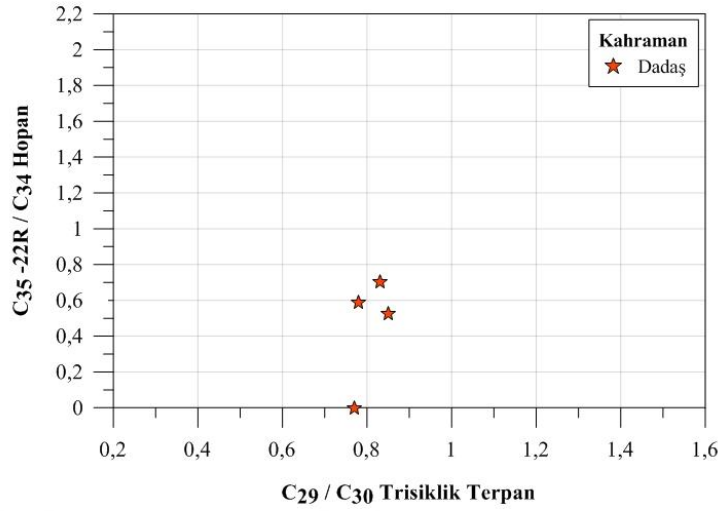
Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $C_{26}/C_{25}$  oranları çok yüksek (2.12-2.25) ve  $C_{31}R\ HH/C_{30}\ H$  (0.20-1.10) oranı bir örnek hariç çok düşüktür (0.20-1.10) (Tablo 41). Bu oranlar denizel ortamda çökelen Dadaş Formasyonuna ait şeyller için tezat oluşturmaktadır.

$C_{30}^*$ 'un yüksek konsantrasyonları oksik-suboksik şartlarda çökelen, karasal organik madde ve bakteriyal girdinin olduğu kilce zengin sedimanlar için karakteristiktir.  $C_{30}^*/C_{29}Ts$  oranı, güçlü bir şekilde çökel ortam şartlarına bağlı olup, özellikle oksik-suboksik çökel şartlarında anoksik ortamlara göre daha yüksektir (Peters ve diğ. 2005).

Dadaş Formasyonuna ait şeyl örnekleri için  $C_{30}^*$  konsantrasyonları yüksektir ve  $C_{30}^*/C_{29}Ts$  oranları çok yüksektir (0.74-1.04 aralığında). Bu veriler Dadaş Formasyonuna ait örneklerin, suboksik koşullarda çökelmiş kilce zengin olduklarını göstermektedir. Karbonatlılığın bir ölçütü olarak kullanılan  $C_{29}/C_{30}$  oranı genel olarak 1'den düşük olup (0.77-0.85) Dadaş Formasyonuna ait örneklerin karbonat içeriğinin düşük olduğuna işaret etmektedir. Dadaş Formasyonuna ait örneklerin homohopane dağılımları genel olarak benzer olup,  $C_{31}$ 'in baskın olduğu ve  $C_{35}$ 'e doğru bolluğun azaldığı bir homohopane dağılımı söz konusudur (Şekil 143). Böyle bir homohopane dağılımı kırıntılı kayalar için karakteristiktir olup Dadaş Formasyonuna ait örneklerin şeyl litolojisi ile uyumludur.



Şekil 143. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin homohopane dağılımı ( $C_{31}-C_{35}$ ).



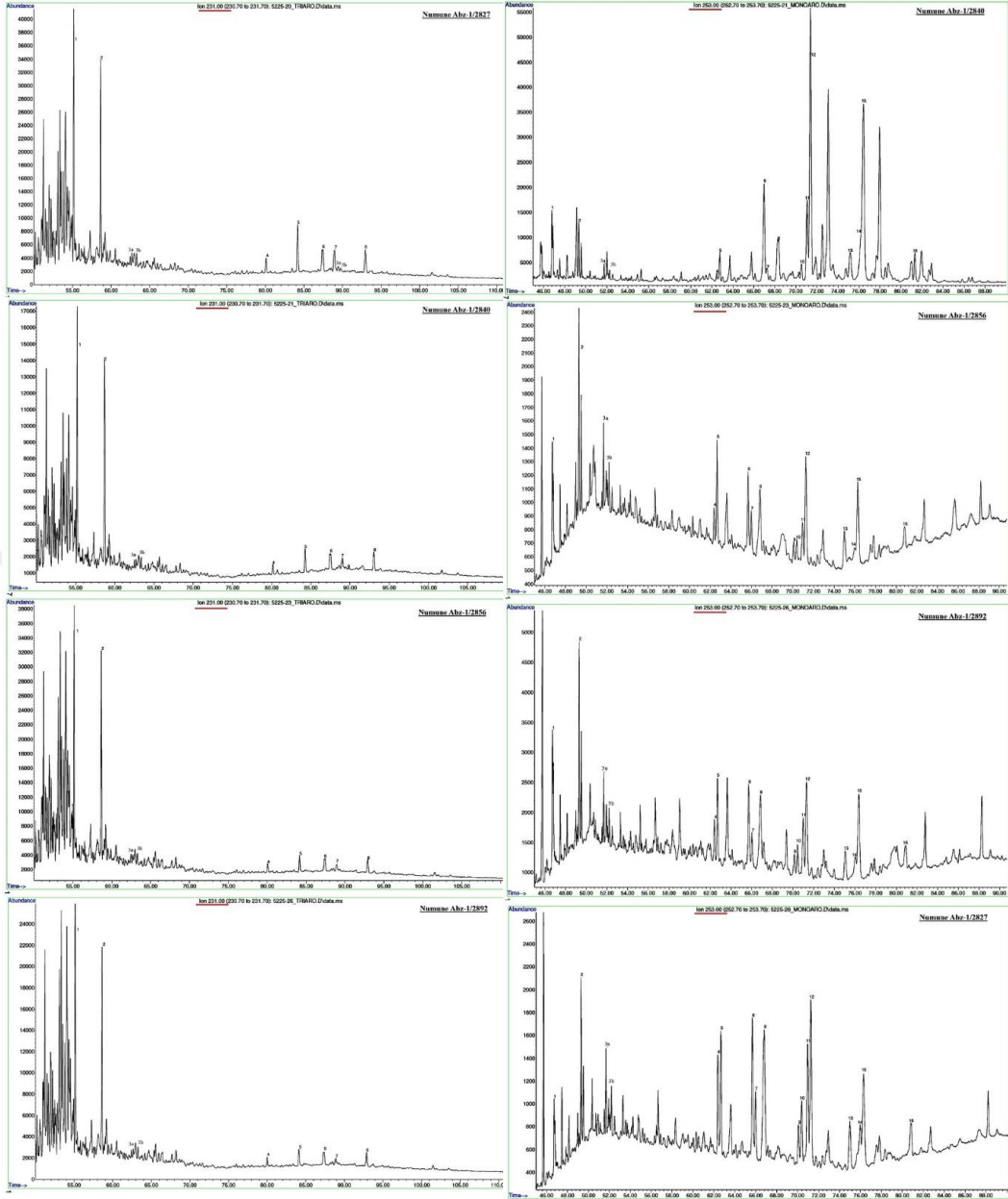
Şekil 144. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>35</sub>S/C<sub>34</sub>S hopan - C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> trisiklik terpan diyagramı.

Dadaş Formasyonu'ndan 4 numune için m / z 231 iyonu homojen bir dağılım gösterir. Diyagramlarda (Şekil 145), sadece ilk dokuz (9) bileşen takdir edilebilir (Tablo 21). Şekil 145'da, C<sub>20</sub> Gebe (1), C<sub>21</sub> Metil-Gebe (2) ve C<sub>22</sub> Ephemers (3) bileşenlerinin en yüksek bolluğu gösterdiği, C<sub>20</sub> Gebe en yüksek olduğu görülmektedir. C<sub>26</sub> 20S (4) ile bolluk önemli ölçüde azalır ve C<sub>29</sub> 20S Ephemers (9) 'a kadar azalmaya devam eder.

m/z 253 kütle kromatogramlarında C<sub>27</sub> MA steroidler diğerlerine göre yüksek konsantrasyondadır (bir örnek hariç) ve MA steroid bollukları C<sub>27</sub>>C<sub>29</sub>>C<sub>28</sub> şeklinde sıralanmaktadır (Şekil 145, Tablo 41). MA(I) olarak temsil edilen C<sub>21</sub>, C<sub>22</sub> ve MA(II) olarak temsil edilen C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> monoaromatik steroidlere göre daha düşük bollukta kaydedilmiştir (Şekil 146), TA(I) olarak tanımlanan C<sub>20</sub> ve C<sub>21</sub>, TA(II) olarak tanımlanan C<sub>26</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> triaromatik steroidlere göre oldukça yüksek bolluklarda kaydedilmiştir (Şekil 146).

Dadaş Formasyonuna ait örneklerin C<sub>29</sub>/ (C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranları genellikle yüksek olup 0.50-0.77 aralığında hesaplanmıştır (Tablo x). Karasal organik madde içeren kaynak kayalar için C<sub>29</sub>/ (C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranı 0.5'den yüksek iken denizel organik maddeler için bu oran 0.5'den daha düşüktür (Moldowan, J. Ve diğ., 1985). 0.5'den daha yüksek C<sub>29</sub>/ (C<sub>28</sub>+C<sub>29</sub>) MA steroid oranları Dadaş Formasyonuna ait örneklerin denizel organik madde yanında karasal organik madde de içerdiğini göstermektedir

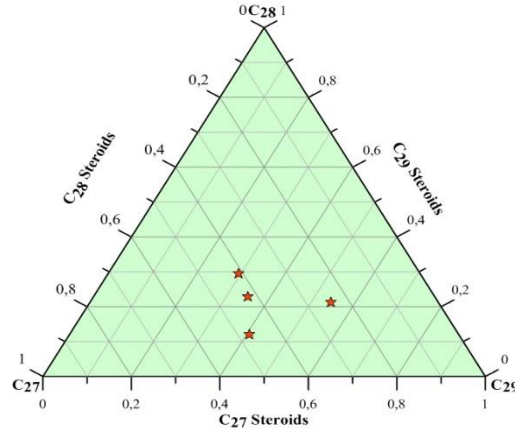




Şekil 145. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 231 (solda) ve m/z 253 (sağda) kütle kromatogramları.

Genel olarak m/z 178, 192 kütle kromatogramlarında ölçülen P konsantrasyonları, MP konsantrasyonlarına çok düşük konsantrasyonlara sahiptir (bir örnek hariç) (Şekil 147). MP bollukları genel olarak 9MP>1MP>2MP>3MP olarak sıralanmaktadır (Şekil 147). 2MP ve 3MP toplamı, 9MP ve 1MP toplamına göre düşük bolup MPI-3 oranı genel olarak 1'den düşüktür (0.47-0.90 aralığında değişen) (Tablo 41).

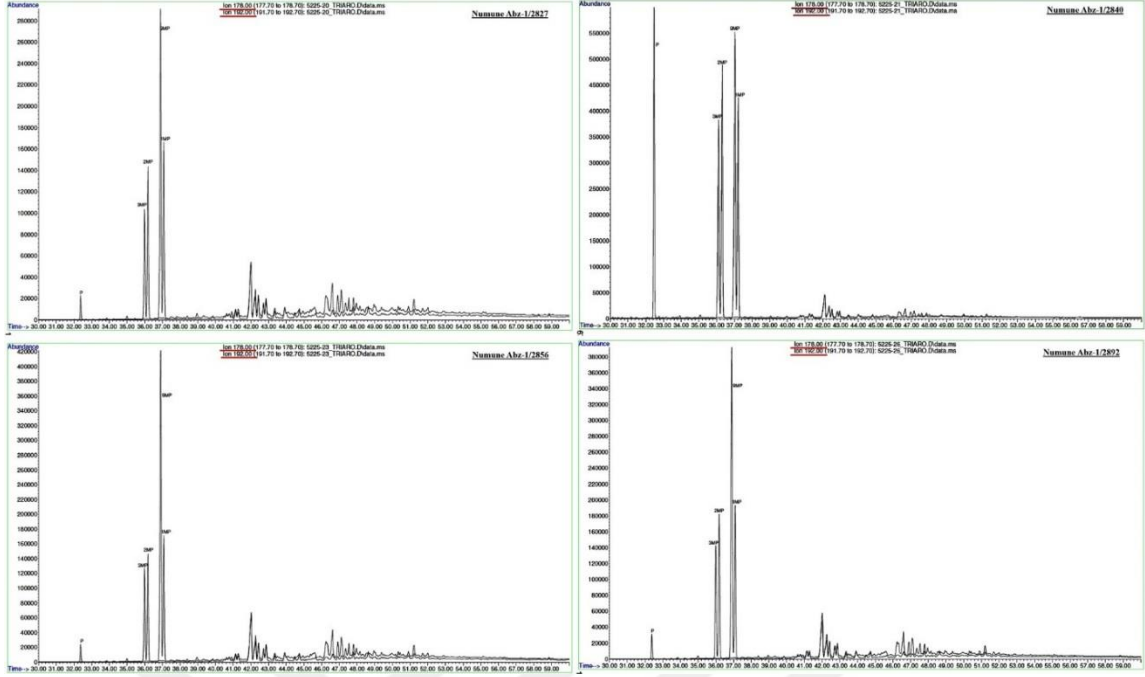




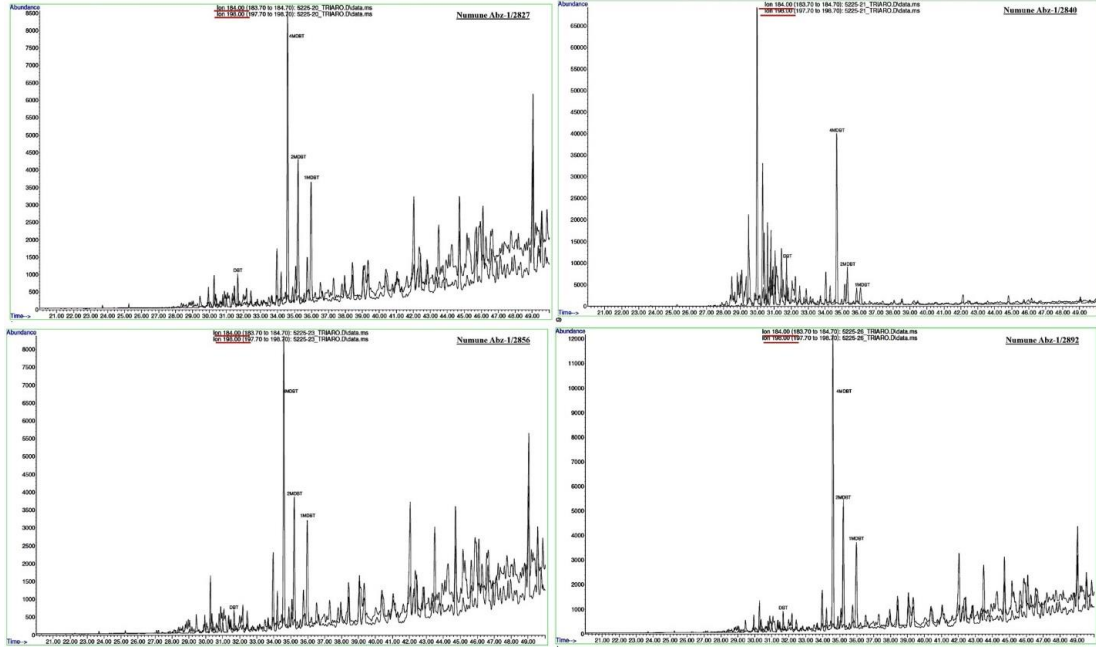
Şekil 146. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub>, C-Ring monoaromatik steroid üçgen diyagramı.

9-MP'nin yüksek konsantrasyonları denizel kaynak kayalara ait organik maddelerde belirlenmişken, 1-MP'lerin yüksek miktarlarının tercihli olarak karasal kaynak kayalara ait organik maddelerde bulunduğu gözlenmiştir (Budzinski, ve diğ., 1995). Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin tamamında 9-MP, 1-MP'ye göre çok baskın olup, böyle bir dağılım örneklerin denizel organik madde içeriklerini göstermektedir.

m/z 184, 198 kütle kromatogramlarında genellikle DBT bollukları, MDBT'e göre çok düşüktür. Genellikle 4-MDBT'nin baskın olduğu ve 1-MDBT'in en düşük bollukta kaydedildiği bir MDBT dağılımı söz konusudur (Şekil 148). MDR ve MDR' değerleri çok yüksek olarak (sırasıyla 2.44-11.13 ve 0.71-0.92) hesaplanmıştır (Table 41). Yüksek DBT ve MDBT oranları denizel şeyl ve karbonatlar için karakteristikken, kıta içi fasiyeslerde genellikle düşük konsantrasyonlarda görülürler (Radke, ve diğ., 1991). Dadaş Formasyonuna ait örnekler yüksek konsantrasyonlarda DBT ve MDBT bileşenlerini içermekte olup, birimin denizel ortamda çökeldiğini desteklemektedir

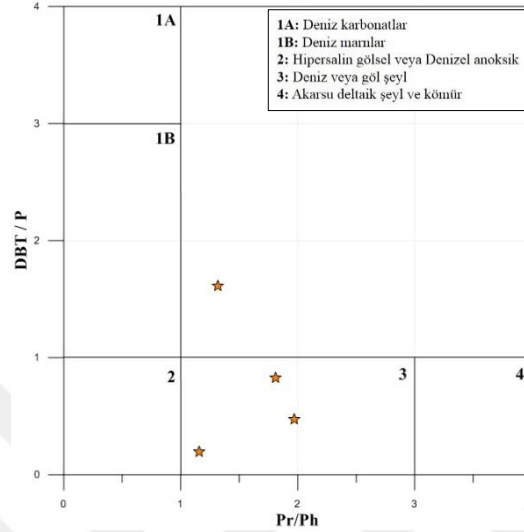


Şekil 147. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 178 ve m/z 192 kütle kromatogramları (GC-MS).



Şekil 148. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin m/z 184 ve m/z 198 (GC-MS) kütle kromatogramları.

DBT/P - Pr/Ph diyagramında Dadaş Formasyonuna ait şeyl örnekleri “denizel veya gölsel şeyl (3 nolu)” alanında yer almışlardır (Şekil 149). Bu durum Dadaş Formasyonunun denizel çökel ortamı ve şeyl litolojisi tespiti ile uyuşmaktadır.



Şekil 149. Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin DBT/P - Pr/Ph diyagramındaki dağılımı (Cortes ve diğ 2013).

### 3.2.7.3.3.2. Organik Madde Olgunluğu.

Dadaş Formasyonuna ait örneklerin 22S/ (22R+22S) homohopan oranları ( $C_{32}$  için) 0.56-0.66 aralığında yer almakta olup, bu değerler homohopan izomerizasyonunun dengeye ulaştığını ve örneklerin en az erken olgun (petrol penceresine giriş) özelliğine sahip olduklarını göstermektedir. Şeyl örneklerine ait 20S/ (20R+20S) ve  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  steran oranları sırasıyla 0.50-0.55 ve 0.55-0.58 aralığında değişmektedir. 20S/ (20R+20S) steran oranları izomerizasyonun dengeye ulaştığını ve Dadaş Formasyonuna ait örneklerin olgun (petrol penceresi) olduğunu göstermektedir. Çok yüksek  $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$  steran oranı değerleri de olgun özelliği desteklemektedir.

Isısal olgunlukla birlikte azalan moretan/hopan oranı Dadaş Formasyonuna ait örnekleri için 0.11-0.40 aralığında yer almakta olup bu çok düşük değerler olgun karaktere işaret etmektedirler. Trisiklik terpan/hopan oranı olgunlukla artmakta olup şeyl örnekleri için  $C_{23TT}/(C_{30H}+C_{23TT})$  oranı 0.64-0.76 aralığında değişmektedir. Organik madde tipine de bağlı olarak değişen bu oran Dadaş Formasyonuna ait örneklerin olgun özelliğini göstermektedir.  $T_s/(T_s + T_m)$  oranı olgunlukla artmasına rağmen litolojiden de etkilenmektedir ve kilce zengin kaynak kayalarda ve bu kaynak kayalardan türeyen

petrollerde genellikle yüksek olmaktadır. Dadaş Formasyonuna ait örneklerin  $T_s/(T_s + T_m)$  oranları çok yüksek olup bu yüksek değerler Dadaş Formasyonuna ait örneklerinin kilce zengin olmasının yanısıra yüksek olgunluğunun da bir sonucudur.

Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin  $\beta/\alpha$  MP oranı (MPI-3) oranları 0.47-0.90 aralığında değişmektedir. 0.8'den daha yüksek bu değerler orta olgun özelliği işaret etmekte olup, bu değerler olgunlaşmamış-orta olgun özelliği göstermektedir. 4-MDBT, termodinamik olarak 1-MDBT'e göre daha duraylı olduğu için, olgunluk artışına bağlı olarak 4-MDBT bolluğu 1-MDBT göre artmakta olup, Dadaş Formasyonuna ait şeyl örneklerinin MDR (2.46-9.97) ve MDR' (0.71-0.91) oranları çok yüksektir. Bu değerlere göre Dadaş Formasyonuna ait örneklerin olgun olduğu ortaya çıkmaktadır.

Olgunluğun artışına paralel olarak artan  $MA(I)/MA(I+II)$  ve  $TA(I)/TA(I+II)$  steroid oranları Dadaş Formasyonuna ait örnekler için sırasıyla 0.15-0.35 ve 0.78-0.89 aralığında belirlenmiştir. %10'dan daha yüksek bu  $MA(I)/MA(I+II)$  ve  $TA(I)/TA(I+II)$  steroid oranları olgun (petrol penceresi) özelliği göstermektedir.

## 4. İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRME

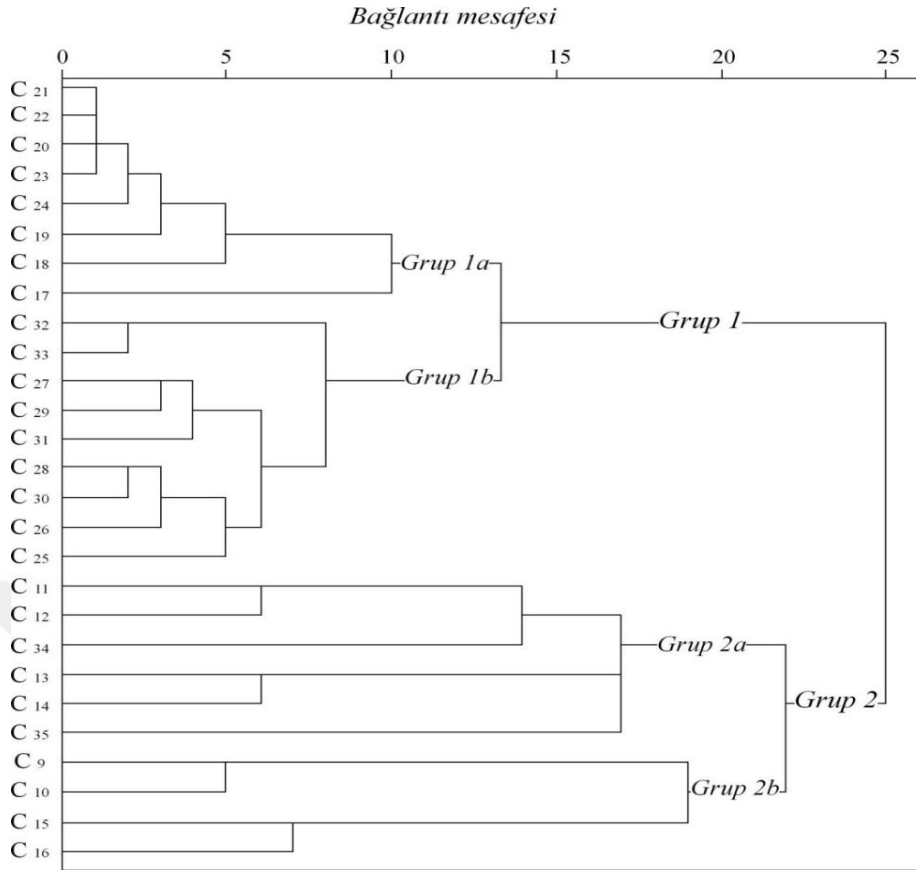
### 4.1 Giriş

İstatistiksel değerlendirmeler kapsamında, elde edilen verilere cluster (kümeleme) analizi uygulanmıştır. Cluster (kümeleme) analizi değişkenleri birbirinden farklı homojen sınıflara ayırabilme tekniklerinden birisidir. Bu teknikler arasında en yaygın kullanılan kümeleme tekniği hiyerarşik yöntemdir ve bu çalışma kapsamında verilere hiyerarşik kümeleme yöntemi uygulanmıştır. Korelasyon analizinden elde edilen sonuçların oldukça komplike olmasından ve değişken ilişkilerinin cluster analizi ile daha iyi değerlendirilebilmesinden dolayı cluster analizi uygulanmış ve değişkenlerin birbirlerine benzer davranış sergileyen ve yakın ilişki içinde olanları ortaya çıkarılmıştır. Bu doğrultuda single linkage ve Pearson's korelasyon katsayıları esas alınarak R-mode cluster analizi yani hiyerarşik cluster analizi uygulanmıştır.

### 4.2. n-alkanlar.

Cluster analizi denizel kaynak kayalarda tespit edilen C<sub>9</sub>-C<sub>35</sub> aralığında yer alan 27 *n*-alkan verisine uygulanmış ve elde edilen grafikte 2 ana grup gözlenmiştir (Şekil 150). Bu iki ana grup kendi içinde alt gruplara ayrılmaktadır. 1. Grubu orta ve yüksek moleküler ağırlıklı *n*-alkanlar oluşturmaktadır (C<sub>17</sub>-C<sub>33</sub>). 1. grubun alt gruplarından Grup 1a'yı algal organik maddeden kaynaklanan orta moleküler ağırlıklı *n*-alkanlar (C<sub>17</sub>-C<sub>24</sub>), Grup 1b'yi karasal organik maddeden kaynaklanan yüksek karbon numaralı *n*-alkanlar (C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub>) oluşturmaktadır. 2. grubu C<sub>9</sub>-C<sub>16</sub> aralığındaki düşük karbonlu *n*-alkanlar ve C<sub>34</sub>, C<sub>35</sub> oluşturmaktadır. C<sub>34</sub> ve C<sub>35</sub> *n*-alkanların düşük karbonlularla grup oluşturmasının nedeninin bütün sahalarda gözlenmemesinden (veri eksikliğinden) kaynaklandığı düşünülmektedir.

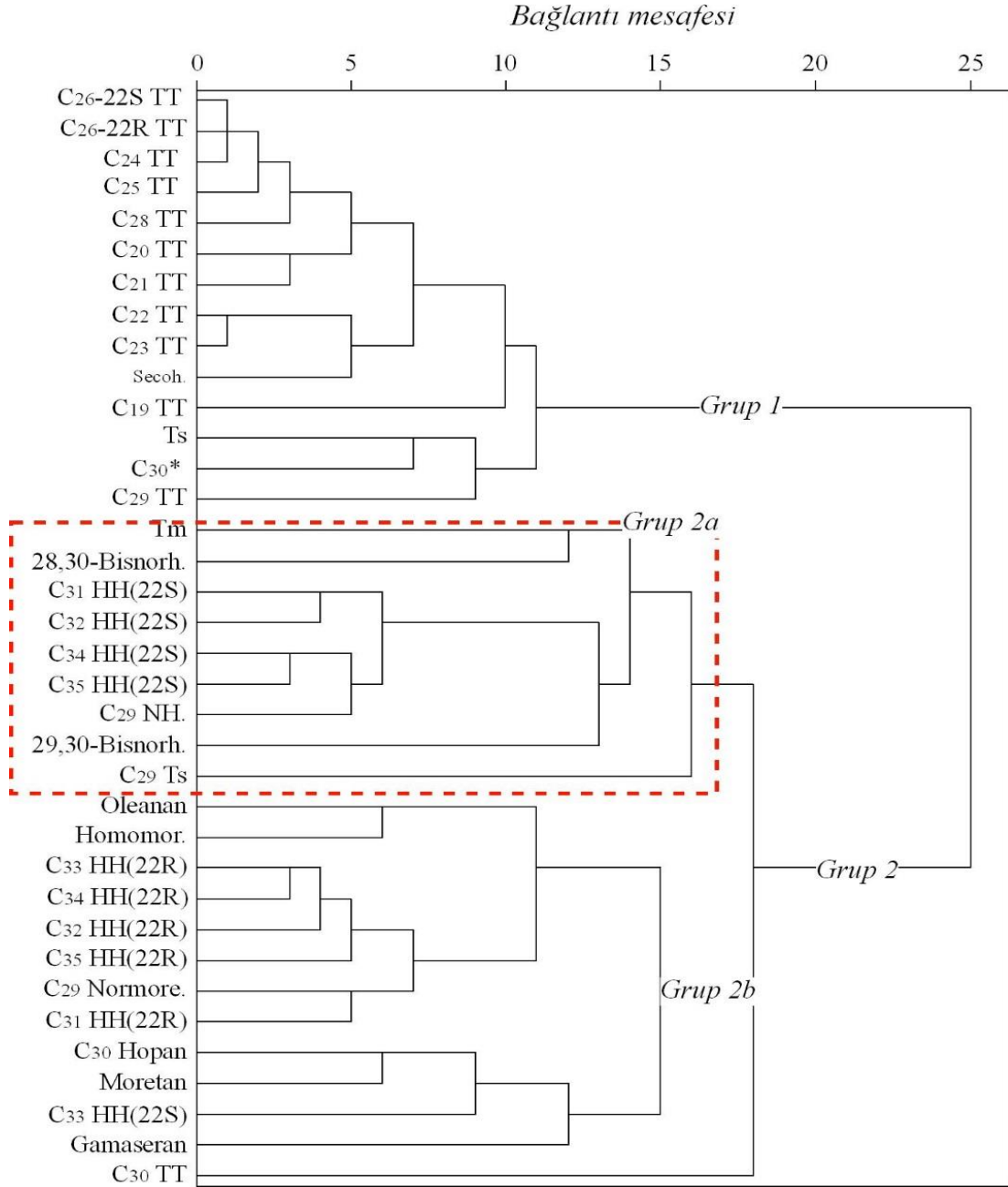
Cluster analizi sonuçlarına göre, denizel kaynak kayalarda orta karbon numaralı *n*-alkanlar ve yüksek karbon numaralı *n*-alkanların farklı kaynaklardan türemiştir. Orta karbon numaralı *n*-alkanlar daha çok denizel ve algal organik madde kaynaklı olup, yüksek karbon numaralıları ise karasal organik maddeyi temsil etmektedir.



Şekil 150. Denizel kaynak kayalara ait n-alkan verilerinden elde edilen Dendrogram.

### 4.3. Terpanlar.

Denizel kaynak kayalardan elde edilen 36 adet terpan verisine cluster analizi uygulanmış ve elde edilen diyagram Şekil 151'da verilmiştir. Cluster diyagramına göre denizel kaynak kayalardan elde edilen terpan bileşenleri 2 ana gruba ayrılmıştır. C<sub>30</sub> hariç bütün trisiklik terpanlar 1. grupta yer almakta olup, bu bileşenler birbirleriyle yakın ilişki içindedir ve aynı kayaktan (karasal girdi) gelmektedir. Grup 2 iki alt gruba ayrılmaktadır. 22S homohopanların birlikte davrandığı ve Grup 2a'yı oluşturduğu gözlenmektedir. Grup 2b'de ise 22R homohopanların birlikteliği gözlenmektedir. 22S ve 22R'nin ayrı gruplarda yer alması olgunluğa bağlı olarak 22S'nin artması 22R'nin ise azalması ve her iki değişkenin aralarında negatif ilişki olduğunun göstergesidir. Moretanın 22R homohopanlarla birlikte grup oluşturması bu bileşenin olgunlukla azalmasıyla ilişkilendirilebilir.

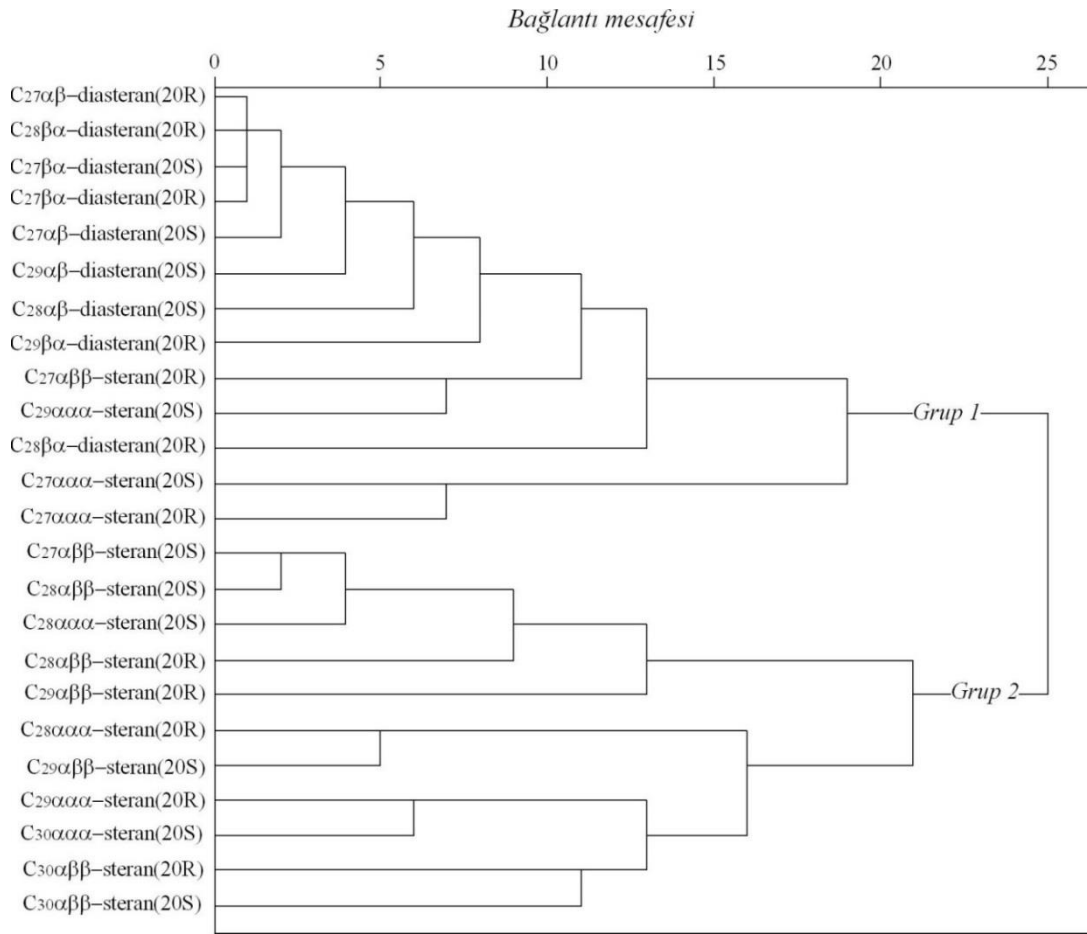


Şekil 151. Denizel kaynak kayalara ait terpan verilerinden elde edilen Dendrogram.

#### 4.4 Steranlar

Denizel kaynak kayalardan elde edilen 24 steran bileşenine cluster analizi uygulanmış ve elde edilen dendrogram Şekil 152’de verilmiştir. Denizel kaynak kayalardaki steran bileşenlerine ait dendrogramda iki grup gözlenmektedir. Diasteranların tamamı 1. grupta yer

almakta olup, bunlara  $C_{27}(\alpha\beta\beta-20S)$  hariç) steranlar eşlik etmektedir.  $C_{28}$ ,  $C_{29}(\alpha\alpha\alpha-20S)$  hariç) ve  $C_{30}$  steranlar ikinci grupta yer almakta ve 1. grupta yer alan bileşenlerden ayrılmaktadır. Böyle bir gruplaşma özellikle diasteranların ve steranların farklı faktörlerden etkilendiğini ya da farklı kaynaktan geldiğini göstermektedir.  $C_{28}$ ,  $C_{29}(\alpha\alpha\alpha-20S)$  hariç) ve  $C_{30}$  steranların farklı kaynaklardan türediği bilinmesine rağmen, birbirlerinden farklı bir grup oluşturmamıştır.  $C_{27}(\alpha\beta\beta-20S)$  hariç) 1. grupta yer alarak diğer steranlarla farklı davranış sergilemiştir.



Şekil 152. Denizel kaynak kayalara ait steran verilerinden elde edilen Dendrogram.



## 5. SONUÇLAR

Denizel kaynak kayaları temsilen seçilen Çağlayan, Dereköy, Ziyarettepe, Karababa, Karaboğaz ve Dadaş formasyonlarının kaynak kaya karakteristikleri ve çökel ortam koşulları Piroliz/TOK, GC ve GC-MS (doymun-aromatik biyomarker) analizlerinde elde edilen sonuçlar değerlendirilerek ortaya konulmuş ve ayrıca istatistiksel yöntemler kullanılarak n-alkan ve biyomarker verilerinin davranışları belirlenmiştir. Yapılan bu değerlendirmeler ışığında aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Çağlayan Formasyonundan Dranaz ve Yeşilçam lokasyonlarından alınan toplam 33 şeyl örneğinin TOK değerleri sırasıyla % 0.64-1.36 ve %0.57-1.52 aralığındadır ve orta-iyi kaynak kaya özelliğine sahiptirler. Dranaz lokasyonundaki şeyller Tip II kerojen içerirken, Yeşilçam lokasyonundakiler ise Tip III kerojen içermektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde Çağlayan Formasyonuna ait şeyller petrol gaz potansiyeline sahip kaynak kayalardır.
2. Dereköy Formasyonuna ait şeyl örneklerinin TOK değerleri %11.31-29.77 aralığında olup bu değerler şeyllerin mükemmel kaynak kaya özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Piroliz sonuçlarına göre Dereköy formasyonuna ait şeyller baskın olarak Tip II ve az oranda Tip I kerojen içermekte ve yüksek petrol potansiyeli taşımaktadırlar.
3. Ziyarettepe Formasyonuna ait şeyl örneklerinin TOK içeriği %1.20-5.59 aralığında yer almakta olup ve değerlere göre Ziyarettepe şeylleri iyi kaynak kaya özelliği göstermektedirler. Piroliz sonuçlarına göre şeyller baskın olarak Tip III az oranda da Tip II kerojen içermektedirler ve petrol potansiyeline sahip olmalarına rağmen baskın olarak gaz potansiyeli taşımaktadırlar.
4. Karababa Formasyonuna kireçtaşı örneklerinin TOK verileri %1.52-3.82 arasında değişmekte olup, bu değerler birimin iyi kaynak kaya özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Piroliz verilerine göre birim, Tip II kerojen içermektedir. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşları önemli oranda petrol potansiyeli taşımaktadırlar.
5. Karaboğaz Formasyonuna ait TOK değerleri 1.32-3.36 arasında yer almakta ve bu değerlere göre formasyon iyi kaynak kaya özelliği taşımaktadır. Piroliz sonucunda

- elde edilen verilere göre formasyon petrol potansiyeline sahip Tip II kerojenden oluşmaktadır.
6. Dadaş Formasyonuna ait şeyllerin TOK değerleri %1.47-3.76 arasında yer almakta ve iyi kaynak kaya özelliği göstermektedir. Piroliz verileri sonucunda formasyonun Tip II-III karışımından oluştuğu ve petrol-gaz potansiyeline sahip olduğu söylenebilir.
  7. Elde edilen verilere göre Dranaz bölgesinde Çağlayan Formasyonu baskın olarak denizel organik madde içerirken, Yeşilçam bölgesinde denizel organik maddenin yanında karasal organik madde de içermektedir ve birim suboksik-oksik koşullarda çökelmiştir. Elde edilen piroliz, GC ve biyomarker verilere göre Çağlayan Formasyonu erken olgun özellikte olup, özellikle Yeşilçam sahasında Dranaz sahasına göre daha yüksek olgunluğa sahiptir. Buna göre Çağlayan Formasyonuna ait şeyller bölgede hidrokarbon (petrol/gaz) türümü gerçekleştirmiş ve halen hidrokarbon potansiyeli taşıyan aktif kaynak kayalardır.
  8. Dereköy Formasyonuna ait şeyllerden elde edilen piroliz, GC ve GC-MS analiz sonuçları, baskın olarak denizel organik madde girdisinin olduğu, anoksik-yarı oksik çökeltme ortamını göstermektedir. Tmax ve biyomarker olgunluk verilerine göre siyah şeyller olgunlaşmamış olup, yüksek TOK ve hidrokarbon potansiyeline (petrol ve gaz) sahip olmalarına rağmen herhangi bir hidrokarbon türümü gerçekleştirmemiş potansiyel kaynak kayalardır.
  9. Ziyarettepe Formasyonu suboksik-oksik koşullarda çökelmiştir. Ziyarettepe Formasyonuna ait siyah şeyllerden elde edilen piroliz, GC ve biyomarker verilerine göre siyah şeyller yüksek olgunluk değerine sahip olup, petrol penceresinin üst sınırına yakın olgunluktadır. Formasyonun sahip olduğu H<sub>I</sub> değerleri şu an için daha çok gaz potansiyeline sahip olduğunu göstermesine rağmen, jeolojik devirler boyunca olgunluğa bağlı olarak hidrokarbon tırettiği ve buna bağlı olarak H<sub>I</sub> değerinin düştüğü düşünöldüğünde birimin petrol ve gaz tıretmiş olduğu söylenebilir.
  10. Karaboğaz Formasyonu denizel organik maddenin biriktiği, anoksik şartlarda çökelmiştir. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinden elde edilen TOK, piroliz, GC ve biyomarker verilerine göre kireçtaşları "iyi-mükemmel kaynak kaya" özelliğinde olup, denizel organik madde girdisinin olduğu anoksik bir ortamda çökelmiştir. Elde edilen verilere göre Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşları

"erken olgun" özelliğe sahip olup, petrol türüm aralığına girmiş, hidrokarbon (petrol ve doğal gaz) türetmiştir ve halen hidrokarbon türüm potansiyeline sahip aktif kaynak kayadır.

11. Karababa Formasyonu denizel organik maddenin baskın olarak biriktiği anoksik denizel ortamda depolanmıştır. Karababa Formasyonuna ait piroliz, GC ve biyomarker verileri killi kireçtaşı örneklerinin petrol penceresinde yer aldıklarını ve hidrokarbon (petrol ve gaz) türettiklerini göstermektedir. Killi kireçtaşı örneklerinin sahip oldukları TOK, Hİ değerleri formasyonun halen hidrokarbon türümü potansiyeline sahip, aktif kaynak kaya olduğunu göstermektedir. Elde edilen verilere göre, Karababa Formasyonuna ait killi kireçtaşları denizel organik madde girdisinin olduğu anoksik bir ortamda çökelmişlerdir.
12. Dadaş Formasyonuna ait siyah şeyl örneklerinin piroliz, GC ve biyomarker verilerine göre birimin baskın olarak denizel organik madde girdisinin olduğu suboksik çökel bir ortamda çökelediğini göstermektedir. Elde edilen olgunluk verileri siyah şeyllerin petrol penceresinin üst sınırına yakın olduğunu ve jeolojik devirler boyunca hidrokarbon türettiğini göstermektedir. Buna rağmen Tip II-III kerojen içermesi ve piroliz edilebilir organik madde içermesi halen petrol ve doğal potansiyelinin olduğunu göstermektedir.
13. Cluster analizi sonuçlarına göre, denizel kaynak kayalarda orta karbon numaralı *n*-alkanlar ve yüksek karbon numaralı *n*-alkanların farklı kaynaklardan türemiştir. Orta karbon numaralı *n*-alkanlar daha çok denizel ve algal organik madde kaynaklı olup, yüksek karbon numaralıları ise karasal organik maddeyi temsil etmektedir.
14. Formasyonlara ait terpan bileşenlerinin cluster analizinde trisiklik terpanların (C<sub>30</sub> hariç) birlikte davrandığı ve aynı faktörden etkilendikleri belirlenmiş olup, bu durum trisiklik terpanların benzer olarak karasal kökenli organik maddeden kaynaklandıklarını doğrulamaktadır. Homohopanlar bir grup oluşturmuş olup, bu grupta 22R ve 22S'lerin ayrıldığı iki alt grup bulunmaktadır. 22S ve 22R'nin ayrı gruplarda yer alması olgunluğa bağlı olarak 22S'nin artması 22R'nin ise azalması ve her iki değişkenin aralarında negatif ilişki olduğunun göstergesidir. Ayrıca moretan da 22R homohopanlara ait grupta yer almış olup, bu durum her iki bileşenin de olgunlukla azalması ile ilişkilendirilebilir.

15. Steran bileşenlerinin cluster analizi sonucunda genel olarak diasteranlar ve steranlar farklı grup oluşturmuş olup bu durum bu bileşenlerin farklı faktörlerden etkilendiğini ya da farklı kaynaklardan tündüklerini göstermektedir.



## 6. KAYNAKLAR

- Aderoju, T., 2016. Organic geochemical assessment of the Upper and Lower Members of the Bakken Formation, southern Saskatchewan (Master Thesis). Regina: University of Regina.
- Akdoğan, R., Okay, A., Sunal, G., Tari, G., Meinhold, G., ve Kylander-Clark, A., 2017. Provenance of a large Lower Cretaceous turbidite submarine fan complex on the Laurasian margin: Central Pontides, northern Turkey. Journal of Asian Earth Sciences (124), 309-329.
- Aliaga, M., ve Gunderson, B., 2002. *Interactive Statistics*. Prentice Hall.
- Atakul-Özdemir, A., 2017. Conodont zonation and the Devonian/Carboniferous (Famennian/Tournaisian) boundary in the Naltas section, eastern Taurides, Turkey. Journal of Asian Earth Sciences, 134, 94-102.
- Beaumont, E., ve Foster, N., 1999. Exploring for Oil and Gas Traps (AAPG Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology S. (Cilt 3). Tulsa, OK: American Association of Petroleum Geologist (AAPG).
- Brunn, J., Dumont, J., Grancianski, P., Gutnic, M., Juteau, T., Monod, O., ve Poisson, A., 1971. Outline of the geology of the Western Taurids. Campbell Ed. Petrol Expl Soc. of Libya.
- Budzinski, H., Garrigues, P., Connan, J., Devillers, J., Devillers, D., Radke, M., ve Oudin, J., 1995. Alkylated phenanthrene distributions as maturity and origin indicators in crude oils and rock extracts. Geochimica et Cosmochimica, 2043-2056.
- Cortes, J., Niño, J., Tobo, A., Gonzalez, C., ve Siachoque, S., 2013. Molecular organic geochemistry of the Apiay field in the Llanos basin, Colombia. Journal of South American Earth Sciences, 166-178.
- Demirel, I., 2004. Petroleum systems in the eastern and central Taurus region, Turkey. Marine and Petroleum Geology, 21, 1061–1071.
- Demirel, İ., Yurtsever, T., ve Guneri, S., 2001. Petroleum system of the Aydıman Region. Southeast Anatolia. Turkey. Marine and Petroleum Geology, 18, 391-410.
- Espitalié, J., Deroo, G., ve Marquis, F., 1985. Rock-Eval Pyrolysis and Its Applications. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 755-784.

- <https://ec.europa.eu/eurostat/documents/345175/7773495/TR.pdf>. 2019, Ocak
- Feke , B. Başkanlığı, Türkiye Cumhuriyeti Feke Belediye. Feke Belediye Başkanlığı: <http://www.feke.bel.tr/sayfa/cografyasi.html>. 2018, Eylül.
- Günaydin, Ö., 2005. Doğu toroslar bölgesi otokton paleozoyik birimlerinin hidrokarbon potansiyelinin araştırılması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hoşgör, İ., 2014. *Cardiolinka bohémica* (Barrande, 1881) – A first representative of the Late Silurian Bohemian type *Bivalvia* fauna from the northern Arabian Plate, Southeast Turkey. *C. R. Palevol*, 13, 147-155.
- Hoşgörmez, H., Yalçın, M., Soylu, C., ve Bahtiyar, İ., 2014. Origin of the hydrocarbon gases carbon dioxide and hydrogen sulfide in Dodan Field (SE-Turkey). Marine and Petroleum Geology, 57, 433-444.
- İşik, Ü., 2013. Derindere ve Çeltikli sahalarında (Bismil Doğu'su, Diyarbakir) Dadaş Formasyon'nun kil mineralojisi, inorganik ve organik jeokimyasal özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- İzitan, Y., 2004. Güneydoğu Anadolu X. ve XI. Bölgeler Paleozoik Birimlerin (Dadaş, Bedinan)Jeokimyasal Değerlendirmesi.
- Janbu, N., Kirman, E., Ilgar, A., ve Nemec, W., 2007. Late Cretaceous to Early Eocene Sedimentation in the Sinop–Boyabat Basin, North-Central Turkey: A Deep-Water Turbiditic System Evolving into Littoral Carbonate Platform. Research Gate, 401-456.
- Kallet, R., 2004, October. How to Write the Methods Section of a Research Paper. Respiratory Care, 49, 1229-1232.
- Kara-Gülbay, R., Yurtsever, T., Korkmaz, S., ve Demirel, I., 2010. Source rock potential and organic geochemistry of Cenomanian-Turonian black Shales, Western Taurus, SW Turkey. Journal of Petroleum Geology, 4(33), 355-370.
- Kara-Gülbay, R., ve Korkmaz, S., 2012. Occurrences and origin of oils and asphaltites from South East Anatolia (Turkey): Implications from organic geochemistry. Journal of Petroleum Science and Engineering, 90-91, 145-158.
- Kara-Gülbay, R., Sen, Ö., Korkmaz, S., ve Demirel, I., 2014. Lower Carboniferous Shales in the Eastern Tauride Belt, Southern Turkey: Source rock characteristics. Journal of Petroleum Geology, 37(1), 25-42.

- Kara-Gülbay, R., Korkmaz, S., Yaylalı, G., Hoş, F., ve İztan, Y., 2018. Denizel, Gösel ve Karasal organik maddelerin biyomarker ve C izotop karakteristiklerinin istatistiksel değerlendirilmesi: Petrol aramalarına uygulanması. Ankara.
- Korkmaz, S., ve Kara-Gülbay, R., 2007. Organic geochemical characteristics and depositional environments of the Jurassic coals in the eastern Taurus of Southern Turkey. International Journal of Coal Geology, 70(4), 292-304.
- Korkmaz, S., Kara-Gülbay, R., ve Haluk, Y., 2013. Organic geochemistry of the Lower Cretaceous black shales and oil seep in the Sinop Basin. Northern Turkey: An oilesource rock correlation study. Marine and Petroleum Geology(43), 272-283.
- Lafargue, E., Marquis, F., ve Pillot, D., 1998. Rock-Eval 6 Applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. (Cilt 53). France: Institut français du ptrole.
- Langford, F., ve Blanc-Valleron, M., 1990. Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs total organic carbon. AAPG Bulletin (American Association of Petroleum Geologists), 74(6), 799–804.
- McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K., ve Stankiewicz, A., 2011. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. Oilfield Review Summer - Schlumberger, 23(2), 32-43.
- Merrill, R., 1991. Source and migration processes and evaluation techniques (AAPG Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology S.). American Association of Petroleum Geologists (AAPG), 214 s.
- Moldowan, J., Seifert, W., ve Gallegos , E., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. AAPG, 69, 1255-1268.
- Mukhopadhyay, P., Wade, J., ve Kruege, M., 1995. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin, Canada. Organic Geochemistry, 85-104.
- Mlayim, ., ve Cemen, İ., 2013. The Derdere and Karababa Formations of Late Cretaceous Mardin Group in Cemberlitas Oil Field, Southeastern Turkey: Their Depositional Environment and Sequence Stratigraphy. American Association of Petroleum Geologists (AAPG), 1-3.
- Mlayim, O., Mancini, E., emen, İ., ve Yilmaz, İ., 2016. Upper Cenomanian-Lower Campanian Derdere and Karababa formations in the Çemberlitaş oil field, southeastern

- Turkey: their microfacies analyses, depositional environments, and sequence stratigraphy. Turkish Journal of Earth Sciences (TÜBITAK), 25, 46-63.
- Mustafa, K., Sephton, M., Watson, J., Spathopoulos, F., ve Krzywiec, P., 2015, September. Organic geochemical characteristics of black shales across the Ordovician–Silurian boundary in the Holy Cross Mountains, central Poland. Marine and Petroleum Geology, 66, 1042-1055.
- National Association of Geoscience Teachers (NAGT). [https://nagt.org/nagt/geoedresearch/toolbox/analysis\\_tools/index.html](https://nagt.org/nagt/geoedresearch/toolbox/analysis_tools/index.html). 2017, February.
- Núñez L., J., Ortiz M., J., ve Sánchez-Palencia, Y., 2017. Empleo de Biomarcadores para la reconstrucción paleoambiental de Cartagena (SE España) durante el Holoceno, Master Thesis, Universidad Politécnica de Madrid, E.T.S.I. de Minas y Energía (UPM), Madrid.
- Özdemir, F., ve Ünlügenç, U., 2013. Evaluation of Hydrocarbon Potential and Stratigraphy of Gökiçi (Diyarbakır) Structure. Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture, 28(1), 127-141.
- Özdemir, F., ve Ünlügenç, U., 2013. Gökiçi (Diyarbakır) Yapısının Stratigrafisi ve Hidrokarbon. Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture, 28(1), 127-141.
- Özkan, R., ve Altiner, D., 2019. The Cretaceous Mardin Group carbonates in southeast Turkey: Lithostratigraphy, foraminiferal biostratigraphy, microfacies and sequence stratigraphic evolution. Cretaceous Research, 98, 153-178.
- Öztürk, S., Demirel, I., ve Günay, Y., 2016. Petroleum source rock potential of the Silurian Dadas, shales in the Hazro and Korudağ regions of Southeast Anatolia, Turkey. Marine and Petroleum Geology, 75, 53-67.
- Peters, K., Moldowan, J., ve Walters, C., 2005. The Biomarker Guide: Volume 2. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History (Cilt 2). California, United States: Cambridge University Press, 465-1155s.
- Price, P., 2013. Psychology Research Methods: Core Skills and Concepts. FlatWorld.
- Radke, M., Welte, D., ve Willsch, H., 1991. Distribution of Alkylated Aromatic Hydrocarbons and dibenzothiophenes in rock of the Upper Rhine Graben. Chem. Geol, 325-341.



- Rafferty, J. Encyclopædia Britannica. Encyclopædia Britannica: <https://www.britannica.com/place/Pangea>. 2020.
- Rallakis, D., 2015. Geochemical Comparison of Oils and Source Rocks from Barents Sea, Master Thesis in Geosciences, University of Oslo, Oslo.
- Rincón Educativo, E. Rincón Educativo, Energía y Medio Ambiente. . Rincón Educativo, Energía y Medio Ambiente. : <http://www.rinconeducativo.org/es/recursos-educativos/introduccion-que-es-y-de-donde-proviene-el-petroleo>. 2020.
- Salkind, N. J., 2010. Encyclopedia of Research Design. SAGE.
- Sari, A., ve Bahtiyar, I., 1999. Geochemical evaluation of the Besikli oilfield, Kahta, Adiyaman, Turkey. Marine and Petroleum Geology, 16, 151-164.
- Schaefer, R., 1999. Encyclopedia of Geochemistry. C. Marshall , ve R. Fairbridge içinde, Encyclopedia of Geochemistry. Kluwer Academic Publishers.
- Seifert, W., ve Moldowan , J., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration.
- Tekin, U., Okuyucu, C., ve Bedi, Y., 2015. Post-Conference Excursion: Four day field trip to the Antalya Nappes. The Internatinal Association of Radiolarist (s. 48). Antalya: Radi Laria.
- Tissot, B., W, ve Welte, D., 1984. Petroleum formation and occurence. Dietrich Welte.
- Tüysüz, O., Melinte-Dobrinescu, M., Yilmaz, İ., Kirici, S., Švabenická, L., ve Skupien, P., 2016. The Kapanboğazı formation: A key unit for understanding Late Cretaceous evolution of the Pontides, N Turkey. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology (PALAEO), 441(3), 565-581.
- Yurtsever, T., 2003. Antalya napları kretase yaşlı birimlerinin (Batı Toroslar / Türkiye) hidrokarbon Kaynak kaya potansiyelinin incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

Edgar David MOLİNA COTE, 02.01.1987 yılında Tachira, San Cristobal Merkeste - Venezuela doğdu. İlk öğretimini Caracas'ta tamamladı ve orta öğretimini San Cristobal'da tamamladı. 2005 yılında La Universidad del Zulia (L.U.Z) Mühendislik Fakültesi Petrol Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2011 yılında Petrol mühendisliği lisans programını tamamlayarak Petrol mühendisi unvanını aldı. 2017 yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans programına başladı.