

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

156044

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KÜZEYBATI ANADOLU'DAKİ BİTÜMLÜ ŞEYLLERİN  
ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ, ÇÖKELME  
ORTAMLARI VE HİDROKARBON POTANSİYELİ

Jeoloji Yük. Müh. Reyhan KARA GÜLBAY

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Doktor"  
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30.03.2004  
Tezin Savunma Tarihi : 26.04.2004

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. M. Namık YALÇIN  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI  
Jüri Üyesi : Doç. Dr. Cemil YILMAZ  
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Kemal AKDAĞ

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Yusuf AYVAZ

TRABZON 2004



*Bana güç verdiği için eşim Murat GÜLBAY'a  
ve  
biricik kızımız Sıla'ya.....*

## ÖNSÖZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulan bu çalışmada; Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu (Göynük-Bolu), Hatıldığ (Göynük-Bolu), Gölpaazarı (Bilecik) ve Bahçecik (İzmit) bölgelerinde bulunan bitümlü şeylerin organik jeokimyasal özelliklerinin araştırılması ve bu sahalardaki bitümlü şeylerin birbirleri ile benzerliklerinin ya da farklılıklarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmanın gerçekleşmesinde;

Danışmanlığımı üstlenerek tez çalışmamı yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesinde yer alan ve katkılarıyla bu çalışmayı yönlendiren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Nurettin YAYLI ve Doç. Dr. Cemil YILMAZ'a teşekkür ederim. Bu çalışmada analizlerin yapılması ve değerlendirilmesi aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yaralandığım, bu çalışmaya önemli katkıları olan TPAO Araştırma Grubu Jeokimya biriminden Jeoloji Yük. Müh. Haluk İZTAN'a teşekkür ederim.

Arazi çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan değerli arkadaşlarım Jeoloji Yük. Müh. İlknur ALİYAZICIOĞLU ve Jeoloji Yük. Müh. Selda YURDUSEVEN'e, sondaj karotlarından örnekleme işlemi ve laboratuvarında örnek öğütme işlemleri sırasında yardımlarını esirgemeyen meslektaşım Jeoloji Yük. Müh. Ömer GÜNDÜZ'e ve literatür çalışmalarım sırasındaki katkılarından dolayı değerli arkadaşım MTA'dan Jeoloji Yük. Müh. Abdullah ÇUBUKÇU'ya teşekkür ederim. Bu çalışma için gerekli olan bazı bitümlü şey örneklerinin yaptıkları sondajlardan temin edilmesine izin veren Maden Teknik Arama Genel Müdürlüğü'ne ve karot bankası sorumlusu Jeoloji Müh. Sadettin DİDİK'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca gerek literatür ve gerekse de karotlardan örnek alımı sırasında yardımlarını esirgemeyen bütün M.T.A. personeline teşekkür ederim.

Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen American Association Petroleum Geologists (AAPG) ve Karadeniz Teknik Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Bu çalışmanın her aşamasında yanımda olan, karşılaştığım zorluklar ve sıkıntıları benimle paylaşan sevgili eşim Jeoloji Müh. Murat GÜLBAY'a teşekkürlerimi sunarım.

Reyhan KARA GÜLBAY  
Trabzon, 2004

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVIII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XXI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Coğrafik Konum.....	1
1.3. Önceki Çalışmalar.....	3
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	7
2.1 Materyal ve Yöntem.....	7
2.1.1. Arazi Çalışmaları.....	7
2.1.2 Laboratuvar Çalışmaları.....	7
2.1.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri.....	8
2.1.2.2. Özütleme (Ekstraksiyon) Analizi.....	9
2.1.2.3. Kolon Kromatografi Analizi.....	9
2.1.2.4. Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	10
2.1.2.5. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	10
3. BULGULAR.....	11
3.1. Genel Jeoloji.....	11
3.1.1. Giriş.....	11
3.1.2. Beypazarı (Ankara) Sahası.....	11
3.1.2.1. Bitümlü Şeyller.....	14
3.1.3. Seyitömer (Kütahya) Sahası.....	18
3.1.3.1. Bitümlü Şeyller.....	18
3.1.4. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) Sahası.....	23
3.1.4.1. Bitümlü Şeyller.....	23
3.1.5. Hatıldağ (Göynük-Bolu) Sahası.....	28



3.1.5.1.	Bitümlü Şeyler.....	28
3.1.6.	Gölpazarı (Bilecik) Sahası.....	33
3.1.6.1.	Bitümlü Şeyler.....	33
3.1.7.	Bahçecik (İzmit) Sahası.....	39
3.1.7.1.	Bitümlü Şeyler.....	39
3.2.	Organik Jeokimya.....	44
3.2.1.	Giriş.....	44
3.2.2.	Toplam Organik Karbon (TOK) ve Piroliz (Rock-Eval) Analizleri.....	44
3.2.2.1.	Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi.....	44
3.2.2.2.	Piroliz (Rock-Eval) Analizi.....	45
3.2.2.3.	Organik Madde Miktarı.....	46
3.2.2.4.	Organik Madde Tipi.....	47
3.2.2.5.	Organik Madde Olgunluğu.....	48
3.2.2.6.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	49
3.2.3.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	50
3.2.3.1.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	51
3.2.3.1.1.	n-alkan Dağılımları.....	52
3.2.3.1.2.	Pristan/Fitan (Pr/Ph) Oranı.....	52
3.2.3.1.3.	İzopirenoit/n-alkan Oranları.....	53
3.2.3.1.4.	CPI İndeksi.....	53
3.2.3.2.	Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	54
3.2.3.2.1.	Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri.....	58
3.2.3.2.2.	Biyomarker Olgunluk Parametreleri.....	62
3.2.4.	Beypazarı (Ankara) Bitümlü Şeylerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri.....	64
3.2.4.1.	Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizi.....	64
3.2.4.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	64
3.2.4.1.2.	Organik Madde Tipi.....	66
3.2.4.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	67
3.2.4.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	68
3.2.4.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	68
3.2.4.2.1.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	69
3.2.4.2.2.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	70

3.2.4.2.2.1.	Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı.....	71
3.2.4.2.2.2.	Organik Madde Olgunluğu.....	75
3.2.4.3.	İrdeleme.....	75
3.2.5.	Seyitömer (Kütahya) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri.....	77
3.2.5.1.	Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizi.....	77
3.2.5.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	78
3.2.5.1.2.	Organik Madde Tipi.....	79
3.2.5.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	80
3.2.5.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	81
3.2.5.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	82
3.2.5.2.1.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	82
3.2.5.2.2.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	83
3.2.5.2.2.1.	Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı.....	84
3.2.5.2.2.2.	Organik Madde Olgunluğu.....	87
3.2.5.3.	İrdeleme.....	88
3.2.6.	Himmetoğlu (Göynük-Bolu) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri.....	90
3.2.6.1.	Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizi.....	90
3.2.6.1.1.	Toplam Organik Madde Miktarı.....	90
3.2.6.1.2.	Organik Madde Tipi.....	91
3.2.6.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	93
3.2.6.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	93
3.2.6.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	94
3.2.6.2.1.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	95
3.2.6.2.2.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	97
3.2.6.2.2.1.	Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı .....	98
3.2.6.2.2.2.	Organik Madde Olgunluğu.....	102
3.2.6.3.	İrdeleme.....	102
3.2.7.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) Bitümlü şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri.....	105
3.2.7.1.	Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri.....	105
3.2.7.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	105
3.2.7.1.2.	Organik Madde Tipi.....	106
3.2.7.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	108

3.2.7.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	108
3.2.7.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	109
3.2.7.2.1.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	110
3.2.7.2.2.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	112
3.2.7.2.2.1.	Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı.....	112
3.2.7.2.2.2.	Organik Madde Olgunluğu.....	116
3.2.7.3.	İrdeleme.....	117
3.2.8.	Gölpazarı (Bilecik) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri.....	119
3.2.8.1.	Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri.....	119
3.2.8.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	119
3.2.8.1.2.	Organik Madde Tipi.....	120
3.2.8.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	121
3.2.8.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	122
3.2.8.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	122
3.2.8.2.1.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	122
3.2.8.2.2.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	126
3.2.8.2.2.1.	Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı.....	126
3.2.8.2.2.2.	Organik Madde Olgunluğu.....	130
3.2.8.3.	İrdeleme.....	130
3.2.9.	Bahçecik (İzmit) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri.....	132
3.2.9.1.	Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri.....	132
3.2.9.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	133
3.2.9.1.2.	Organik Madde Tipi.....	134
3.2.9.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	135
3.2.9.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	137
3.2.9.2.	Özüt (Bitüm) Analizleri.....	137
3.2.9.2.1.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	137
3.2.9.2.2.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	140
3.2.9.2.2.1.	Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı.....	141
3.2.9.2.2.2.	Organik Maddenin Olgunluğu.....	144
3.2.9.3.	İrdeleme.....	145
3.3.	Bitümlü Şeyl Sahalarının Deneytirilmesi.....	147
3.3.1.	Genel Jeoloji.....	147

3.3.2.	Organik Jeokimyasal Değerlendirmeler.....	149
3.3.2.1.	Piroliz (Rock-Eval) /TOK Analizleri.....	149
3.3.2.1.1.	Organik Madde Miktarı.....	149
3.3.2.1.2.	Organik Madde Tipi.....	150
3.3.2.1.3.	Organik Madde Olgunluğu.....	151
3.3.2.1.4.	Hidrokarbon Potansiyeli.....	152
3.3.2.2.	Gaz Kromatografi (GC) Analizi.....	153
3.3.2.3.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi.....	157
3.3.3.	İrdeleme.....	164
4.	SONUÇLAR.....	167
5.	KAYNAKLAR.....	170
6.	EKLER.....	179
	ÖZGEÇMİŞ.....	209



## ÖZET

Bu çalışmada Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bölgelerinde (KB Anadolu) yer alan Tersiyer yaşlı bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri oldukça yüksek TOK değerlerine sahiptirler. Genel olarak bütün sahalara ait bitümlü şeyller yüksek HI ve düşük OI değerleri ile tipiktirler. Piroliz/TOK analiz sonuçlarına göre Beypazarı, Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri Tip I kerojen, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeylleri ise baskın olarak Tip I, az oranda da Tip II kerojen içermektedir.  $T_{max}$  değerleri, bütün sahalara ait bitümlü şeyllerin olgunlaşmadığını ve herhangi bir petrol türümü gerçekleştirmediğini göstermektedir.

Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeyllerinin GC analizi sonucunda elde edilen gaz kromatogramlarında sadece  $C_{17}$  ve  $C_{18}$  n-alkanlar kaydedilmiş, diğer n-alkanlar tespit edilememiştir. Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllere ait gaz kromatogramlarında genellikle düşük numaralı n-alkanların daha baskın olduğu bimodal bir dağılım gözlenmektedir. Böyle bir dağılım bu bitümlü şeyllerin baskın olarak algal ve daha az oranda karasal organik madde içerdiğini göstermektedir. Pr/Ph oranına göre Beypazarı, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeylleri anoksik; Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri ise suboksik bir ortamda çökelmiştir.

GC-MS analizi ile elde edilen m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramından hesaplanan biyomarker parametreleri bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini işaret etmektedir. Tuzluluğa işaret eden gamaseran, Beypazarı sahası dışındaki bitümlü şeyller için kaydedilmiştir. Diğer biyomarker parametreleri de dikkate alındığında, bütün bitümlü şeyllerin tuzlu bir çökme ortamında oluştuğu ortaya çıkmaktadır. Genel olarak veriler, bütün bitümlü şeyllerin gölsel bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. Bununla birlikte, yalnız Seyitömer bitümlü şeylleri için kaydedilen iz miktardaki  $C_{30}$  steran denizel katkıya işaret etmekte ve bu zaman zaman denizel etkiye maruz kalan gölsel bir çökme ortamının varlığını ortaya koymaktadır. Genel olarak bakıldığında bitümlü şeyller hidrokarbon türetebilecek yeterli olgunluk düzeyine ulaşmamışlardır.

**Anahtar Kelimeler:** Bitümlü Şeyl, KB Anadolu, TOK, Kerojen, Olgunluk, n-alkan, Biyomarker, GC, GC-MS

## SUMMARY

### **Organic Geochemistry Characteristics, Depositional Environments and Hydrocarbons Potential of Bituminous Shales in Northwest Anatolia**

In this study, organic geochemical characteristics of the Tertiary aged bituminous shales in Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı and Bahçecik areas (NW Anatolia) have been examined.

The bituminous shales in all the studied areas have significantly high TOC values. In general, they are typical with high HI and low OI values. Pyrolysis/TOC analysis results indicate that Beypazarı, Himmetoğlu, Gölpaazarı and Bahçecik shales contain only Type I kerogen. Seyitömer and Hatıldağ, however, minor amounts of Type II kerogen in addition to Type I kerogen.  $T_{max}$  values for these shales indicate that they are all immature and haven't generated petroleum.

Gas chromatograms of Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı and Bahçecik shales show a bimodal distribution dominated with low number n-alkanes. Such a distribution indicates that these shales are composed predominantly of algae and minor amounts of terrestrial organic matter. Pr/Ph ratios of the shales suggest that an anoxic depositional environment for the Beypazarı, Seyitömer and Hatıldağ shales, and a suboxic environment for the Himmetoğlu, Gölpaazarı and Bahçecik shales deposited.

The biomarker parameters calculated using m/z 217 and m/z 191 mass chromatograms obtained by GC-MS analysis indicate that the bituminous shales include immature organic matter. Gammacerane, a typical biomarker for saline depositional environment, has been determined for all shales except those from the Beypazarı area. When other biomarker parameters are taken into account, it is apparent that all shales deposited in saline environments. In general, the data gained, indicate lacustrine depositional environments for the shales in all the studied areas. However, trace amounts of C<sub>30</sub> sterane found in only shales from the Seyitömer area indicate marine input and suggest lacustrine depositional environment that was occasionally inundated by the sea. In general, The shales studied in this research have not reached the degree of maturation to be able to generate hydrocarbon.

**Key Words:** Bituminous Shale, NW Anatolia, TOC, Kerogen, Maturation, n-alkane, Biomarker, GC, GC-MS

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa No</u></b>
Şekil 1. Çalışma sahalarına ait yer bulduru haritası.....	2
Şekil 2. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit.....	12
Şekil 3. Peypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahasının jeolojik haritası.....	13
Şekil 4. Beypazarı (Ankara) sahasındaki bitümlü şeyllerin arazide uzaktan görünümü.....	15
Şekil 5. Beypazarı (Ankara) sahasındaki bitümlü şeyllerin arazide yakından görünümü.....	15
Şekil 6. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahasındaki BB-1 sondajına ait kuyu logu ve seçilen örnekler.....	16
Şekil 7. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahasındaki 1037 sondajına ait kuyu logu ve seçilen örnekler.....	17
Şekil 8. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl sahasının genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesiti.....	19
Şekil 9. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl sahasına ait jeolojik harita.....	20
Şekil 10. Seyitömer (Kütahya) sahasındaki bitümlü kayaçların arazideki görünümü.....	21
Şekil 11. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl sahasında yer alan BS-5 sondaj logu ve seçilen örnekler.....	22
Şekil 12. Himmetoğlu bitümlü şeyl sahasının genelleştirilmiş stratigrafik dikmekesiti.....	24
Şekil 13. Himmetoğlu bitümlü şeyl sahasının jeolojik haritası.....	25
Şekil 14. Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin arazideki görünümü.....	26
Şekil 15. Himmetoğlu (Bolu) sahasında yapılan 88/3 sondajına ait kuyu logu ve seçilen örnekler.....	27
Şekil 16. Hatıldağ (Bolu) bitümlü şeyl sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit.....	29
Şekil 17. Hatıldağ (Bolu) bitümlü şeyl sahasına ait genel jeoloji haritası.....	30
Şekil 18. Hatıldağ bitümlü şeyl sahasındaki bitümlü şeyllerin arazideki görünümleri.....	31
Şekil 19. Hatıldağ (Bolu) bitümlü şeyl sahasında yer alan G-2 sondajına ait kuyu logu ve seçilen örnekler.....	32
Şekil 20. Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit.....	34
Şekil 21. Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl sahasının genel jeoloji haritası.....	35



Şekil 22.	Gölpazarı (Bilecik) sahasındaki bitümlü şeyllerin arazide uzaktan görünümü.....	37
Şekil 23.	Gölpazarı (Bilecik) sahasındaki bitümlü şeyllerin arazide yakından görünümü.....	37
Şekil 24.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl istifinin ölçülü stratigrafik kesiti ve seçilen örnekler.....	38
Şekil 25.	Bahçecik (İzmit) bitümlü şeyl sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit.....	40
Şekil 26.	Bahçecik (İzmit) bitümlü şeyl sahasının jeoloji haritası.....	41
Şekil 27.	Bahçecik (İzmit) sahasındaki bitümlü şeyllerin arazideki görünümü.....	42
Şekil 28.	Bahçecik (İzmit) sahasında yer alan bitümlü şeyl istifine ait ölçülü stratigrafik kesit ve seçilen örnekler.....	43
Şekil 29.	Rock-Eval II tarafından analiz edilen organik fraksiyonlar.....	46
Şekil 30.	Biyomarker olgunluk parametreleri ve vitrinit yansıması (Ro) arasındaki ilişki.....	64
Şekil 31.	Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyllere ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği.....	65
Şekil 32.	S <sub>2</sub> -TOK kerojen sınıflama diyagramında Beypazarı bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	66
Şekil 33.	H <sub>I</sub> -O <sub>I</sub> kerojen sınıflama grafiği ve Beypazarı bitümlü şeyl örneklerinin bu grafikteki dağılımı.....	67
Şekil 34.	H <sub>I</sub> -T <sub>max</sub> kerojen sınıflama grafiği ve Beypazarı bitümlü şeyl örneklerinin bu grafikteki dağılımı.....	67
Şekil 35.	Beypazarı bitümlü şeyl sahasına ait BB-1 sondaj logu ve bu sondajından seçilen bitümlü şeyl örneklerinin TOK ve T <sub>max</sub> değerlerinin derinliğe bağlı değişim grafikleri.....	69
Şekil 36.	Beypazarı bitümlü şeyl sahasına ait 1037 sondaj logu ve bu sondajından seçilen bitümlü şeyl örneklerinin TOK ve T <sub>max</sub> değerlerinin derinliğe bağlı değişim grafikleri.....	69
Şekil 37.	Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütün doymuş fraksiyonunun gaz kromatogramı.....	70
Şekil 38.	Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütün doymuş fraksiyonunun GC-MS analizi sonucunda elde edilen ve steran dağılımlarını gösteren m/z 217 kütle kromatogramı.....	71
Şekil 39.	Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütün doymuş fraksiyonunun GC-MS analizi sonucunda elde edilen ve triterpan dağılımlarını gösteren m/z 191 kütle kromatogramı.....	72



Şekil 40.	Bey pazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğinden (ABB-4) elde edilen özütü ait doymuş fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> steranların [5α(H), 14α(H), 17α(H)-20S+20R; 5α(H), 14β(H), 17β(H)-20S+20R] bolluklarını ve çökeltme ortamlarını gösteren üçgen diyagram.....	74
Şekil 41.	Bey pazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütün m/z 191 kütle kromatogramlarından tespit edilen C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> 17α(H),21β(H) -22S+22R homohopanların % dağılım grafiği.....	74
Şekil 42.	Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneklerine ait TOK değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği.....	78
Şekil 43.	S <sub>2</sub> -TOK kerojen sınıflama diyagramında Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	79
Şekil 44.	Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde Seyitömer bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	80
Şekil 45.	Hİ-T <sub>max</sub> kerojen sınıflama grafiğinde Seyitömer bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	80
Şekil 46.	BS-5 kuyu logu ve bu kuyu logundan seçilen bitümlü şeyl örneklerine ait TOK ile T <sub>max</sub> değerlerinin derinliğe bağlı değişim grafikleri.....	81
Şekil 47.	Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	82
Şekil 48.	Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğine (KS-8) ait özütün doymuş fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri analizi sonucunda elde edilen m/z 217 kütle kromatogramı.....	83
Şekil 49.	Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğine (KS-8) ait özütün doymuş fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri analizi sonucunda elde edilen m/z 191 kütle kromatogramı.....	84
Şekil 50.	Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütü ait doymuş fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> steranların [5α(H), 14α(H), 17α(H)-20S+20R; 5α(H), 14β(H), 17β(H)-20S+20R] bolluklarını ve çökeltme ortamını gösteren üçgen diyagramı.....	86
Şekil 51.	Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramından tespit edilen C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-22S+22R homohopanolara ait yüzde dağılım grafiği.....	87
Şekil 52.	Himmetoğlu (Bolu) Bitümlü şeyl örneklerine ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği.....	91
Şekil 53.	S <sub>2</sub> -TOK kerojen sınıflama diyagramında Himmetoğlu bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	92

Şekil 54.	Hİ-Oİ kerojen tipi sınıflama diyagramında Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	92
Şekil 55.	Hİ-T <sub>max</sub> kerojen tipi sınıflama diyagramında ve Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	92
Şekil 56.	88/3 sondaj logu ve bu sondaja ait örneklerin TOK ve T <sub>max</sub> değerlerinin derinliğe göre dağılım grafikleri.....	94
Şekil 57.	Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	95
Şekil 58.	Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların % dağılım grafiği.....	96
Şekil 59.	Ph/Pr-Pr/nC <sub>17</sub> diyagramında Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün çökelme ortamı tayini.....	97
Şekil 60.	Pr/nC <sub>17</sub> -Ph/nC <sub>18</sub> diyagramında Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğine (BH-10) ait özütün kerojen tipi tayini.....	97
Şekil 61.	Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 217 kütle kromatogramı.....	98
Şekil 62.	Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 191 kütle kromatogramı.....	99
Şekil 63.	Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özüte ait doygun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> steranların [5α(H), 14α(H), 17α(H)-20S+20R; 5α(H), 14β(H), 17β(H)-20S+20R] bolluklarını ve çökelme ortamlarını gösteren üçgen diyagram.....	101
Şekil 64.	Himmetoğlu Bitümlü (Göynük-Bolu) şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramında kaydedilen C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-22S+22R homohopanların % dağılım grafiği.....	101
Şekil 65.	Hatıldığ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyllere ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği.....	106
Şekil 66.	S2-TOK kerojen sınıflama diyagramındaHatıldığ bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı	106
Şekil 67.	Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde Hatıldığ bitümlü şeyl örneklerinin dağılımları.....	107

Şekil 68.	Hİ-T <sub>max</sub> kerojen sınıflama Hatıldağ bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	107
Şekil 69.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl sahsına ait G-2 sondaj logu ve TOK ile T <sub>max</sub> değerlerinin bu log üzerinde derinliğe bağlı değişim grafikleri.....	109
Şekil 70.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğine (BHD-10) ait özütün doygun fraksiyonlarının gaz kromatogramı.....	110
Şekil 71.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğine (BHD-10) ait özütün doygun fraksiyonlarının gaz kromatogramından tespit edilen n-alkanların % dağılım grafiği.....	111
Şekil 72.	Ph/Pr-Pr/nC <sub>17</sub> diyagramında Hatıldağ bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün çökeltme ortamı tayini.....	112
Şekil 73.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 217 kütle kromatogramı.....	113
Şekil 74.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 191 kütle kromatogramı.....	113
Şekil 75.	Hatıldağ bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özüte ait doygun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> steranların [5α(H), 14α(H), 17α(H)-20S+20R; 5α(H), 14β(H), 17β(H)-20S+20R] bolluklarını ve çökeltme ortamlarını gösteren üçgen diyagram.....	115
Şekil 76.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğine (BHD-10) ait özütün m/z 191 kütle kromatogramından tespit edilen C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> 17α(H), 21β(H)-22S+22R homohopanların % dağılım grafiği.....	116
Şekil 77.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyllere ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılımı.....	120
Şekil 78.	S <sub>2</sub> -TOK kerojen sınıflama grafiği ve Gölpazarı bitümlü şeyllerinin bu diyagramdaki konumları.....	121
Şekil 79.	Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde Gölpazarı bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	121
Şekil 80.	Hİ-T <sub>max</sub> kerojen sınıflama grafiğinde Gölpazarı bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	121
Şekil 81.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl istifine ait ölçülül stratigrafik kesit ve bu kesitte Toplam Organik Karbon (TOK) ve T <sub>max</sub> değerlerinin kalınlığa bağlı değişim grafiği.....	123
Şekil 82.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	124

Şekil 83.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarına ait gaz kromatogramından tespit edilen n-alkanların % dağılım grafiği.....	124
Şekil 84.	Ph/Pr-Pr/nC <sub>17</sub> diyagramında Gölpazarı bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün çökeltme ortamı tayini.....	125
Şekil 85.	Pr/nC <sub>17</sub> -Ph/nC <sub>18</sub> diyagramında Gölpazarı bitümlü şeyl örneğine ait özütün kerojen tipi tayini.....	126
Şekil 86.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 217 kütle kromatogramı.....	127
Şekil 87.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 191 kütle kromatogramı.....	127
Şekil 88.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özüte ait doymuş fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> steranların [5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-20S+20R; 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-20S+20R] bolluklarını ve çökeltme ortamını gösteren üçgen diyagram.....	129
Şekil 89.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğine ait özütün doymuş fraksiyonlarının m/z 191 kütle kromatogramlarından tespit edilen C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-22S+22R .....	130
Şekil 90.	Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği.....	133
Şekil 91.	S <sub>2</sub> -TOK kerojen sınıflama grafiğinde Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	134
Şekil 92.	Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	135
Şekil 93.	Hİ-T <sub>max</sub> kerojen sınıflama grafiğinde Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	135
Şekil 94.	Bahçecik ölçülü stratigrafik kesiti ve TOK ile T <sub>max</sub> değerlerinin derinliğe göre değişim grafikleri.....	136
Şekil 95.	Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı.....	138
Şekil 96.	Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarına ait gaz kromatogramından tespit edilen n-alkanların yüzde dağılım grafiği.....	138
Şekil 97.	Ph/Pr-Pr/nC <sub>17</sub> diyagramında Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özütün çökeltme ortamı tayini.....	139

Şekil 98.	Pr/nC <sub>17</sub> -Ph/nC <sub>18</sub> diyagramında Bahçecik bitümlü şeyl örneğine (İB-8) ait özütün kerojen tipi tayini.....	139
Şekil 99.	Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 217 kütle kromatogramı.....	140
Şekil 100.	Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramı.....	141
Şekil 101.	Bahçecik (İzmit) bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün ait doygun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> steranların [5α(H), 14α(H), 17α(H)-20S+20R; 5α(H), 14β(H), 17β(H)-20S+20R] bolluklarını ve çökelme ortamlarını gösteren üçgen diyagram.....	143
Şekil 102.	Bahçecik (İzmit) bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramından tespit edilen C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-22S+22R homohopanlara ait % dağılım grafiği.....	144
Şekil 103.	Beypazarı (Ankara), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu), Gölpazarı (Bilecik), Bahçecik (İzmit) ve Seyitömer (Seyitömer) sahalarına ait lokasyon haritası ve bu sahalarda gözlenen Tersiyer istifleri.....	148
Şekil 104.	Bahçecik (a), Beypazarı (b), Seyitömer (c), Hatıldağ (d), Gölpazarı (e) ve Himmetoğlu (f) bitümlü şeyl sahalarına ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafikleri.....	150
Şekil 105.	S <sub>2</sub> -TOK kerojen sınıflama grafiğinde farklı sahalara ait bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	151
Şekil 106.	Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde farklı sahalara ait bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	152
Şekil 107.	Hİ-T <sub>max</sub> kerojen sınıflama grafiğinde farklı sahalara ait bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı.....	152
Şekil 108.	Seyitömer (a), Beypazarı (b), Hatıldağ (c), Gölpazarı (d), Himmetoğlu (e) ve Bahçecik (f) bitümlü şeyllere ait özütlerden elde edilen gaz kromatogramları.....	154
Şekil 109.	Farklı bölgelerde yer alan bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen bitümlere ait gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yüzde dağılım grafiği.....	155
Şekil 110.	Ph/Pr-Pr/nC <sub>17</sub> diyagramında Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin çökelme ortamı tayini.....	156
Şekil 111.	Pr/nC <sub>17</sub> -Ph/nC <sub>18</sub> diyagramında Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin kerojen tayini.....	156
Şekil 112.	Beypazarı (a), Bahçecik (b), Hatıldağ (c), Gölpazarı (d), Seyitömer (e) ve Himmetoğlu (f) bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütlere ait m/z 217 kütle kromatogramları.....	158



Şekil 113	Beypazarı (a), Bahçecik (b), Hatıldağ (c), Gölpazarı (d), Seyitömer (e) ve Himmetoğlu (f) bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütleri ait m/z 191 kütle kromatogramları.....	159
Şekil 114.	Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik sahalarında yer alan bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütleri ait doymuş fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> steranların [5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-20S+20R; 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-20S+20R] bolluklarını ve çökelme ortamlarını gösteren üçgen diyagram.....	160
Şekil 115.	Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütlerin doymuş fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramından tespit edilen C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-22S+22R homohopanolara ait % dağılım grafiği.....	160
Şekil 116.	Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait Gamaseran İndeksi-Pr/Ph diyagramı.....	161
Şekil 117.	Farklı sahalarda yer alan bitümlü şeyl örneklerine ait 20S/(20S+20R)- $\beta\beta$ /( $\beta\beta$ + $\alpha\alpha$ ) steran (C <sub>29</sub> ) oranı diyagramı.....	162
Şekil 118.	Farklı sahalarda yer alan bitümlü şeyl örneklerine ait 20S/(20S+20R) steran (C <sub>29</sub> ) oranı -22S/(22S+22R) homohopan (C <sub>31</sub> ) oranı diyagramı.....	162
Şekil 119.	Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ ve Bahçecik bitümlü şeylerine ait C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> hopan-C <sub>23</sub> tri.ter./ ( C <sub>23</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan) diyagramı.....	163
Şekil 120.	Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylerine ait C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> hopan-Tm/Ts diyagramı....	163
Şekil 121.	Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylerine ait C <sub>29</sub> /(C <sub>29</sub> -C <sub>27</sub> ) steran-moretan/hopan diyagramı.....	163

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkasız biyomarkerler.....	51
Tablo 2. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkalı biyomarkerler.....	55
Tablo 3. Değişik tipte organik madde girdisinden oluşan petrol ve bitümlerin bazı tipik karakteristikleri.....	56
Tablo 4. Karbonat ve şeyl kaynak kayalarından türeyen petrolerin bazı karakteristik özellikleri.....	56
Tablo 5. m/z 217 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları.....	57
Tablo 6. m/z 191 Kromatogramlarındaki triterpan pik tanımlamaları.....	58
Tablo 7. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyllere ait Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	65
Tablo 8. BB-1 sondajına ait ABB-4 nolu bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özütün gaz kromatogramından hesaplanan parametreler....	70
Tablo 9. Ankara) bitümlü şeyl örneğinden (ABB-4) elde edilen özüte ait m/z 217 (steran) ve m/z 191 (triterpan) kütle kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	73
Tablo 10. Seyitömer bitümlü şeyl örneklerine ait Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	78
Tablo 11. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarına ait gaz kromatogramından hesaplanan parametreler.....	83
Tablo 12. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramı kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	85
Tablo 13. Himmetoğlu (Bolu) bitümlü şeyl örneklerine ait Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler.....	90
Tablo 14. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğine (BH-10) ait özütün doymuş fraksiyonlarının GC analizi sonuçlarından elde edilen parametreler.....	96
Tablo 15. Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğine (BH-10) ait özütün doymuş fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	100
Tablo 16. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyllere ait Piroliz (Rock-Eval)/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan hesaplanan parametreler.....	105

Tablo 17.	Hatıldağ bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün Gaz Kromatografi (GC) analizi sonuçlarından elde edilen parametreler.....	111
Tablo 18.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramından elde edilen biyomarker parametreleri.....	114
Tablo 19.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneklerine ait Piroiliz (Rock-Eval)/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan hesaplanan parametreler.....	119
Tablo 20.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün Gaz Kromatografi (GC) analizi sonucunda elde edilen parametreler.....	125
Tablo 21.	Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramı kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri.....	128
Tablo 22.	Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan hesaplanan parametreler.....	133
Tablo 23.	Bahçecik bitümlü şeyl örneğine (İB-8) ait gaz kromatogramından hesaplanan parametreler.....	139
Tablo 24.	Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doymun fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramı kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri	142
Ek Tablo 1.	Beypazarı (Ankara) sahasında yer alan BB-1 sondajından alınan ABB-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları.....	180
Ek Tablo 2.	Seyitömer (Kütahya) sahasında yer alan BS-5 sondajından alınan KS-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları.....	183
Ek Tablo 3.	Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasında yer alan 88/3 sondajından alınan BH-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları.....	187
Ek Tablo 4.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) sahasında yer alan G-2 sondajından alınan BHD-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları.....	189
Ek Tablo 5.	Gölpazarı (Bilecik) sahasından alınan BG-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları.....	192
Ek Tablo 6.	Bahçecik (İzmit) sahasından alınan İB-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları.....	196
Ek Tablo 7.	Beypazarı (Ankara) sahasında yer alan BB-1 sondajından alınan ABB-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları.....	197



Ek Tablo 8.	Beypazarı (Ankara) sahasında yer alan BB-1 sondajından alınan ABB-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları.....	198
Ek Tablo 9.	Seyitömer (Kütahya) sahasında yer alan BS-5 sondajından alınan KS-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları.....	199
Ek Tablo 10.	Seyitömer (Kütahya) sahasında yer alan BS-5 sondajından alınan KS-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları.....	200
Ek Tablo 11.	Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasında yer alan 88/3 sondajından alınan BH-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları.....	201
Ek Tablo 12.	Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasında yer alan 88/3 sondajından alınan BH-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları.....	202
Ek Tablo 13.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) sahasında yer alan G-2 sondajından alınan BHD-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları.....	203
Ek Tablo 14.	Hatıldağ (Göynük-Bolu) sahasında yer alan G-2 sondajından alınan BHD-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları.....	204
Ek Tablo 15.	Gölpazarı (Bilecik) sahasından alınan BG-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları.....	205
Ek Tablo 16.	Gölpazarı (Bilecik) sahasından alınan BG-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları.....	206
Ek Tablo 17.	Bahçecik (İzmit) sahasından alınan İB-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları.....	207
Ek Tablo 18.	Bahçecik (İzmit) sahasından alınan İB-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları.....	208

## SEMBOLLER DİZİNİ

CPI:	Carbon Prefences İndex (Karbon Tercih İndeksi)
FID:	Flame Ionisation Dedector (Alev İyonizasyon Dedektörü)
FPD:	Flame Photometric Dedector (Alev Fotometrik Dedektör)
GC-MS:	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri
GC:	Gaz Kromatografi
KK:	Kalıntı Karbon
Üİ:	Üretim İndeksi
Oİ:	Oksijen İndeksi
PÜ:	Potansiyel Ürün
Ph:	Fitan
Pr:	Pristan
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 sonra geri kalan organik karbon miktarı
TCD:	Thermal Conductivity Dedector (Termal İletkenlik Dedektörü)
T <sub>max</sub> :	S <sub>2</sub> pikinin maksimumuna ulaştığı noktadaki sıcaklık değeri
TOK:	Toplam Organik Karbon
UCM:	Unresolved Complex Mixture (Çözülmeyen Kompleks Karışım)

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

Bu çalışmada, Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu), Gölpazarı (Bilecik), Bahçecik (İzmit) bölgelerinde yer alan bitümlü şeyl seviyelerinin jeolojik ve organik jeokimyasal özelliklerinin tespit edilerek organik madde miktarı, organik madde tipi, organik madde olgunluğu, hidrokarbon potansiyeli ve çökeltme ortamlarının belirlenmesi ve farklı bölgelerde yer alan bitümlü şeyllerin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

### 1.2. Coğrafik Konum

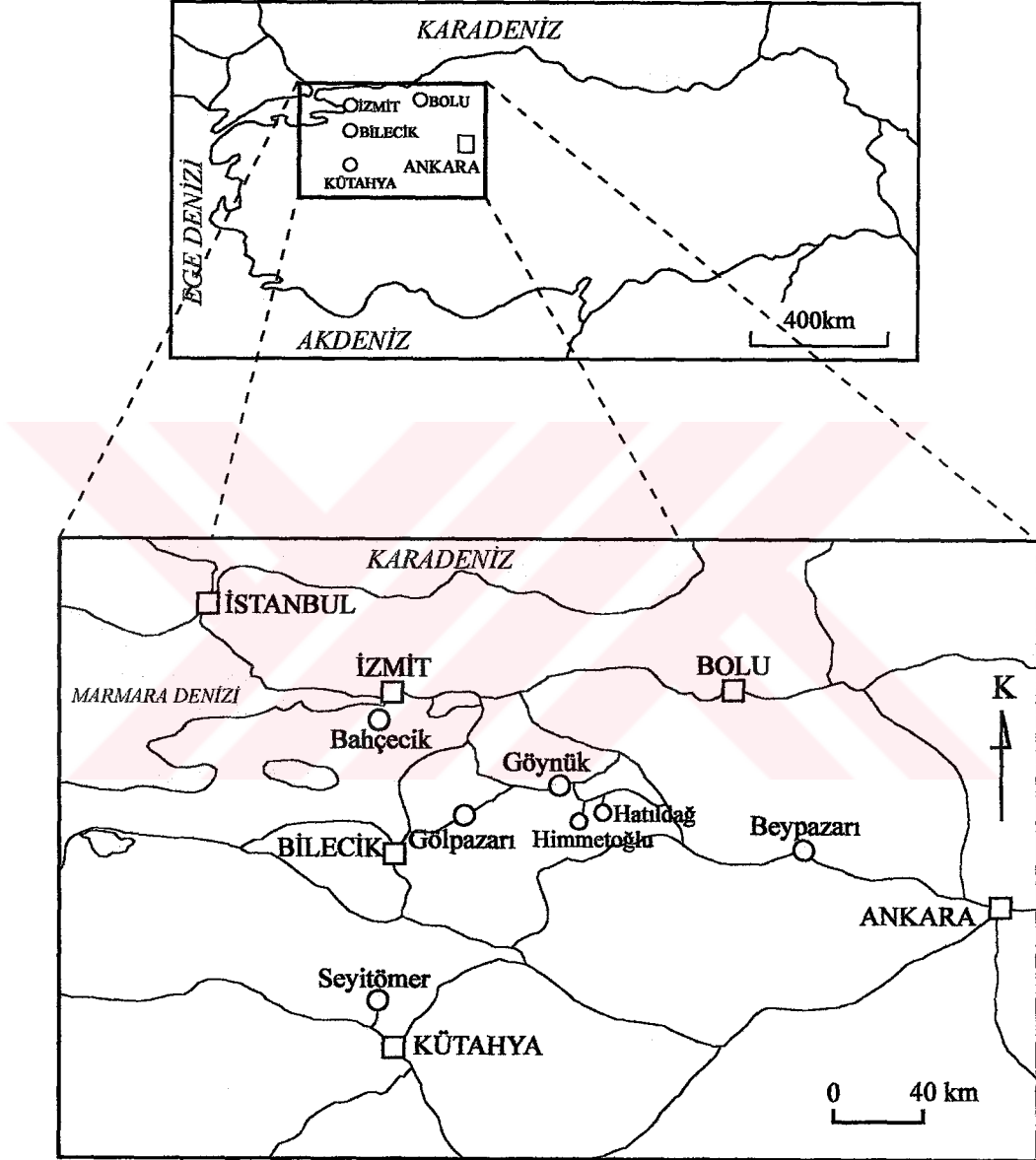
Çalışmanın konusunu oluşturan bitümlü şeyller genel olarak Kuzeybatı Anadolu'da toplanmıştır. Bu araştırma kapsamında 6 ayrı lokasyonda çalışılmıştır. Çalışma sahaları Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu), Gölpazarı (Bilecik), Bahçecik (İzmit) bölgelerinde yer almaktadır (Şekil 1).

Beypazarı (Ankara) bölgesinde yer alan çalışma sahası Bolu H27-d1,d2,d3,d4 nolu paftalar içerisinde, Beypazarı'nın batısında Çayırhan'ın hemen kuzeydoğusunda yer alır. İnceleme alanı engebeli bir topoğrafyaya sahip olup, bitki örtüsü yok denecek kadar azdır. Aladağ Çayı inceleme alanı içerisinde kuzeydoğu-güneybatı doğrultusunda akmaktadır. İnceleme alanına asfalt yollarla ulaşılabilir ve saha içerisindeki ulaşım ise stabilize yollardan sağlanmaktadır.

Seyitömer (Kütahya) bölgesinde yer alan çalışma sahası Kütahya İ23-c3 nolu pafta içerisinde bulunmakta ve Seyitömer içesi ile yakın çevresini içerisine almaktadır. Saha az engebeli bir topoğrafyaya sahiptir. Bitki örtüsü yer yer mevcut olup genellikle çıplak bir arazi görünümündedir. İnceleme alanına asfalt yollarla ulaşılabilir. Saha içerisindeki ulaşım ise hem asfalt ve hem de stabilize yollardan kolaylıkla sağlanabilmektedir.

Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl sahası Göynük ilçesinin güneyinde, Adapazarı H25-a3, b4, d2, c1 nolu paftalar içerisinde yer alır. Saha, yerleşim yerlerinin bulunduğu Himmetağa Çayı ve Ova Dere boyunca oldukça düz bir topoğrafya göstermekte

olup, yerleşim alanlarından uzaklaştıkça engebeli bir yapı kazanmaktadır ve bitki örtüsü yaygın olarak bulunmaktadır. Sahaya ulaşım asfalt yollarla, saha içerisindeki ulaşım ise hem asfalt ve hem de stabilize yollarla sağlanmaktadır.



Şekil 1. Çalışma sahalarına ait yer bulduru haritası

Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl sahası Göynük ilçesinin güneydoğusunda Adapazarı H25-b3 nolu pafta içerisinde yer almaktadır. Saha oldukça engebeli bir yapıya sahip olup, bitki örtüsü yaygın olarak bulunmaktadır. Sahaya ulaşım asfalt yollarla sağlanmaktadır. Saha içerisinde ise stabilize yoldan yararlanılabilmektedir.

Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl sahası Gölpazarı ilçesinin hemen güneyinde, Adapazarı H24-c1 nolu pafta içerisinde yer almaktadır. Saha, Aşağısürümdere boyunca genellikle düze yakın bir topoğrafya gösterirken dere yatağından uzaklaştıkça, engebeli bir yapı kazanmaktadır. Sahaya ulaşım asfalt yollarla sağlanmakta olup, saha içerisinde ulaşım imkanları kısıtlıdır. Stabilize yollardan çok az yararlanılmaktadır.

Bahçecik (İzmit) sahasındaki çalışma alanı Bahçecik ilçesinin güneyinde, Bursa G23-c1,c2 nolu paftalar içerisinde yer almaktadır. İnceleme alanı genellikle engebeli olup, yaygın bir bitki örtüsüne sahiptir. Sahaya ulaşım asfalt yollardan sağlanmaktadır. Saha içerisindeki ulaşım ise asfalt ve stabilize yollarla rahatlıkla sağlanabilmektedir.

### 1.3. Önceki Çalışmalar

İncelenen alanlarda daha önce genel jeoloji, kömür ve bitümlü şeyller üzerine çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bunların önemlileri şunlardır:

Ziegler (1939), Hırka ve Karaköy yöresindeki bitümlü şeylleri çalışmış ve sahada yer alan linyit ve bitümlü şeyllerin yayılımını ortaya koymuştur. Zeigler bu çalışmasında bitümlü şeyllerin küşük cepler şeklinde lagüner bir ortamda çökeldiğini ileri sürmüştür.

Sthepinsky (1941), Beypazarı-Nallıhan-Bolu-Gerede bölgesinin genel jeolojisi konusunda yaptığı çalışmada fasiyesleri ayırt etmiş ve Neojen istifinin özellikle Beypazarı yöresinde gözlendiğini ileri sürmüştür.

Erol (1955), Beypazarı-Ayaş arasındaki Neojen havzasının jeolojisine ilişkin çalışmasında Tersiyer yaşlı volkanitlerin gölsel çökellere geçişli olduğunu ve Beypazarı'nın kuzeydoğusuna doğru volkanitlerin dereceli olarak arttığını belirtmiştir.

Abdüsselamoğlu (1958), "Göynük-Gölpazarı Bölgesinde Denizel Miyosen Var mı?" isimli çalışmalarında bölgede yüzeyleme veren birimlerin çökelleme ortamları üzerinde durmuş ve özellikle Miyosen çökellerinin denizel ortamda çökelişip çökemediğini tartışmış ve Miyosen denizine ait herhangi bir emare bulunmadığını ortaya koymuştur.

Göktunalı (1963), Beypazarı linyitleri ile ilgili çalışmasında bölgenin 1/25.000 ölçekli ayrıntılı jeolojik haritasını yapmış ve Neojen birimlerini 4 ayrı formasyon altında toplamıştır. Özellikle kömürlü seviyelerin kalınlık ve yayılımlarını ortaya koymuştur.

Akartuna (1965), "Armutlu Yarımadasının Jeolojik Etüdü Hakkında" ismini taşıyan çalışmasında Bahçecik bölgesinde karakteristik fosil bulunmadığını, sadece Paleosen-

Eosen formlarını andıran Ostracod'ların varlığını işaret etmiştir. Bitümlü şeyllerin yaşını, başka yerlerde Paleosen- Eosen olarak tespit ettiği lav içeren volkanik tüf ve aglomeralar arasında yer aldıklarından dolayı Paleosen-Eosen olarak kabul etmiştir.

Gökmen (1965), Nallıhan-Beypazarı arasındaki sahanın linyit potansiyeline yönelik çalışmasında linyitlerin kalınlık, kalite ve kalori değerlerini tespit etmiştir.

Aziz (1976), "Beypazarı-Yeni Çayırhan ve Karaköy Arasındaki Sahanın Jeolojisi ve Bitümlü Şist Olanakları" adlı çalışmasında genel stratigrafiyi ortaya koyarak bitümlü şeyllerin jeolojisi ve ekonomik olanaklarını tespit etmeyi amaçlamıştır.

Sümer vd. (1978), "Beypazarı Bitümlü Şistlerinin Rezerv ve Kaliteleri Hakkında Ön Rapor" olarak hazırladıkları çalışmada 1974-1977 yılları arasında linyit için yapılan sondajları değerlendirmiş ve bitümlü şeyllerin yaklaşık 22 km<sup>2</sup>'lik bir alanda yer aldığını ortaya çıkarmışlardır.

Yanılmaz vd. (1980a), "Gölpazarı (Bilecik) Bitümlü Şist Sahası Hakkında Rapor" isimli çalışmalarında varlığı belirtilen bitümlü şistlerin günün koşullarına göre ekonomik olup olmadığını etüd etmişlerdir.

Yanılmaz vd. (1980b), "Göynük (Bolu) Hatıldağ Bitümlü Şist Sahasının Jeolojisi" isimli çalışmalarında sahanın 1/10.000 ölçekli jeolojik haritasını hazırlamışlar ve yarma örnekleri üzerinde detaylı analizler yapmışlardır. Bitümlü şeyl zonunun kalınlığının 50-80 m arasında değiştiğini ve örtü/bitümlü şeyl oranına göre; 1:1-125 milyon ton; 1:2-314 milyon ton; 1:3-400 milyon ton rezervin varlığını ortaya koymuşlardır.

Akkuş vd. (1982), "Beypazarı-Çayırhan Yöresinin Jeolojisi ve Bitümlü şeyl Olanakları" isimli çalışmalarında bitümlü şeyllerin kül, yoğunluk ve kalori değerlerini saptamışlar ve 850 Kcal/kg üzerinde ısı değerine sahip 340 milyon ton bitümlü şeyl rezervinin bulunduğunu ileri sürmüşlerdir.

Şengüler vd. (1982), "Seyitömer (Kütahya) Bitümlü Marn Sahasının Jeolojisi ve Ekonomik Olanakları" adını taşıyan çalışmalarında bölgedeki bitümlü birimlerin marn fasiyesinde olduğunu dolayısıyla bitümlü marn olarak adlandırıldığını belirtmişlerdir. Bölgede 850 Kcal/kg ve üzerinde ısı değerine sahip 480 milyon bitümlü marn rezervi hesaplamışlardır.

Sonel vd. (1987), "Ahmetbeyler-Göynük-Bolu Civarının Jeolojisi ve Yapısal Özellikleri" isimli çalışmalarında bölgedeki birimleri ayırt etmiş, çökelme ortamlarını yorumlamış ve tektoniğini ortaya koymuşlardır.



Taka (1987), “Göynük (Bolu) Hatıldağ Bitümlü Şist Sondajları Raporu” isimli çalışmasında sondaj verilerini kullanarak bitümlü şeyllerin kalınlıklarını ve 78 bin ton görünür bitümlü şist rezervi tespit etmiştir.

Taka ve Şener (1988), “Himmetoğlu (Göynük-Bolu) Sahasının Bitümlü Şeyl Olanakları ve Sondajları” isimli çalışmalarında bölgenin 1/25.000 ölçekli ayrıntılı jeoloji haritasını ve 1/10.000 ölçekli izopak ve izohips haritalarını yapmışlardır. Sondajlardan elde edilen örnekler üzerinde ayrıntılı analizler yapılmış ve değerlendirilmiştir. Göynük-Himmetoğlu sahasında ortalama 1576 Kcal/kg ısı güce sahip görünür 23.375.661 ton bitümlü şeyl rezervi hesaplanmıştır.

Şener ve Şengüler (1991), “Beyazarı Bitümlü Marnlarının Jeolojisi ve Ekonomik Alanları” isimli çalışma kapsamında sahada yapılan sondajlardan elde edilen karot örneklerinden bitümlü şeylleri ayrıntılı olarak tanımlamış ve detaylı analizlerini yapmışlardır. Yapılan incelemeler sonucunda sahada 1058 milyon ton ekonomik bitümlü şeyl rezervi olduğu ve bunun yalnızca 60 milyon tonluk kesiminin açık işletmeye elverişli olduğu belirtilmiştir.

Şener (1992), “Himmetoğlu (Bolu-Göynük) Neojen Baseninin Jeolojik-Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi” isimli çalışmasında bitümlü kayaçların oluşumu, inorganik-organik madde ilişkilerini ortaya koymaya çalışmıştır. Bu amaçla jeokimyasal analizler gerçekleştirilmiş ve sonuçları yorumlanmıştır. Ayrıca, bölgenin 1/25.000 ölçekli haritasını çizerek Neojen havza sınırlarını belirlemiştir.

Şener ve Şengüler (1992a), “Seyitömer Bitümlü Marnlarının Jeolojisi Kullanım Olanakları ve Akışkan Yatakta Yakma Test Sonuçları” isimli çalışmalarında sahanın genel jeolojisini ve stratigrafisini vermişlerdir. Çalışmada bitümlü şeyllerin mineralojik bileşimleri, elemental bileşimleri, organik karbon yüzdeleri ve petrol yüzdeleri ortaya konulmuştur. Petrol eldesinin ekonomik olmadığı fakat bitümlü şeyllerin termik santrallerde katı yakıt olarak kullanılabilceği belirtilmiştir. Bu sahada 83 bin ton görünür, 38 bin ton muhtemel ve ortalama kalori değeri 860 Kcal/kg olan 63 bin ton üretilebilir bitümlü marn rezervi tespit etmişlerdir.

Şener ve Şengüler (1992b), “Hatıldağ (Bolu-Göynük) Bitümlü Şeyl Sahasının Jeolojisi ve Teknolojik Kullanım Olanakları” isimli çalışmalarında Hatıldağ bitümlü şeyllerinin Paleosen-Eosen yaşlı gölsel fasiyeste çökeldiğini belirtmişler ve bitümlü şeyllerin yayılımını tespit etmişlerdir. Bitümlü kayaçların 26-120 m arasında değişen

kalınlıklar sunduğunu ancak ekonomik petrolü şeyl zonunun 30.5 m kalınlığa sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ekonomik şeyl zonunun rezervi açık işletme baz alınarak 250 milyon ton olarak hesaplanmıştır.

Şener vd. (1994), "Geological consideration for economic evaluation of oil shale deposits in Turkey" isimli çalışmalarında Himmetoğlu, Seyitömer, Beypazarı ve Hatıldağ yörelerindeki bitümlü şeylleri konu edinmişler ve bu bitümlü şeyllerin litolojik, mineralojik, jeokimyasal ve organik jeokimyasal özelliklerini araştırmışlardır. Türkiye'deki bitümlü şeyllerin Paleosen-Eosen ve Orta-Üst Miyosen yaşlı olduklarını; Paleosen'den Eosen'e ve Üst Miyosen boyunca çökelpmenin kapalı havzalarda ve hipersalin koşullarda gerçekleştiğini ileri sürmüşlerdir.

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

Özçelik (2002), "Beypazarı (Ankara) Kuzeyinde Miyosen Yaşlı Bitümlü Birimlerin Organik Jeokimyasal Özellikleri" isimli çalışmasında bölgenin stratigrafisini ortaya koyarak, bitümlü şeyllerin ayrıntılı organik jeokimyasal analizlerini yapmış ve değerlendirmiştir.



## **2. YAPILAN ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Materyal ve Yöntem**

Bu çalışmada Kuzeybatı Anadolu'da farklı bölgelerde yüzeyleme veren bitümlü şeyllerin ayrıntılı organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve farklı bölgelerde yer alan bitümlü şeyllerin birbirleri ile korele edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda yapılan çalışmalar, arazi ve laboratuvar çalışmaları olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

#### **2.1.1. Arazi Çalışmaları**

Arazi çalışmaları kapsamında Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu), Gölpaazarı (Bilecik), Bahçecik (İzmit) bölgelerine gidilmiş ve bu bölgelerinde yüzeyleme veren bitümlü şeyller üzerinde çalışılmıştır. Arazi çalışmalarında farklı sahalarda yüzeyleme veren bitümlü şeyllerin jeolojik özelliklerinin tespit edilmesi, ölçülü kesitlerinin çıkarılarak örnek alınması ve fotoğraf çekilmesi amaçlanmıştır. Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu) sahalarına ait örnekler MTA'nın bu bölgelerde yaptığı sondajlardan temin edilmiştir. Bu sahalarda bitümlü şeyllerin jeolojik konumu incelenmiş ve bitümlü şeyller fotoğraflanmıştır. Gölpaazarı (Bilecik) ve Bahçecik (İzmit) sahalarında bitümlü şeyllerin tipik olarak gözlemlendiği yerler tespit edilmiş ve bu bölgelerden ölçülü stratigrafik kesitler ölçülerek sistematik örnekler alınmıştır. Ayrıca bitümlü şeyllerin jeolojik özellikleri ve konumları incelenmiş ve fotoğraflanmıştır.

#### **2.1.2. Laboratuvar Çalışmaları**

Laboratuvar çalışmaları kapsamında örnek hazırlanması ve organik jeokimyasal analizler yer almaktadır. Örnek hazırlama işlemleri KTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölüm laboratuvarında, organik jeokimyasal analizler ise TPAO, Organik Jeokimya Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Piroliz (Rock-Eval) analizi, Özütleme

(ekstraksiyon) analizi, Kolon Kromatografi analizi, Gaz Kromatografi (GC) analizi, Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri uygulanmıştır. Çalışmada uygulanan analiz yöntemleri kısaca şöyle açıklanabilir:

### 2.1.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Bu analizler Rock-Eval II tip cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analiz yöntemi 100 mg öğütülmüş kaya örneğinin helyum atmosferinde 3 dakika boyunca ısıtılmasına dayanmaktadır. Rock-Eval II cihazı bir piroliz ölçü birimi, bir oksidasyon ölçü birimi ve ayrıca örneği önce S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>'ü elde etmek için piroliz ölçü birimi içerisine ve sonra da buradan oksidasyon ölçü birimi içerisine yerleştiren otomatik bir örnek taşıyıcı içermektedir.

Piroliz ölçü birimi bir mikro fırın içermektedir ve bu mikro fırın ayrılan hidrokarbonların yoğunlaşmasını engelleyen, 500°C'de tutulan bir ayırıcı tarafından takip edilmektedir. Ayırıcı piroliz ürünlerinin bir kısmını S<sub>1</sub> ve S<sub>2</sub>'nin hesaplanması için FID (Flame Ionisation Dedector)'e, bir kısmını da kerojenin parçalanmasıyla oluşan CO<sub>2</sub> (S<sub>3</sub>)'ü ölçmek için TCD (Thermal Conductivity Dedector)'ye göndermektedir. Piroliz ölçü birimi tamamen helyum atmosferinde çalışmaktadır.

Oksidasyon ölçü birimi, örneğin okside olabileceği oksijen atmosferinde 600°C'de ısıtılan izoterm bir mikro-fırın ve CO/CO<sub>2</sub> karışımının CO<sub>2</sub>'ye dönüştüğü biraz CuO (bakıroksit) içeren 400°C'de ısıtılan ikinci bir mikro-fırın içermektedir. Oluşan karbondioksit 5 angstromluk moleküler elekte kapanlanmakta ve kapan ısıtıldığında CO<sub>2</sub> bir TCD dedektörüne gönderilmektedir.

Rock-Eval II cihazı kullanılarak hem piroliz verileri, hem de TOK değerleri elde edilebilmektedir. Rock-Eval II cihazı bir TOK modülü içermekte ve burada TOK değerleri otomatik olarak hesaplanmaktadır.

### 2.1.2.2. Özütleme (Ekstraksiyon) Analizi

Bu analizin amacı, kayaç içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonları ayırmaktır. Bu analiz yönteminde kullanılacak örnek miktarı kayacın organik madde zenginliğine bağlı olarak değişmektedir. Rock-Eval analizi sonucunda elde edilen  $S_1$  değeri örnek miktarını belirlemede bir klavuz olarak kullanılmaktadır. Çünkü  $S_1$  miktarı yaklaşık olarak ekstrakt edilebilen hidrokarbon miktarına denk gelmektedir. Örneğin 50 mg bitüm elde edilmesi gerektiğinde ve  $S_1$  değerinin 2.0 mg/gr olduğu durumda bu bitüm miktarını elde etmek için 25 gr kayaç örneği ekstrakt analizine tabi tutulmalıdır.

Bu analiz yönteminde, öğütülen örnek özel krozelere içerisinde konularak kroze ekstraksiyon soksileti içerisinde yerleştirilmektedir. Ekstraksiyon düzeneği alt ucu diklorometan ( $CH_2Cl_2$ ) içeren balona üst ucu ise soğutucuya bağlı olan soksilet içermektedir. Balona ısı verilerek diklorometanın buharlaşması ve bu buharlaşan diklorometan içerisinde serbest hidrokarbonların çözünmesi ve balona boşalması sağlanmaktadır. Bu işlem yaklaşık 40 saat devam etmektedir. Bu sürenin sonunda kroze soksilet içerisinden alınmakta ve işleme devam edilmektedir. Analiz sonucunda çözücü azot gazı yardımıyla uçurularak bitüm (serbest hidrokarbonlar) elde edilmektedir.

### 2.1.2.3. Kolon Kromatografi Analizi

Bu analiz yöntemi petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon gruplarının ayrılması ve GC ile GC-MS analizleri için örnek elde edilmesi amacıyla uygulanmaktadır.

Kolonda dolgu maddesi olarak silika ve alümina kullanılmaktadır. Öncelikle silika ve alümina porselen krozelere yerleştirilerek  $240^{\circ}C$ 'de 12 saat yakılarak aktif hale getirilmektedir. Kolon içerisine öncelikle bir miktar hekzan katılan aktifleştirilmiş silika 2/3'ünü dolduracak şekilde yerleştirilmektedir. Daha sonra ikinci dolgu maddesi olan aktifleştirilmiş alümina hekzanla karıştırılarak kolona ilave edilmektedir. Alümina miktarı kolonun yaklaşık 1/3'üdür. Dolgu maddelerinin yerleştirilmesinden sonra petrol ya da bitüm örneği az miktarda hekzan ile çözülerek kolonun üst kısmına yerleştirilmektedir. Daha sonra çözücü kabın ve kolonun musluğu açılarak kromatografiye başlanmaktadır. Öncelikle hekzan yardımıyla doygun hidrokarbonların ayrılması sağlanmaktadır. Daha sonra çözücü olarak toluen kullanılarak aromatik hidrokarbonlar numuneden ayrılmaktadır.

Elde edilen doymun ve aromatik hidrokarbonlar işlemlere tabii tutularak GC ve GC-MS analizleri için örnek hazır hale getirilmektedir.

#### **2.1.2.4. Gaz Kromatografi (GC) Analizi**

Doymun hidrokarbon bileşenleri, bir flame fotometrik dedektör (FPD) ve bir flame ionization dedektör (FID) ile donatılmış bir Varian 3400 gaz kromatografi kullanılarak analiz edilmiştir. Cross-linked dimetilpolisiloxane (J8N, film kalınlığı 0.25 µm) ile kaplanmış bir fused capillary kolon (60m x 0.25 mm) kullanılmıştır.

Fırın sıcaklığı 40°C'de 8 dakika bekletilip dakikada 4°C artarak 270°C'ye ulaşacak ve bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilecek şekilde ayarlanmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır.

#### **2.1.2.5. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi**

GC-MS analizi doymun hidrokarbon bileşenleri üzerinde uygulanmıştır. GC-MS analizi, Trace-2000 GC ile donatılmış Finnigan MAT GCQ-Ion Trap GC-GC/MS sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. GC, 0.25 µm kalınlığındaki bir film ile kaplanmış, iç çapı 0.25 mm olan bir 60m DB-1 fused silika kolon ile donatılmıştır. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmıştır. Fırın sıcaklığı öncelikle 50°C'de 10 dakikada bekletilerek dakikada 10°C arttırılarak 200°C'ye çıkarılmıştır. 200°C'de 15 dakika bekletildikten sonra dakikada 5°C arttırılarak 250°C'ye ulaşılmıştır. 250°C'de 24 dakikada bekletilmiş ve dakikada 2°C arttırılarak 280°C'ye çıkarılmış ve bu sıcaklıkta 24 dakika bekletilmiştir. Sıcaklık 280°C'den dakikada 1°C arttırılarak 290°C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 37 dakika sabit tutulmuştur. Kütle spektrometresi, 230°C kaynak sıcaklığında EI modunda (70ev) çalıştırılmıştır. Triterpan ve steran dağılımları m/z 191 ve 217 için multiple ion monitoring tarafından analiz edilmiştir.

### **3. BULGULAR**

#### **3.1. Genel Jeoloji**

##### **3.1.1. Giriş**

İncelenen bitümlü şeyl sahalarının jeoloji haritaları eski çalışmalardan derlenerek hazırlanmıştır. Arazi çalışmalarında sadece bitümlü şeyl yatakları ve yakın çevreleri incelenmiştir. Ayrıca Gölpazarı (Bilecik) ve Bahçecik (İzmit) sahalardan ölçülü stratigrafik kesitler hazırlanmıştır. Bitümlü şeyl sahalarının başlıca jeolojik özellikleri şöyledir:

##### **3.1. 2. Beypazarı (Ankara) Sahası**

Beypazarı sahasının jeolojisi Şener ve Şengüler (1991) tarafından çalışılmıştır. Bu yazarlara göre bölgenin jeolojisi aşağıda verilmiştir (Şekil 2).

Sahanın temelini Paleozoyik yaşlı kristalen şist ve gnayslardan oluşan metamorfik kayalar ve koyu renkli volkanik kayalar oluşturmaktadır.

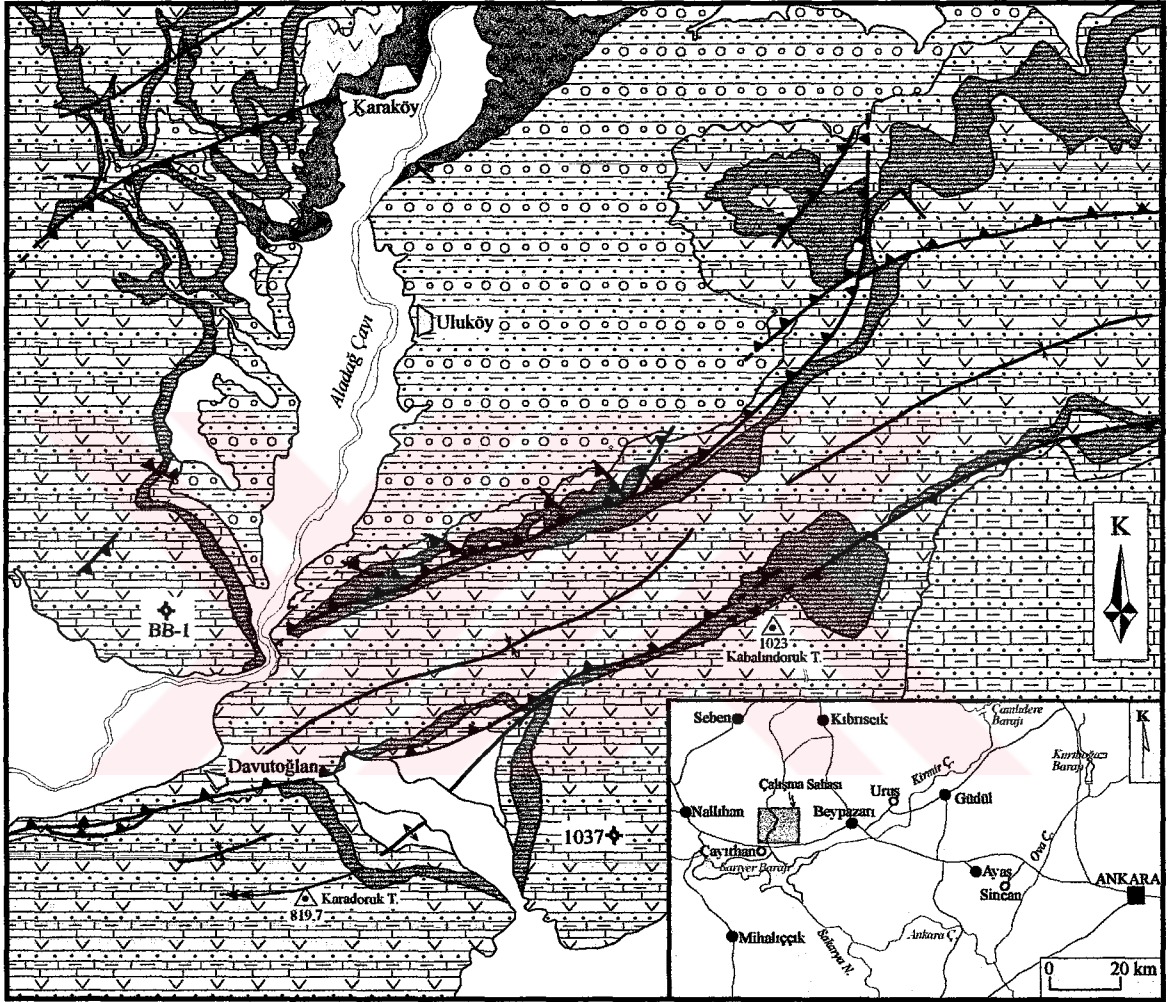
Paleozoyik yaşlı birimler üzerine uyumsuz olarak kırmızı renkli çakıtaşı, kumtaşı ve silttaşlarından oluşan Paleosen-Eosen yaşlı birim gelmektedir. Bu birim üzerinde Miyosen yaşlı birimler uyumsuz olarak oturur. Miyosen yaşlı çökeller tabanda linyit damarları içeren konglomera, breş, tuf, kumtaşı, silttaşı araldanması ile başlar. Bu çökeller üzerine marn, kiltası, bitümlü marn, dolomitik kireçtaşı ve tüfit araldanmasından oluşan bir istif gelir. Bu birimler üzerinde karstik boşluklu, kötü tabakalanmalı silisifiye kireçtaşları yer almaktadır. Miyosen yaşlı istif silisifiye kireçtaşı, şeyl ve çört araldanmasından oluşan birim ile son bulur. Miyosen yaşlı istif üzerine Pliyosen yaşlı çökeller uyumsuz olarak gelmektedir. Pliyosen yaşlı istif açık kırmızı ve yeşilimsi renkli kumtaşı, silttaşı, kiltası araldanması ile başlayıp; gri-yeşil renkli marn, kireçtaşı ve tuf araldanması ile son bulmaktadır. Sahanın en genç birimlerini Kuvaterner yaşlı çökeller oluşturmaktadır. Kuvaterner; taraça, yamaç döküntüleri ve oluşumu günümüzde de devam eden alüvyonlar tarafından temsil edilmektedir (Şekil 3).

ÜST .SİSTEM	SİSTEM		SERİ	KALINLIK (m)	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR
	Kuvaterner	PLİYOSEN				
S E N E Z O Y İ K	T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	PALEOSEN-EOSEN	50		Alüvyon, taraça, yamaç döküntüsü
				200-250		Açık kırmızı, yeşilimsi renkli kumtaşı, siltaşı ve kiltası
				150		Şeyl, kireçtaşı, çört
				20-50		Silisifiye kireçtaşı, çört
				68,5-111		Açık gri renkli ince tabakalanmalı marn kireçtaşı
				150-200		Kahverengimsi gri, açık kahverengi kötlü tabakalanmalı yer yer silisifiye kireçtaşı
				150-200		Bitümlü marn, kiltası, kireçtaşı, tüfit, marn
				150-200		Linyit damarları içeren konglomera, breş, tüf, kumtaşı, siltaşı, marn
				2000		Kırmızı renkli çakıltası, kumtaşı ve siltaşı ardalanması
				PALEOZOYİK		
					Mor, yeşil, kahverenkli kristalin şist ve gnays	

Ölçeksiz

Şekil 2. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit (Şener ve Şengüler'in (1991) çalışmalarından yararlanılarak çizilmiştir).





### AÇIKLAMALAR

KUVATERNER		Alüvyon, taraça, yamaç döküntüsü
PLİYOSEN		Kumtaşı, silttaşı, kilitaşı, marn, kiretaşı ve tift ardalanması
MYOSEN		Kilitaşı, bitümlü marn, dolomitik kiretaşı, tüfit, silisifite kiretaşı, şeyl, çört
PALEOSEN-EOSEN		Çakiltaş, kumtaşı, silttaşı
PALEOZOYİK		Volkanik kayac
		Kristalin şist ve ganays

### SİMGELER

	Formasyon Sınırı
	Olası formasyon sınırı
	Senkinal
	Antiknal
	Normal Fay
	Ters fay
	1037 Sondaj Lokasyonları
	BB-1 Sondaj Lokasyonları

0 1000 2000 m

Şekil 3. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahasının jeolojik haritası (Şener ve Şengüler'in (1991) çalışmalarından sadeleştirilmiştir).

### 3.1.2.1. Bitümlü Şeyller

İnceleme alanında bitümlü şeyl içeren seviye Davutoğlan köyünün doğusunda, Kabalındoruk tepenin hemen kuzeyinde, Aladağ çayının batısında ve Uluköy'ün güney ve doğusunda yüzeyleme vermektedir.

Bitümlü şeyller Miyosen yaşlı birim içerisinde yer almaktadır. Bitümlü şeyllerin yaşı Tortoniyen-Messiniyen (Üst Miyosen) olarak tespit edilmiştir (Hufnagel vd., 1989).

Bitümlü şeyl seviyesinin tabanında linyit damarları içeren konglomera, breş, tuf, kumtaşı ve silttaşı ardalanmasından oluşan birim yer almaktadır. Bitümlü şeyl istifi üzerine ise karstik boşluklu kötü tabakalanmalı silisifiye kireçtaşları gelmektedir.

Bitümlü şeyller arazinin örtüsüz olması nedeniyle oldukça belirgin mostralalar vermekte ve iyi bir şekilde gözlenmektedir (Şekil 4). Bitümlü şeyller homojen bir seviye halinde değil, kireçtaşı, marn, kiltası ve tüfitlerle ardalanmalı olarak bulunmaktadır. Bitümlü şeyllerin özellikleri arazi gözlemlerine ve sondajlardan elde edilen karotlara dayanılarak tespit edilmiştir. Birim, arazide gri-açık gri renkleri ile tipiktir. Bitümlü şeyller çok belirgin bir yapraklanma ve laminalanma göstermektedir. Laminaların kalınlığı 1 mm ile birkaç mm arasında değişmektedir. Bitümlü şeyller bazı seviyelerde açık ve koyu renkli laminaların ritmik olarak tekrarlanması, bazı seviyelerde flaser yapılı ve bazı seviyelerde ise kahverengi-gri renklerde homojen görünümde dirler (Şekil 5).

Beypazarı bitümlü şeyllerinin yaprak fosilleri, ağaç parçaları, gastropod ve ostracod fosilleri içerdiği ve görsel bir çökme ortamının ürünü olduğu ifade edilmektedir (Özçelik, 2002).

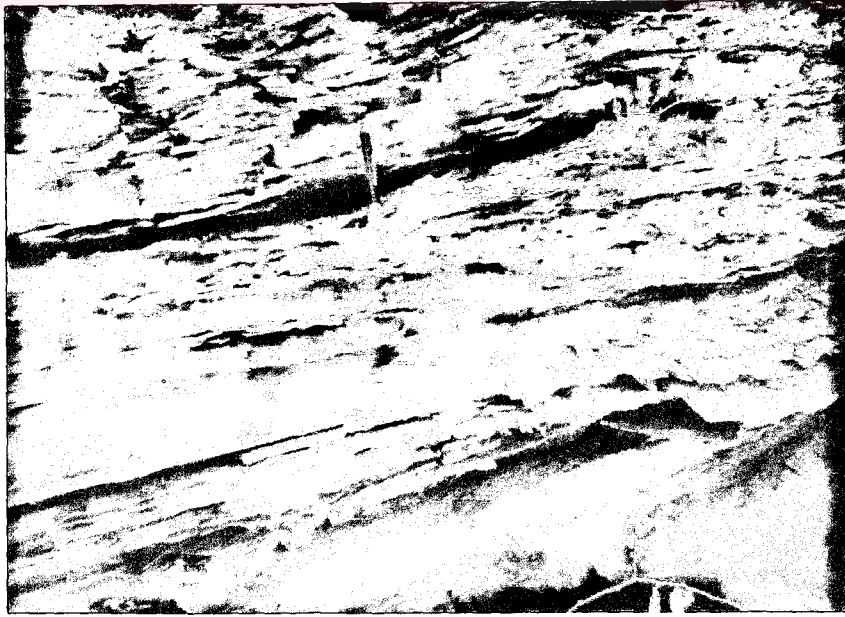
Bu çalışmada MTA tarafından yapılan BB-1 (x:82.707.1; y:43.257.1; z:551.45) ve 1037 (x:40.788.50; y:620.21; z:87.881.20) nolu sondaj karotlarından örnekleme yapılmış ve bitümlü şeyl içeren istifi ayrıntılı tanımlamada bu sondaj logları kullanılmıştır. Sondaj logları Şener ve Şengüler'in (1991) çalışmalarından alınmıştır (Şekil 6,7).

BB-1 nolu sondaj 127.5 metre derinliğe sahiptir. Sondajın tabanında yer yer silisifiye marn ve kiltası içeren linyitler yer almaktadır. Linyitler üzerine bitümlü şeyl içeren birim gelmekte ve bu birim sondajın 49-123 metreleri arasında yer almaktadır. Bitümlü şeyl seviyeleri genellikle kireçtaşı, kiltası, marn ve tüfitlerle ardalanmalı olarak bulunur. Bitümlü şeyl içeren birim üzerine kireçtaşları gelmekte ve bunlar sondajın 18. metresine kadar devam etmektedir. İstif yeşil renkli kiltası ile son bulmaktadır (Şekil 6).





Şekil 4. Beypazarı (Ankara) sahasındaki bitümlü şeylerin arazide uzaktan görünümü (Yer: Karadoruk Tepe'nin kuzeydoğu yamacı) (B.Ş.: Bitümlü Şeyl).



Şekil 5. Beypazarı (Ankara) sahasındaki bitümlü şeylerin arazide yakından görünümü (Yer: Karadoruk Tepe'nin kuzeydoğu yamacı).

SİSTEM	SERİ	KAT	DERİNLİK (m)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	Tortoniyen-Messiniyen	18			Yeşil renkli kilitaşı
			46.5			Kireçtaşı
			50		● ABB-1 ● ABB-2	Bitümlü kireçtaşı Kumtaşı Bitümlü şeyl
						Kilitaşı Tüfit Tüf kireçtaşı Volkanojenik kireçtaşı
			60			Kilitaşı Tüfit Kilitaşı Kireçtaşı Bitümlü şeyl Marn Bitümlü şeyl
			70		● ABB-3	Litik tüf
			80			Oluşuk içli sedimanter yapıli bitümlü şeyl Bitüm laminalı tüfit
					● ABB-4	Tüfit, kireçtaşı, marn
			90			Bitüm laminalı marn Tüfit
					● ABB-5	Yer yer tüf arabantlı bitümlü şeyl
		● ABB-6	Silttaşı Çapraz tabakalanmalı bitümlü şeyl Tüfit			
		● ABB-7	Kireçtaşı			
		● ABB-8	Bitümlü şeyl			
		● ABB-9 ● ABB-10	Marn Bitümlü şeyl Fosilli kilitaşı, marn Linyit izli kil Fosilli kilitaşı Bitüm izli yeşil kil Tüfit			
		120			Fosil, pirit içerikli bitümlü marn Linyit Silisitive marn Linyit	

Şekil 6. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahasındaki BB-1 sondajına ait kuyu logu ve seçilen örnekler

SİSTEM	SERİ	KAT	DERİNLİK (m)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	Tortoniyen-Messiniyen	7			Yeşil kilitaşı Sarı kilitaşı
						Bej-boz renkli karstik boşluklu kireçtaşı
			67,5			
			70			Kil-kilitaşı Bitümlü izli kilitaşı
						Tüf
			80			Piritli kireçtaşı Mikro konglomera Kilitaşı Bitümlü şeyl
						Yeşil kil
						Bitümlü şeyl
						Tüfit
			90			Dikey tane boylandırmalı kumtaşı Talk Kilitaşı
						Tüfit
			100			Bitümlü izli marn
						Flaser yapılı bitümlü marn
			110			Tüfit
						Bitümlü şeyl
			120			Tüfit
						Mikrofaçlı bitümlü izli kilitaşı
130			Bitümlü şeyl			
			Tüfit			
140			Flaser yapılı bitümlü izli silttaşı			
			Bitümlü şeyl			
150			Kilitaşı Tüfit Bitümlü şeyl Silttaşı			
			Bitümlü şeyl			
160			Bitümlü şeyl			
			Silttaşı			
170			Tüfit Silisifiye silttaşı Bitümlü şeyl Silisifiye kireçtaşı Bitümlü izli kilitaşı Linyit			

Şekil 7. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahasındaki 1037 sondajına ait kuyu logu ve seçilen örnekler

1037 nolu sondaj 176 metre derinliğe sahiptir. Sondajın tabanında linyitler yer almaktadır. Bitümlü şeyller sondajın yaklaşık 72-174 metreleri arasında olup, genellikle kıltaşı, kireçtaşı, silttaşı ve tüfitlerle aralanmalıdır. İstif 67.5. metreye kadar kıltaşları ile devam etmektedir. Kıltaşları üzerinde karstik boşluklu kireçtaşları yer almakta ve bunlar 7. metreye kadar devam etmektedir. İstif yeşil renkli kıltaşları ile son bulmaktadır (Şekil 7).

Sahada bitümlü şeylerin kalınlığı farklılık göstermektedir. BB-1 sondajında bitümlü şeyl içeren seviyenin kalınlığı 74 m, 1037 sondajında ise 100 m olarak hesap edilmiştir. MTA tarafından yapılan sondajlardan yararlanılarak bitümlü seviyenin kalınlığının 57 ile 111 metre arasında değiştiği tespit edilmiştir.

### 3.1.3. Seyitömer (Kütahya) Sahası

Seyitömer bitümlü şeyl sahasının jeolojisi Şener ve Şengüler (1992a) tarafından çalışılmıştır. Yazarlara göre bölgenin genel jeolojisi şöyledir:

Seyitömer sahasının temelini Kretase yaşlı ofiyolitik melanj oluşturmaktadır (Şekil 8). Ofiyolitik temel üzerine Miyosen yaşlı çökeller uyumsuz olarak oturur. Miyosen yaşlı istif tabanda ofiyolitik temelden türeyen çakılların oluşturduğu konglomeralar ile başlamakta olup, üste doğru mavimsi yeşil renkli kıltaşı ve açık renkli kumlu kıltaşları devam etmektedir. Kıltaşları üzerinde linyit seviyesi yer alır. İstif bitümlü şeyl, kıltaşı, silisifiye kireçtaşı aralanmasından oluşan birim ile devam etmekte ve linyit damarı içeren kıltaşı, marn, kireçtaşı aralanmasından oluşan birimle son bulmaktadır. Sahada Miyosen yaşlı çökeller üzerine uyumsuz olarak tüfit, kireçtaşı ve kıltaşı aralanmasından oluşan Pliyosen yaşlı istif gelmektedir. Pliyosen yaşlı birim üzerine uyumsuz olarak Pleyistosen yaşlı konglomeralar oturur. Sahanın en genç birimini alüvyonlar oluşturmaktadır (Şekil 9).

#### 3.1.3.1. Bitümlü Şeyller

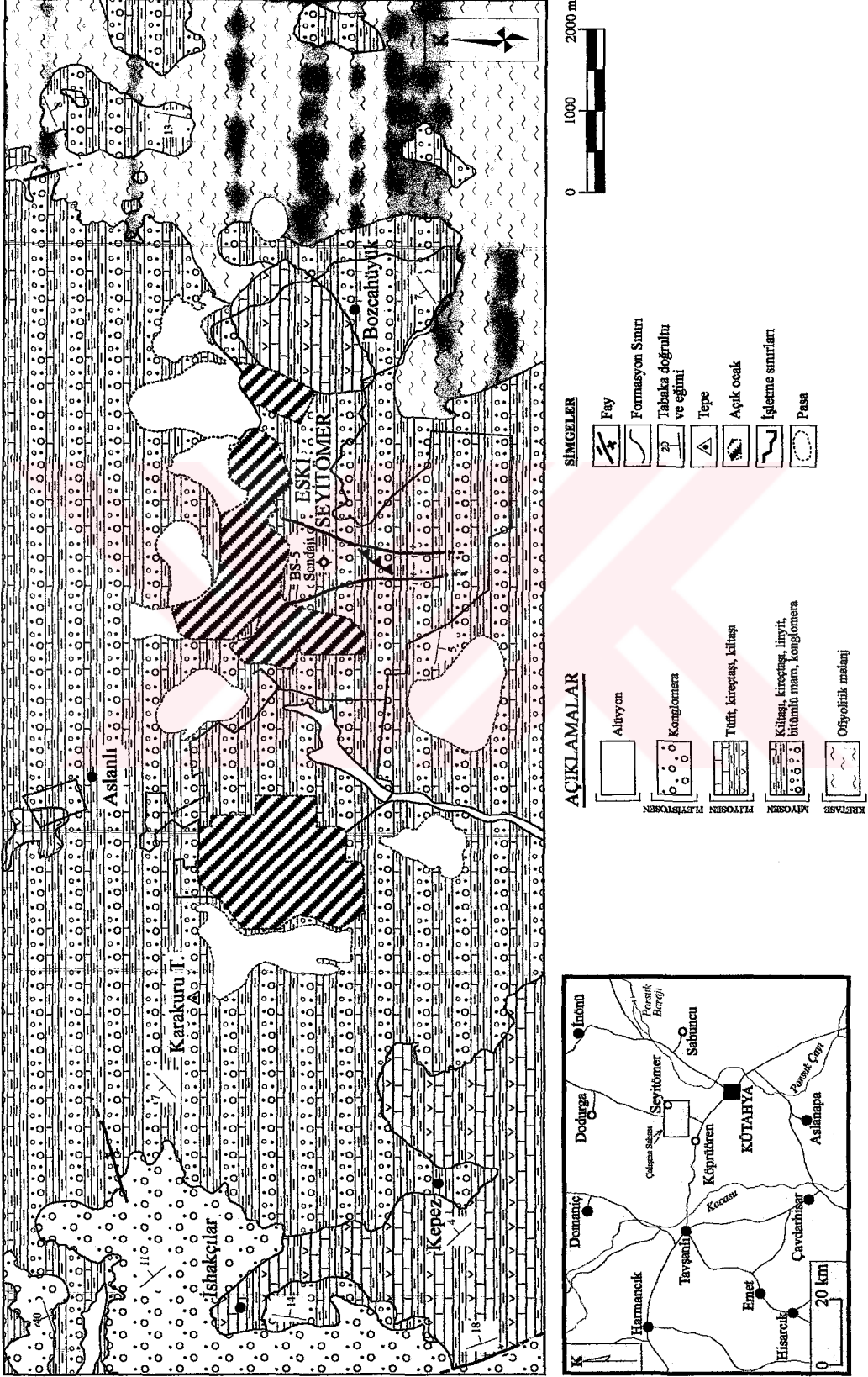
İnceleme alanında bitümlü şeyller Bozcaküyük'ün kuzeydoğusunda, Eski Seyitömer'in batısında ve Arslanlı'nın güneybatısında yüzeyleme vermektedir.

Bitümlü şeyller Orta-Üst Miyosen yaşlı birim içerisinde yer almaktadır. Sahanın genelindeki stratigrafik konumu dikkate alınarak bitümlü birimin yaşı Üst Miyosen olarak belirlenmiştir (Şener ve Şengüler, 1992a).

S E N E Z O Y İ K		ÜST SİSTEM		LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR		
MESOZOYİK	KRETASE	SİSTEM	SERİ				
T E R S İ Y E R		PLİYOSEN	KUVAERNER	50	Alüvyon Konglomera		
			PLEYİSTOSEN				
M İ Y O S E N		130-180	20-50	20-60	Tüf, kireçtaşı ve kiltası ardalanması		
						0-40	Linyit damarı içeren kiltası, marn kireçtaşı ardalanması
						0-100	Linyit
						Konglomera	
Ofiyolitik melanj							

Ölçeksiz

Şekil 8. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl sahasının genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesiti (Şener ve Şengüler'in (1992a) çalışmasından alınmıştır).





Bitümlü serinin tabanında linyit, üzerinde ise marn, kiltası, silisifiye kireçtaşı, çört bantları, tüfit, diyatomit araldanmasından oluşun ve linyit damarı içeren birim yer almaktadır.

Bitümlü şeyller arazide özellikle yol yarmalarında ve kömür açık işletme sahasında şevlerde çok belirgin olarak gözlenmektedir. Bitümlü şeyller homojen bir istif olmayıp kiltası, marn ve kireçtaşları ile araldanmalı olarak bulunmaktadır. Bitümlü şeyller kahverengi, gri ve yeşilimsi gri renklerde olup, çok belirgin bir laminalanmaya sahiptirler. Arazide yer yer açık ve koyu renkli laminaların araldanması şeklinde gözlenmektedirler. Oldukça iyi gelişmiş bir yapraklanmaya sahiptirler (Şekil 10).



Şekil 10. Seyitömer (Kütahya) sahasındaki bitümlü kayaçların arazideki görünümü (Yer: Bozcaüyük'ün hemen güneyi).

Sahada MTA tarafından yapılan BS-5 (x: 85.173.091; y: 45.788.934.; z: 1173.52) sondajından örnekleme yapılmış ve sondaj logu kullanılarak istif tanımlanmıştır (Şekil 11). Sondaj logu Şener ve Şengüler (1992a)'den alınmıştır. Sondajın derinliği 65.3 metredir. Tabanda kil ara katmanları içeren linyit yer almaktadır. Linyit üzerine bitümlü şeyller gelmektedir. Bitümlü şeyller yoğun olarak 45.5-62 metreler arasında yer almaktadır. Bitümlü şeyller tek bir seviye halinde değil, marn ve kiltası seviyeleri ile ardışıklı olarak bulunmaktadır. 45.5. metreden sonra bitümlü şeyl oranı azalmakta ve yaklaşık 34. metreye

SİSTEM	SERİ	DERİNLİK (m)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	5			Linyitli kil Sarı kilitaşı Kireçtaşı Kilitaşı Linyitli kil Sarı kilitaşı Silisifiye kireçtaşı
		10			Marn Gri kilitaşı Gri kilitaşı
		15			Siyah kilitaşı
		20			Linyitli kil
		25			Linyitli kil Silttaşı Gri kil
		30			Yeşil kil ● KS-1
		35			Siyah kil ● KS-2 Yer yer bitümlü marn ● KS-3 Gri-siyah kil Silisifiye kireçtaşı
		40			Yeşil kil
		45			Gri marn Yeşil marn ● KS-4 Bitümlü marn
		50			Siyah kil Yeşil kil ● KS-5 Bitümlü marn Marn Yeşil kil
		55			Marn Kireçtaşı Bitümlü marn
		60			● KS-6 ● KS-7 ● KS-8 Bitümlü marn Linyit Kil Linyit

Şekil 11. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl sahasında yer alan BS-5 sondaj logu ve seçilen örnekler

kadar çok az oranda bitümlü şeyl seviyeleri içeren kiltası, silisifiye kireçtaşı, marn ardalanması yer almaktadır. 34. metreden sonra bitümlü şeyller bulunmamakta ve istif linyitli kil, silisifiye kireçtaşı, marn arakatmanları içeren gri, siyah ve sarı renkli killerle devam etmekte ve sona ermektedir.

BS-5 sondajında bitümlü şeyl içeren seviyenin kalınlığı 28 metre olarak hesaplanmıştır. Sahadaki bitümlü marnların kalınlığının MTA-BGR işbirliği çerçevesinde yapılan sondajlardan 8.5-50 m arasında değiştiği tespit edilmiştir (Şener ve Şengüler, 1992a).

### **3.1.4. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) Sahası**

Bu çalışmada Taka ve Şener (1988)'in Himmetoğlu sahasında yapmış olduğu çalışmadan yararlanarak sahanın genel jeolojisi tanımlanmıştır (Şekil 12).

İnceleme alanında Kretase, Paleosen, Orta Miyosen ve Kuvaterner çökelleri yüzeyler. Kretase yaşlı çökeler tabanda filiş niteliğindeki gri ve açık yeşil renkli marn ve şeyllerle başlamakta; sarımsı-gri renkli, tane boyu yukarıya doğru irileşen, kalın katmanlı, bol fosilli kumtaşları ile devam etmekte ve son bulmaktadır. Kretase üzerine Paleosen yaşlı birimler uyumlu olarak gelmektedir. Paleosen tabanda resifal kireçtaşları ile başlayıp, kumtaşı ve marnlarla devam etmektedir. Bu birimler üzerine ise çakıltaşı, kumtaşı ile başlayan ve marn ve çamurtaşları ile devam eden kırmızı renkli karasal çökeller bulunmaktadır. Paleosen birimleri üzerine uyumsuz olarak Miyosen yaşlı istif gelmektedir. Miyosen istifi içerisinde tabandan tavana doğru konglomera, kumtaşı, kil, linyit, bitümlü şeyller yer almaktadır ve istif; kumtaşı, siltaşı, kiltası, killi kireçtaşı ve marn ardalanması ile son bulmaktadır. Sahanın en genç birimi Kuvaterner yaşlı alüvyonlardır (Şekil 13).

#### **3.1.4.1. Bitümlü Şeyller**

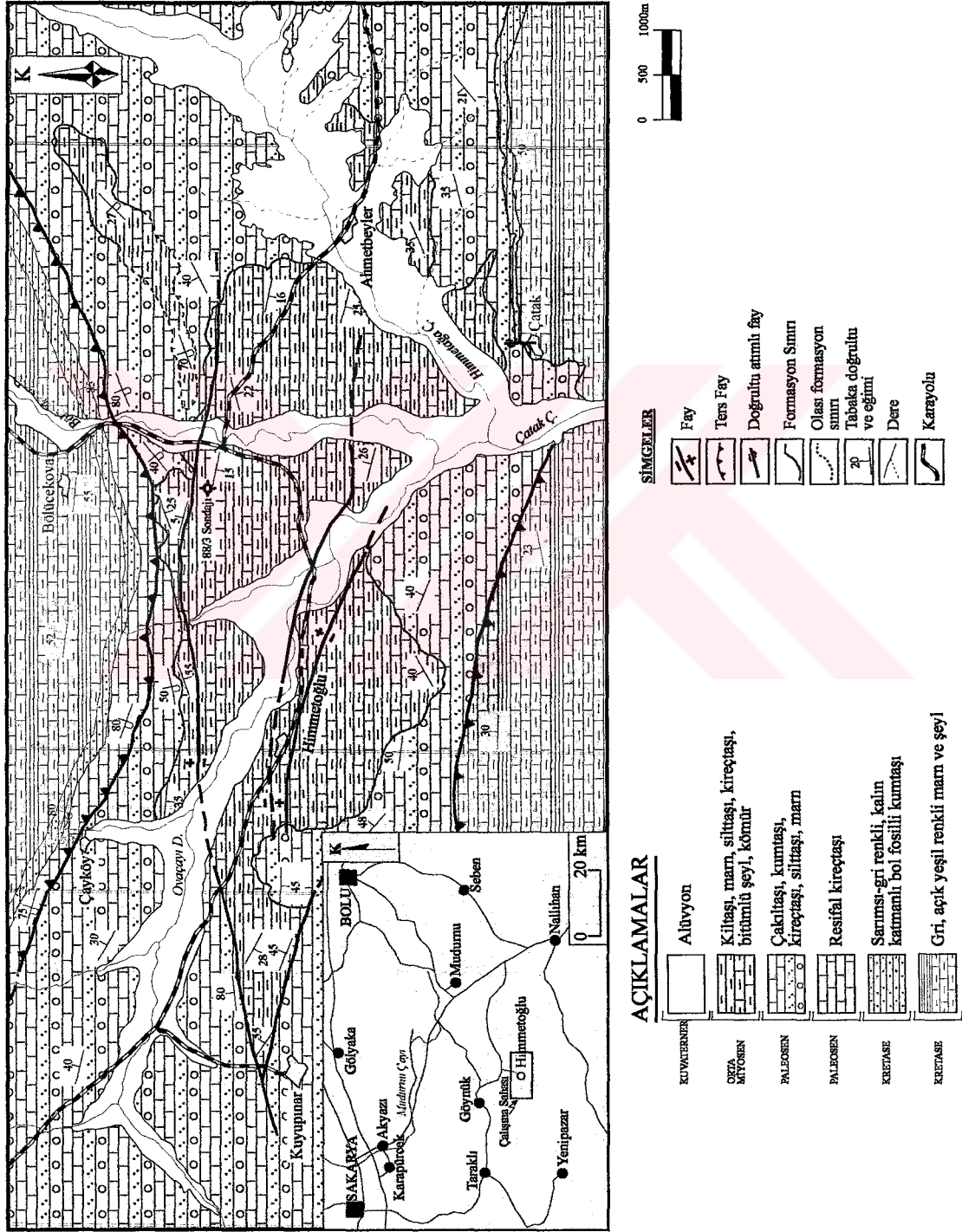
Bitümlü şeylleri içeren Miyosen yaşlı birim; Himmetoğlu köyü ve Ahmetbeyler köyü civarında yüzeyleme vermektedir.

Bitümlü şeyllerin yaşı linyitler üzerinde yapılan palinolojik etüdler sonucunda Orta Miyosen olarak kabul edilmiştir (Taka ve Şener, 1988).

ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ	KALINLIK (m)	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR
M E S O Z O Y İ K	K R E T A S E	Ü S T K R E T A S E	140		Gri, açık yeşil renkli marn, şeyl
			150		Resifal kireçtaşı
S E N E Z O Y İ K	T E R S İ Y E R	P A L E O S E N	920		Çakıtaşı
					Çapraz tabakalanmalı kumtaşı
S E N E Z O Y İ K	T E R S İ Y E R	ORTA MİYOSEN	340		Çakıtaşı
					Silttaşı, marn
S E N E Z O Y İ K	K A V A C I N A C I	ORTA MİYOSEN	340		Kilttaşı, marn
					Bitümlü şeyl Kömür
S E N E Z O Y İ K	K A V A C I N A C I	ORTA MİYOSEN	340		Killi kireçtaşı, marn
					Alüvyon

Ölçeksiz

Şekil 12. Himmetoğlu bitümlü şeyl sahasının genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesiti (Taka ve Şener'in (1988) çalışmasından alınmıştır).





Bitümlü şeylerin tabanında linyitler yer almaktadır. Üzerinde ise kumtaşı, silttaşı, kiltası, killi kireçtaşı ve marn ardanmasından oluşan birim bulunmaktadır.

Bitümlü şeyler arazinin örtülü olması nedeniyle çok belirgin yüzeylemeler vermemektedirler. Bu çalışmada, bitümlü şeyler linyit işletmelerinin şevlerinde belirgin olarak gözlenmiş, ayrıca sondaj karotlarından da yaralanarak özellikleri tespit edilmiştir. Bitümlü şeyler homojen bir seviye halinde olmayıp; yer yer kiltası, tüfit, marn ve killi kireçtaşları ile ardanmalı olarak bulunmaktadır. Bitümlü şeyler çok belirgin bir laminalanmaya sahiptirler ve bazı seviyelerde açık ve koyu renkli laminaların ardanması şeklinde gözlenmektedir. Bitümlü şeylerin renkleri koyu gri ve açık gri arasında değişmektedir (Şekil 14).



Şekil 14. Himmetoğlu bitümlü şeylerinin arazideki görünümü (Yer: Boyalıca Dere'nin doğu yamacı).

Bu çalışmada MTA tarafından sahada yapılan 88/3 sondajından örnekleme yapılmış ve sondaj logu kullanılarak istif tanımlanmıştır (Şekil 15). Sondaj, Bölücekova deresinin batısında, Bölücekova köyünün güneyinde yer almaktadır. Sondajın derinliği 117 metredir. Tabanda yeşil killer yer almaktadır. Yeşil killerin üzerinde yaklaşık 10 m kalınlığında kil arabantları içeren linyitler bulunmaktadır. Linyitler üzerinde bitümlü şeyler yer almakta ve bunlar yaklaşık 105. metre ile 68. metre arasında yoğun olarak



SİSTEM	SERİ	DERİNLİK (m)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	M İ Y O S E N	10		●BH-1	Yeşilimsi-gri marn
				●BH-2	
		20			Kahverengimsi-gri bitümlü şeyl
					Yeşilimsi-gri tüfit ve kilaşı arakatlı marn
		30			
				●BH-3	
		40		●BH-4	Bitümlü şeyl, marn kilaşı ardalanması
		50			Yeşilimsi-gri marn ve kilaşı ardalanması
		60		●BH-5	
		70		●BH-6	Marn, kilaşı, kireçtaşı ve tüfit arakatlı bitümlü şeyl
		80		●BH-7	Silisifiye kireçtaşı
		●BH-8	Tüfit ve marn arakatlı bitümlü şeyl		
90		●BH-9			
		●BH-10	Bitümlü şeyl		
		●BH-11			
100		●BH-12	Bitümlü ve linyitli marn Bitümlü şeyl		
			Killi linyit		
110			Linyitli kil Yeşil kil		

Şekil 15. Himmetoğlu (Bolu) sahasında yapılan 88/3 sondajına ait kuyu logu ve seçilen örnekler

bulunmaktadır. Bitümlü şeyller alt seviyelerde daha masif özellik göstermekte ve yukarıya doğru marn, kireçtaşı, tüfit, kilitaşı arakatmanları ile ardışıklı olarak bulunmektedir. İstif 68. metreden sonra çok az bitümlü şeyl ara katmanları ve tüfit ara katmanları içeren kilitaşı, marn ardalanması ile devam etmekte ve son bulmaktadır.

Bitümlü şeyl seviyenin kalınlığı 88/3 sondajından yaklaşık 84 metre olarak hesaplanmıştır.

### **3.1.5. Hatıldığ (Göynük-Bolu) Sahası**

Hatıldığ bitümlü şeyl sahasının jeolojisi Şener ve Şengüler (1992b) tarafından çalışılmış, sahanın jeolojik haritası hazırlanmış ve ayrıntılı stratigrafisi verilmiştir. Bu çalışmada Şener ve Şengüler (1992b)'in çalışmalarından yararlanarak bölgenin jeolojisi tanımlanmıştır (Şekil 16).

Çalışma alanının temelini Üst Kretase yaşlı birimler oluşturmaktadır. Üst Kretase tabanda gri ve yeşilimsi gri renkli marnlarla ve bunların üzerinde yer alan kaba taneli kumtaşları ile temsil edilmektedir. Paleosen yaşlı kireçtaşları, Üst Kretase yaşlı kumtaşları üzerine yanal ve düşey geçişli olarak gelmektedir. İstif, Paleosen- Eosen yaşlı birimlerle devam etmektedir. Çalışma alanında Paleosen-Eosen, tabanda kırmızı ve kızılımsı kahverenkli konglomera, silttaşı ve kumtaşları ile başlamakta ve bitümlü şeyl, marn ve az oranda kil, tüfit ve silisifiye kireçtaşı bantları içeren birimle devam etmektedir. Paleosen-Eosen yaşlı istif kırmızı, kızılımsı kahve renkli yer yer de yeşilimsi veya gri renklere silttaşı, kumtaşı, marn ve kireçtaşı ardalanmasından oluşan birimle son bulmaktadır (Şekil 17).

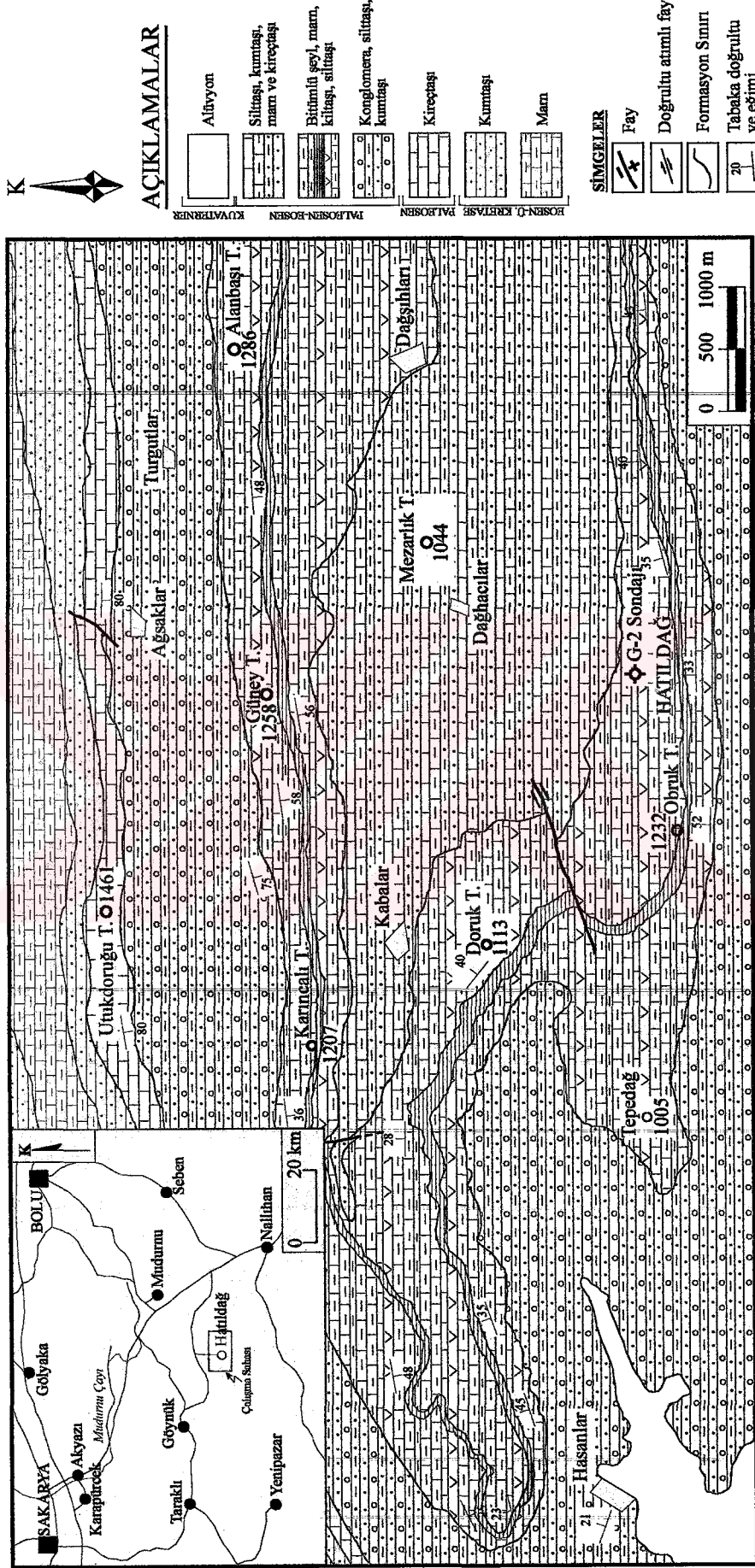
#### **3.1.5.1. Bitümlü Şeyler**

İnceleme alanında bitümlü şeyller Hatıldığ, Obruk Tepe, Doruk Tepe, Karıncalı Tepe, Güney Tepe ve Alanbaşı Tepe civarlarında dar bir alanda yüzeyleme vermektedirler.

Bitümlü şeyllerin yaşı Şener ve Şengüler (1992b, 1997) çalışmalarında Paleosen-Eosen olarak belirtilmiştir. Bu çalışmada da aynı yaş kabul edilmiştir.

ÜST SİSTEM		Kuvvetli	SİSTEM	SERİ	KALINLIK (m)	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR
MESOZOYİK	KRETASE						
SENEZOYİK							
TERTİYER							
PALEOSEN							
ÜST KRETA SE		100-150					Gri, yeşilimsi gri renkli marn
PALEOSEN		100					Kireçtaşı
		250-300					Kırmızı, kızılımsı kahverenkli konglomera, silttaşı, kumtaşı ardalanması
		250-300					Tüfit ve silisifiye bantlar içeren marn, kiltası ardalanması
		250-300					Bitümlü şeyl, marn, kiltası, silttaşı ardalanması
		250-300					Tüfit ve silisifiye bantlar içeren marn, kiltası ardalanması
		250					Kırmızı, kızılımsı kahverenkli silttaşı, kumtaşı, marn ve kireçtaşı ardalanması
							Alüvyon

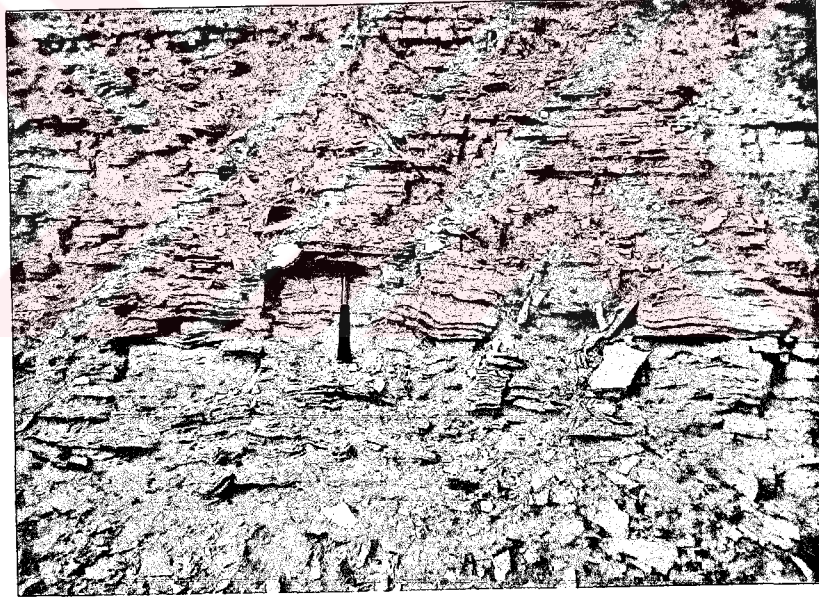
Şekil 16. Hatıldağ (Bolu) bitümlü şeyl sahasına ait genelleştirilmiş stratigrafik dikme kesit (Şener ve Şengüler'in (1992b) çalışmalarından yararlanılarak hazırlanmıştır).



Şekil 17. Hatlıdağ (Bolu) bitümlü şeyl sahasına ait genel jeoloji haritası (Şener ve Şengül'ün (1992b) çalışmasından alınmıştır).

Bitümlü şeyl seviyesi Paleosen-Eosen yaşlı istif içerisinde yer almaktadır. Bitümlü şeyl seviyesinin tabanında konglomera, silttaşı ve kumtaşlarından; üzerinde ise silttaşı, kumtaşı, marn ve kireçtaşı ardalanmasından oluşan aynı yaşlı birimler yer almaktadır.

Örtülü olması nedeniyle bitümlü şeyller arazide belirgin bir mostra vermemektedirler. Ancak yol yarmalarında belirgin olarak gözlenmiştir. Bu gözlemlerden ve sondaj karotlarından yararlanarak bitümlü şeyllerin özellikleri tespit edilmiştir. Çalışma alanında bitümlü şeyller kiltası, silttaşı ve marnlarla ardalanmalı olarak bulunur. Bitümlü şeyller genellikle kehverengi, kahvemsigri ve bej renklerde olup, laminalanma çok belirgindir ve genellikle açık ve koyu renkli laminaların ardalanması şeklindedir. Bitümlü şeyller belirgin yapraklanmalı olup, yer yer flaser yapıları ve mikrosamlar göstermektedir (Şekil 18).



Şekil 18. Hatıldağ bitümlü şeyl sahasındaki bitümlü şeyllerin arazideki görünüşleri (Yer: Hasanlar'ın kuzeydoğusunda Karaorman Sırtı).

Hatıldağ (Bolu) bitümlü şeyl sahasında MTA tarafından yapılan G-2 (x: 58.900; y: 26.475; z: 1145) sondajından örnekleme yapılmış ve istif sondaj logu kullanılarak tanımlanmıştır (Şekil 19). Sondaj logu Taka'nın (1987) çalışmasından alınmıştır. Sondaj Hatıldağ'ın hemen kuzeyinde yer almaktadır. Sondajın derinliği 256.3 metredir. Tabanda bitüm arabantlı kireçtaşı ve marnlar yer almaktadır. Yaklaşık 240. metreden sonra bitümlü



SİSTEM	SERİ	DERİNLİK (m)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	P A L E O S E N - E O S E N	10			Pirit içerikli kilitaşı, marn
		30			
		50		●BHD-1	Bitüm, kilitaşı, silttaşı, marn ardalarması
		70		●BHD-2	
		90		●BHD-3	Bitüm arakatklı silttaşı, kilitaşı, marn
		110		●BHD-4	
		130			Kömür arakatmanlı bitümlü şist
		150			Açık, koyu kahve renkli bitümlü şist
		170		●BHD-5	
		190		●BHD-6	
		210		●BHD-7 ●BHD-8 ●BHD-9	Marn, silttaşı arabantlı bitümlü şist
230		●BHD-10 ●BHD-11	Kilitaşı arabantlı bitümlü şist		
250			Bitüm arabantlı kireçtaşı, marn		

Şekil 19. Hatıldağ bitümlü şeyl sahasında yer alan G-2 sondajına ait kuyu logu ve seçilen örnekler



şeyl seviyeleri yoğunlaşmakta ve bu yoğunluk 118. metreye kadar devam etmektedir. Bu aralıkta bitümlü şeyller kıltaşı, marn, silttaşı arabantları içermektedir. Ayrıca bitümlü şeyller yaklaşık 140-150. metreler arasında kömür arabantları da içermektedir. 118. metreden sonra bitümlü şeyl seviyeleri azalmakta ve 30. metreye kadar istif bitümlü şeyl arakatlı kıltaşı, silttaşı ve marn aralanması şeklinde devam etmektedir. İstif kıltaşı ve marn aralanması ile son bulmaktadır.

Sahada bitümlü şeyl zonunun kalınlığı değişim göstermektedir. Bitümlü şeyl seviyesinin kalınlığının, yapılan sondajlardan yararlanılarak 26-120 m arasında değiştiği tespit edilmiştir.

### **3.1.6. Gölpazarı (Bilecik) Sahası**

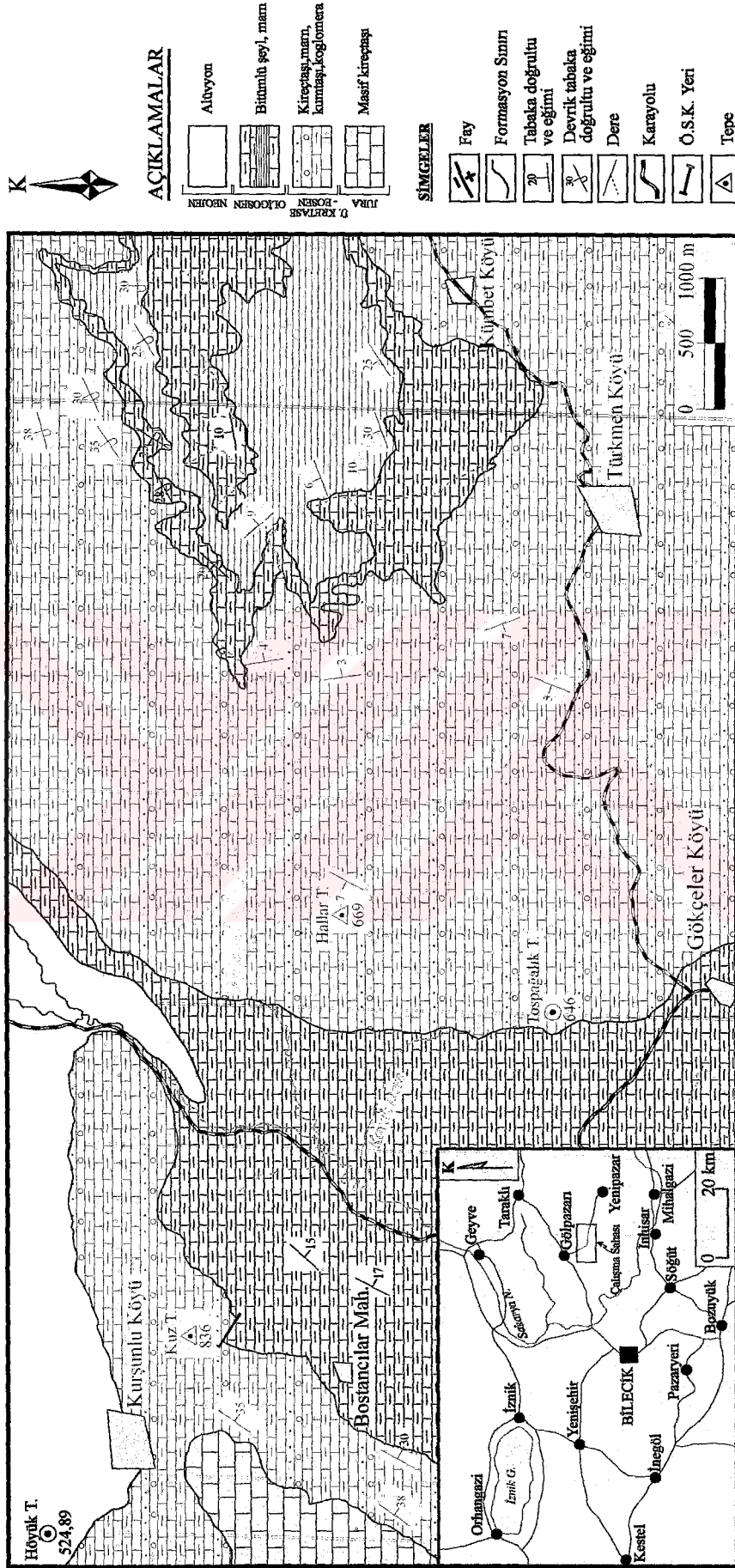
Gölpazarı sahasının jeolojisi Yanılmaz vd.'nin (1980a) çalışmalarından yararlanılarak tanımlanmıştır. Yanılmaz vd. (1980a) inceleme alanında Jura, Kretase-Eosen, Oligosen ve Neojen birimlerini ayırt etmişler ve haritalanmışlardır (Şekil 20).

İnceleme alanının en yaşlı birimini Jura yaşlı, masif ve çok sert kireçtaşları oluşturmaktadır. Bu birim üzerine Kretase-Eosen yaşlı istif gelmektedir. Bu istif, tabanda marn-kireçtaşı ve bunların üzerinde gri-sarımtırak breşli kireçtaşları, kırmızı renkli marn, kumtaşı ve konglomeralar ile temsil edilmektedir. Eosen yaşlı birim üzerine Oligosen yaşlı, bitümlü şeyl içeren birim gelmektedir. Oligosen yaşlı istif üç ayrı birime ayrılmıştır. Tabanda ve tavanda marnlı birimler, ortada ise bitümlü şeylli birim yer almaktadır. Birimlerin üçü de aynı litolojiye sahiptir, fakat ortadaki birim daha fazla bitümlü şeyl içermesiyle diğerlerinden ayrılmaktadır. Oligosen yaşlı istif genel olarak kırmızı ve boz renkli marn, kumtaşı, konglomera ve bitümlü şeyllerden oluşmaktadır. İnceleme alanının en genç birimlerini Neojen çökelleri oluşturmaktadır (Şekil 21).

#### **3.1.6.1. Bitümlü Şeyller**

Bitümlü şeyller sahada Türkmen ve Kümbet köylerinin kuzeyinde, Aşağısürüm dere vadisinin her iki yamacında yüzeyleme vermektedir.





Sahada bulunan bitümlü şeyller Oligosen yaşlı birim içerisinde yer almaktadır. Bitümlü şeyl içeren istif alttan ve üstten; kırmızı, gri renkli marn, kumtaşı ve konglomera ardalanmasından oluşan birimler tarafından sınırlandırılmaktadır.

Bitümlü şeyller inceleme alanında çok belirgin mostralara vermekte ve özellikleri rahatlıkla gözlenebilmektedir. İstif arazide yeşilimsi-gri renkte görülmektedir. Bitümlü şeyller homojen bir istif özelliğinde olmayıp genellikle kireçtaşı, kumtaşı ara katkılı marnlarla ardalanmalı olarak bulunmaktadır. Bu sahadaki bitümlü şeyller kahverengi-gri renklerde gözlenmekte ve belirgin bir laminalanma ve yapraklanma özelliği göstermemektedirler (Şekil 22). Sahada bitümlü şeyller ardalanmalı olarak buldukları marnlardan daha sert bir dokuya sahip olduklarından belirgin rölyefler göstermektedirler (Şekil 23).

Sahada bitümlü şeyl içeren istifin ölçülü stratigrafik kesiti belirgin olarak yüzeyleme verdiği Kümbet köyünün kuzeybatısında, Aşağısürüm derenin kuzey yamacından ölçülmüş ve örneklendirilmiştir (Şekil 24). İstifin kalınlığı 46 metre olarak ölçülmüş olup, kalınlığı 20 cm ile 150 cm arasında değişen 7 adet bitümlü şeyl bantı tespit edilmiştir. Bitümlü şeyl bantları istif içerisinde kumtaşı ve kireçtaşı arabantları içeren marnlarla ardalanmalı olarak bulunmaktadır.



Şekil 22. Gölpaazarı (Bilecik) sahasındaki bitümlü şeylerin arazide uzaktan görünümü (Yer: Sakızlık mevkinde, Yukarısürüm derenin kuzey yamacı) (B.Ş.: Bitümlü şey).



Şekil 23. Gölpaazarı (Bilecik) sahasındaki bitümlü şeylerin arazide yakından görünümü (Yer: Sakızlık mevkinde, Yukarısürüm derenin kuzey yamacı).

SİSTEM	SERİ	KALINLIK (m)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR
T E R S İ Y E R	O L İ G O S E N	44		● BG-8	Kumtaşı ve kireçtaşı arakatlı marn Bitümlü şeyl
		40			Kumtaşı ve kireçtaşı arakatlı marn
		36		● BG-7	Bitümlü şeyl Kumtaşı ve kireçtaşı arakatlı marn
		32		● BG-6	Bitümlü şeyl
		28			Kumtaşı ve kireçtaşı arakatlı marn
		24		● BG-5	Bitümlü şeyl
		20		● BG-4	Bitümlü şeyl
		16			Kumtaşı ve kireçtaşı arakatlı marn
		12		● BG-3 ● BG-2	Bitümlü şeyl
		8			Kumtaşı ve kireçtaşı arakatlı marn
4		● BG-1	Bitümlü şeyl Kumtaşı ve kireçtaşı arakatlı marn		
				Örtü	

Şekil 24. Gölpaazarı (Bilecik) bitümlü şeyl istifinin ölçülü stratigrafik kesiti ve seçilen örnekler



### 3.1.7. Bahçecik (İzmit) Sahası

Bahçecik bitümlü şeyl sahasının stratigrafisi ve jeoloji haritası Talu'nun (1967) çalışmasından alınmıştır. Bu sahada Üst Kretase, Eosen, Oligosen, Pliyosen ve Kuvaterner yaşlı birimler yüzerler (Şekil 25,26).

Sahanın en yaşlı birimini Üst Kretase yaşlı kristalize kireçtaşları oluşturmaktadır. Bu birim üzerine uyumsuz olarak Eosen yaşlı birimler gelir. Eosen, bol fosilli kireçtaşı ve kumtaşları ile temsil edilmektedir. Eosen yaşlı birim üzerine Oligosen yaşlı istif uyumlu olarak oturur. Oligosen yaşlı istif tabanda andezitik tüfitler ile başlamakta, bitümlü şeyl içeren seviye ile devam etmekte ve tüfit seviyesi ile sona ermektedir. Oligosen yaşlı istif üzerine, çoğu taşlaşmamış kum çakıl, mil ve kilden oluşan Pliyosen yaşlı birim gelmektedir. İnceleme alanının en genç birimi Kuvaterner çökelleridir.

#### 3.1.7.1. Bitümlü Şeyller

Bitümlü şeyller Bahçecik ilçesinin güneydoğusunda Nüzhetiye, Mamuriye köyü civarlarında, Sakarlı köyünün kuzeyinde yüzeyleme vermektedir.

Bitümlü şeyllerin yaşı bitümlü şeyller ve marnlar içerisinde bulunan fosillerin yaş tayinine göre Oligosen olarak tespit edilmiştir (Talu, 1967).

Bitümlü şeyller Oligosen yaşlı istif içerisinde yer almakta, alttan ve üstten tüfitlerle sınırlanmaktadır.

Bitümlü şeyller arazi örtülü olduğu için belirgin olarak yol yarmalarında yüzeyleme vermektedir. Bitümlü şeyller tüfit, kiltası ve kireçtaşı ara bantları içeren marnlar ile ardalı olarak bulunmaktadır. Bitümlü şeyller koyu kahve-siyah renklerde olup, belirgin bir yapraklanma göstermektedir. Homojen bir görünüme sahiptirler ve çok belirgin bir laminalanma yapısı göstermemektedirler. Oldukça sert bir yapıya sahiptirler ve güçlükle kırılabilirler (Şekil 27).

Bahçecik sahasında bitümlü şeyl istifinin ölçülü stratigrafik kesiti Nüzhetiye (Döşeme) köyünün kuzeydoğusunda, Böcekli sırtının batısında yer alan Sakarlı deresinin hemen doğu yamacında yol yarmasından ölçülmüştür (Şekil 28). Ölçülen istifin kalınlığı 38 metredir. İstif içerisinde bitümlü şeyller tek bir seviye halinde değil; kireçtaşı, kiltası ve tüfit arabantları içeren marnlarla ardalı olarak bulunmaktadır. Bitümlü şeyl





seviyelerinin kalınlığı 20 cm ile 250 cm arasında değişmektedir. İstif 25.5. metreye kadar kıltaşı ve kireçtaşı ara bantları içeren marn ve bitümlü şeyl ardalanmasından oluşmaktadır. 25.5. metreden sonra ise tüfit ve kireçtaşı arakatlı marn ve bitümlü şeyl ardalanması ile devam etmektedir.



Şekil 27. Bahçecik (İzmit) sahasındaki bitümlü şeylerin arazideki görünümü (Yer: Bahçecik'in güneybatısında Kestanelik sırtının güney doğusu) (B.Ş.: Bitümlü şeyl).

SİSTEM	SERİ	KALINLIK (m)	LİTOLOJİ	ÖRNEK NO	AÇIKLAMALAR	
T E R S İ Y E R	O L İ G O S E N	36			Örtülü	
					Bitümlü şeyl	
				• İB-12 • İB-11		
		32			Tüfit ve kireçtaşı arakatlı marn	
				• İB-10	Bitümlü şeyl	
					Tüfit ve kireçtaşı arakatlı marn	
				• İB-9	Bitümlü şeyl	
		24			Bitümlü şeyl	
				• İB-8	Bitümlü şeyl	
		20			Örtülü	
				• İB-7		
		16			Kireçtaşı ve kilitaşı arakatlı marn	
			Bitümlü şeyl, marn aralanması			
12			Bitümlü şeyl			
		• İB-6 • İB-5				
		• İB-4 • İB-3				
8			Bitümlü şeyl, marn aralanması			
		• İB-2	Bitümlü şeyl, marn aralanması			
4			Bitümlü şeyl			
		• İB-1	Örtülü			

Şekil 28. Bahçecik (İzmit) sahasında yer alan bitümlü şeyl istifine ait ölçülü stratigrafik kesit ve seçilen örnekler



## **3.2. Organik Jeokimya**

### **3.2.1. Giriş**

Organik jeokimya çalışmaları kapsamında Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu), Gölpazarı (Bilecik) ve Bahçecik (İzmit) sahalarında yüzeyleme veren bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özelliklerini tespit etmek ve farklı sahalarda yer alan bitümlü şeyllerin organik madde miktarı, organik madde tipi, olgunluk ve çökelme ortamı açısından benzerlik ya da farklılığını ortaya çıkarmak amaçlanmıştır.

Bu amaçlar doğrultusunda bütün sahalardan bitümlü şeyl örnekleri seçilmiş ve bu örnekler üzerinde Toplam Organik Karbon (TOK), Piroliz (Rock-Eval), Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri uygulanmıştır. Bu analizler Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) Organik Jeokimya Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

### **3.2.2. Toplam Organik Karbon (TOK) ve Piroliz (Rock-Eval) Analizleri**

#### **3.2.2.1. Toplam Organik Karbon (TOK) Analizi**

Toplam Organik Karbon (TOK) analizini gerçekleştirmek için kullanılan en yaygın iki yöntem Leco metodu ve piroliz ile oksidasyon mekanizmalarını bir arada bulunduran Rock Eval metodudur. Bu çalışmada TOK analizleri, bir Toplam Organik Karbon ölçü birimi ile donatılmış olan Rock-Eval II cihazında gerçekleştirilmiştir.

Toplam Organik Karbon (TOK) analizi, kaya içerisinde bulunan organik madde miktarını belirlemek için yapılmaktadır. Bu analiz sonucunda kaya içerisindeki organik madde miktarı yüzde ağırlık türünden verilmektedir.

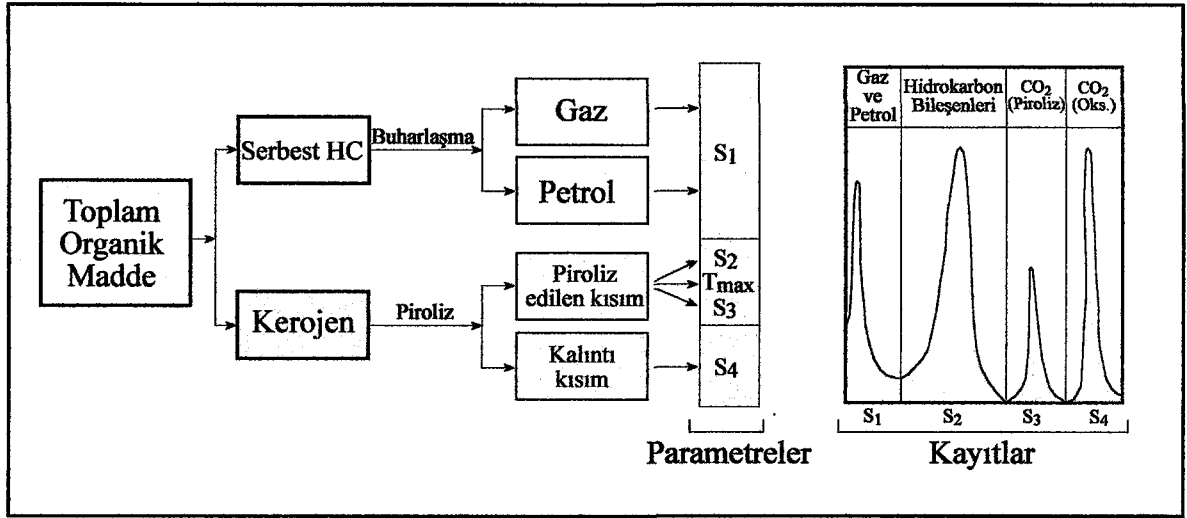


### 3.2.2.2. Piroliz (Rock-Eval) Analizi

Bu çalışmada piroliz analizleri Rock-Eval II cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Rock Eval tekniği 100 mg öğütülmüş kaya örneğinin helyum atmosferinde belirli bir sıcaklık programı uygulanarak 600°C'ye kadar ısıtılması esasına dayanmaktadır. Bu analiz yöntemi, çok az miktarda kaya örneği üzerinde uygulanabilmesi, analiz edilecek örneğin özel olarak hazırlanmasını gerektirmemesi ve 24 saatte otomatik olarak 40 örneğin analizini gerçekleştirebilmesi açısından oldukça pratik bir yöntemdir. Bu yöntem sonucunda organik maddenin tipini ve olgunluğunu yorumlamada kullanılacak veriler elde edilmektedir ve yöntem kalıntı organik karbon ve toplam organik karbon miktarının hesaplanmasına olanak vermektedir.

Piroliz (Rock-Eval) analizi sürecinde  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  ve  $T_{max}$  değerleri ölçülmektedir (Şekil 29).  $S_1$ ; 300°C sıcaklığa kadar ortaya çıkan hidrokarbon miktarıdır ve kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbon bileşiklerini temsil etmektedir.  $S_2$ ; 300°C ile 600°C sıcaklıklar arasında kaydedilmektedir ve kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan hidrokarbon miktarını temsil etmektedir.  $S_3$ ; 300°C ile 390°C sıcaklıklar arasında kaydedilmektedir ve kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan  $CO_2$ 'yi temsil etmektedir.  $S_2$  kaydedildikten sonra geri kalan organik karbon ( $C_R$ ), oksijen atmosferinde 600°C'de oksidasyonla ölçülmekte ve elde edilen  $CO_2$   $S_4$  olarak kaydedilmektedir.  $T_{max}$  değeri,  $S_2$  pikinin maksimumuna ulaştığı noktadaki sıcaklığı temsil etmektedir ve organik maddenin olgunluğu hakkında bilgi vermektedir (Philp ve Galvez-Sinibaldi, 1991; Bordenave vd., 1993).

$S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ , TOK değerleri kullanılarak kaya içerisindeki organik maddenin çeşitli özelliklerini yorumlamada kullanılan parametreler elde edilmektedir.  $S_2$  değerinin TOK değerine bölünmesiyle Hidrojen İndeksi (HI) parametresi elde edilmektedir ve bu parametre organik maddenin hidrojen zenginliğini ifade etmektedir.  $S_3$  değerinin TOK değerine bölünmesiyle Oksijen İndeksi (OI) parametresi elde edilmektedir ve bu parametre organik maddenin oksijen zenginliğini temsil etmektedir.  $S_1$  değerinin,  $S_1$  ile  $S_2$  değerinin toplamına bölünmesiyle Üretim İndeksi (Üİ) [ $S_1/(S_1+S_2)$ ] parametresi elde edilmektedir. Üretim İndeksi değeri olgunlukla birlikte artmaktadır. Böylece bu parametre olgunluğun bir göstergesi olarak kullanılabilir. (Philp ve Galvez-Sinibaldi, 1991; Bordenave vd., 1993; Harput, 1993).



Şekil 29. Rock-Eval II tarafından analiz edilen organik fraksiyonlar (Bordenave vd., 1993).

$S_1$  ile  $S_2$  değerinin toplanmasıyla Potansiyel Ürün (PÜ) ( $S_1+S_2$ ) parametresi elde edilmektedir.  $S_1$  değeri kaya içerisinde var olan hidrokarbon miktarını,  $S_2$  ise piroliz boyunca kerojenin ısısal parçalanmasından oluşan hidrokarbon miktarını temsil ettiği için  $S_1$  ve  $S_2$ 'nin toplamı (Potansiyel Ürün) kayanın hidrokarbon potansiyeli hakkında bilgi vermektedir.  $S_2$ 'nin  $S_3$ 'e bölünmesiyle Kerojen Tipi İndeksi ( $S_2/S_3$ ) elde edilmektedir ve bu parametre kayanın ne tür hidrokarbon türetebileceğini yorumlamada kullanılmaktadır.

### 3.2.2.3. Organik Madde Miktarı

Kaya içerisindeki organik madde miktarı Toplam Organik Karbon (TOK) parametresi ile ifade edilmektedir. Toplam organik karbon miktarı, kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonlara ve kerojene ilişkin organik karbonun toplamına eşittir (Tissot ve Welte, 1984; Barker, 1986; Jarvie, 1991).

Kaynak kaya içerisindeki organik madde miktarı; birincil biyolojik üretkenlik, fiziko-kimyasal koşullar, tane boyu, sedimantasyon hızı ve kaya cinsi olmak üzere beş ayrı faktöre bağlı olmaktadır. Tortuların çökeltiği ortam organizmalarca ne kadar zenginse kaynak kaya içerisindeki organik madde miktarı o kadar fazla olmaktadır. Organik maddenin bozulup yok olmaması için, ortamın anoksik ve asidik bir karaktere sahip olması gerekmektedir. Aksi takdirde organik madde bakteriler tarafından yok edilmektedir. Tane boyu küçüldükçe sedimanlar içerisindeki organik madde miktarı artmaktadır. Organik

madde miktarını denetleyen diğerk bir faktör sedimantasyon hızıdır ve sedimantasyon hızı arttıkça organik madde korunma oranı da artmaktadır, fakat hızın çok fazla olduğu durumlarda sedimanlar içersisindeki organik madde seyrelmektedir. Orta hızlı (0.01-1 m/1000 yıl) sedimantasyon organik maddenin korunması için idealdir. Ayrıca organik madde miktarı kaya cinsine de bağılı olarak değışmektedir. Kilitaşı ve çamurtaşları organik maddece zengin, karbonat kayaları orta ve silttaşı ise fakirdir.

### 3.2.2.4. Organik Madde Tipi

TOK ve Piroliz (Rock-Eval) analiz sonuçları kullanılarak kaya içersisindeki organik maddenin tipi tespit edilebilmektedir. Bu analizler sonucunda organik maddenin tipi, kerojen tipleri tespit edilerek belirlenmektedir. Kerojen tipleri genellikle üç sınıfta gruplandırılmıştır (Tissot ve Welte, 1984; Jacobson, 1991; Korkmaz, 1990).

*a) Tip I:* Bu tip kerojenler oldukça yüksek atomik H/C oranına ve düşük atomik O/C oranına sahiptirler. Esas olarak algal lipidlerden ya da mikrobiyal aktivitelerle lipid oranı yükselmiş organik maddelerden oluşmaktadırlar. 550°C ya da 600°C'de piroliz edildiklerinde kerojenin büyük bir kısmı petrole dönüşmektedir. Bu tip kerojenlerin petrol ve gaz üretme potansiyelleri oldukça yüksektir. Tip I kerojenler sediman girdisinin yüksek olduğu göl ve denizel ortamlarda oluşmaktadırlar.

*b) Tip II:* Bu tip kerojenlerin atomik H/C oranları ve petrol üretme potansiyelleri Tip I'e göre daha düşüktür fakat yine de ekonomik açıdan önemli bitümlü şeyller oluşturabilmektedirler. Tip II kerojenler genellikle fitoplankton, zooplankton ve mikroorganizmaların (bakteri) karışımından oluşan otokton organik maddelerin bulunduğu denizel sedimanlarda gözlenmektedir.

*c) Tip III:* Nispeten düşük atomik H/C oranına ve yüksek atomik O/C oranına sahiptirler. Genellikle derin gömüldüklerinde önemli miktarda gaz üretme potansiyeline sahiptirler fakat petrol üretme potansiyelleri zayıftır. Tip III kerojenler genellikle karasal kökenli yüksek bitkilerden oluşmaktadır.

TOK ve Rock-Eval analiz sonuçları kullanılarak kerojen sınıflama diyagramları geliştirilmiştir. Bu çalışmada bitümlü şeyllerin içerdikleri organik madde tiplerini belirlemek için Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından geliştirilen S<sub>2</sub>-TOK,

Mukhopadhyay vd. (1995) tarafından geliştirilen  $H\bar{I}-T_{max}$  ve Espitalie vd. (1977) tarafından geliştirilen  $H\bar{I}-O\bar{I}$  ve kerojen sınıflama diyagramları kullanılmıştır.

$S_2$ 'nin TOK değerlerine karşı çizildiği kerojen tipi sınıflama grafiğinde  $S_2$ -TOK ve Hidrojen İndeksi ( $H\bar{I}$ ) arasındaki ilişkiye dayanılarak üç tip kerojen ayırt edilmiştir. Grafikte eğimi 2 olan doğrunun altında kalan alan Tip III, eğimi 2-7 olan doğrular arasında kalan alan Tip II ve eğimi 7 olan doğrunun üzerinde kalan alan ise Tip I kerojen olarak tanımlanmıştır. Bu grafik üzerine düşürülen örneklere ait regresyon çizgisinin eğimi kaya içerisindeki piroliz edilebilir hidrokarbon yüzdesini vermektedir (Langford ve Blanc-Valleron, 1990). Espitalie vd (1985)'ne göre çoğunlukla göl kökenli olan Tip I kerojenler piroliz sonucunda % 80, denizel kökenli olan Tip II kerojenler % 50-60 ve çoğunlukla karasal kökenli odunsu organik maddeden oluşan Tip III kerojenler en çok % 15-30 oranında hidrokarbon açığa çıkarabilmektedirler.

Kerojen tipi  $H\bar{I}$  ve  $O\bar{I}$  tarafından da karakterize edilmektedir. Bu parametreler organik madde miktarından bağımsız olup, kerojenin elemental bileşim ile yakından ilişkilidir. Özellikle  $H\bar{I}$  ile  $H/C$  oranı ve  $O\bar{I}$  ile  $O/C$  oranı arasında çok güzel bir korelasyon söz konusudur. Dolayısıyla bu iki parametre kerojenin elemental bileşimine göre sınıflandığı Van Krevelen diyagramına uygulanabilmekte ve kerojen tipleri  $H\bar{I}$  ve  $O\bar{I}$ 'ne göre tespit edilebilmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995).

$H\bar{I}$ 'nin  $T_{max}$ 'a karşı çizildiği grafikler de kerojen tipini belirlemede kullanılmaktadır.  $T_{max}$  değeri kerojenin olgunluğuyla olduğu kadar, kerojenin tipine göre de değişmektedir (Hunt, 1995). Peters (1986) olgunlaşmamış örneklerin  $T_{max}$  değerinin organik madde tipine göre değiştiğini fakat aşırı olgun örneklerde bu farklılığın belirsizleştiğini ifade etmiştir.

$S_2/S_3$  oranı kullanılarak kerojen tipi tespit edilebilmektedir. Merrill'e (1991) göre 5'den büyük bir oran petrol türetebilecek bir kerojeni, 3-5 arasındaki bir değer petrol-gaz (karışık) türetebilecek bir kerojeni, 3'den düşük bir değer ise gaz türetebilecek bir kerojeni işaret etmektedir.

### 3.2.2.5. Organik Madde Olgunluğu

Organik maddenin olgunluğu, tortul bir havzada çökmesinden itibaren ısı, basınç, gömülme ve zaman gibi çeşitli etkenler altında fizikokimyasal olarak değişime uğrayıp hidrokarbon bileşiklerini meydana getirmesi süreci olarak tanımlanmaktadır (Tissot ve

Welte, 1984). Hidrokarbonlar kaynak kaya içerisindeki kerojenin ısısal etkiye maruz kalması sonucu oluşmaktadır (Yalçın vd., 1997). Organik maddenin ısısal gelişimi organik maddenin bir çok fiziksel ve kimyasal özelliğini değiştirmektedir ve bu özellikler tespit edilerek organik maddenin olgunluğu ölçülebilmektedir (Tissot ve Welte, 1984).

Organik maddenin olgunluğunu tespit etmede en yaygın olarak kullanılan parametreler kerojenin optiksel testleri, kerojenin fizikokimyasal analizleri ve ekstrakt edilebilen bitümün kimyasal analizleridir. Bu bölümde kerojenin kimyasal analizinden (Rock-Eval/TOK) elde edilen verilerle organik maddenin olgunluğu tartışılacaktır.

Piroliz analizi sonucunda elde edilen  $T_{max}$  ve Üretim İndeksi (Üİ) ( $S_1/[S_1+S_2]$ ) değerlerinin organik maddenin ısısal gelişimi ile yakından ilgili olduğu saptanmıştır. Üretim İndeksi (Üİ) olgunlukla birlikte sürekli arttığı ve olgunluğu belirlemede kullanılacak yararlı bir parametre olduğu ifade edilmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985). Tissot ve Welte (1984),  $T_{max}$  ile Üİ arasında oldukça iyi bir korelasyon olduğunu ileri sürmüşlerdir.  $T_{max}$  değerine göre kaynak kaya olgunlukları sınıflandırılmış ve bu sınıflamada 435°C-445°C arasında yer alan bir  $T_{max}$  değeri petrol türümüne giriş olgunluğunu, 445-450°C arasında yer alan bir  $T_{max}$  değeri petrol türümünün maksimum olduğu bir olgunluğu, 470°C'den yüksek olan bir  $T_{max}$  değeri ise petrol penceresinin bitimine denk gelen bir olgunluğu temsil etmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Bu sınıflama dikkate alındığında 435°C-445°C'den daha düşük  $T_{max}$  değerinin olgunlaşmamış, 435-445 ile 470°C arasındaki bir  $T_{max}$  değerinin olgun ve 470'den daha yüksek bir  $T_{max}$  değerinin ise aşırı olgun bir kaynak kayayı işaret ettiği söylenebilmektedir. Üretim İndeksine göre olgunluk sınıflamasında 0.1'den küçük değerler olgunlaşmamış organik maddeyi, 0.15-0.3 arasındakiler petrol türetebilecek bir olgunluğu ve 0.3'den yüksek değerler ise gaz türetebilir aşırı olgun organik maddeyi yansıtmaktadır (Merrill, 1991).

### 3.2.2.6. Hidrokarbon Potansiyeli

$S_1$  miktarı, kaya içerisinde önceden oluşmuş fakat dışarıya atılmamış hidrokarbon miktarını,  $S_2$  ise henüz hidrokarbona dönüşmemiş fakat kayanın pirolizi sonucunda hidrokarbona dönüşebilen organik madde miktarını temsil etmektedir. Dolayısıyla  $S_1$  ile  $S_2$  değerininin toplanmasıyla elde edilen Potansiyel Ürün parametresi kayanın hidrokarbon potansiyeli hakkında sağlıklı bilgi sağlamaktadır (Tissot ve Welte, 1984). Potansiyel Ürün

(PÜ) tam olgun bir kaynak kaya dan türeyebilecek toplam hidrokarbon miktarına denk gelmektedir (Demaison ve Huizinga, 1994; Ritts vd., 1999).

Potansiyel Ürün (PÜ) değerleri kullanılarak kaynak kaya potansiyeli sınıflamaları yapılmıştır. Bu sınıflamalara göre kaynak kayalar; Potansiyel Ürün parametresi 2 mgHC/gkaya'dan düşük ise zayıf, 2-6 mgHC/gkaya arasında ise orta ve 6 mgHC/gkaya'dan yüksek ise çok iyi hidrokarbon potansiyeline sahip kaynak kaya olarak tanımlanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984; Merrill, 1991). Bazı durumlarda Potansiyel Ürün (PÜ) parametresi 100 veya 200 mgHC/gkaya gibi yüksek değerlere sahip olabilmektedir. Bu kayalar bol miktarda Tip I ya da Tip II organik madde içermekte ve önemli derecede bir gömülme söz konusu ise mükemmel bir kaynak kaya, sığ bir gömülme söz konusu ise bitümlü şeyleri oluşturmaktadır (Tissot ve Welte, 1984).

### 3.2.3. Özütleme (Bitüm) Analizleri

Petrol jeokimyacıları bitüm terimini, ince taneli sedimanter kayaçların organik çözücülerde (kloroform, metanol vb.) çözünen organik maddesini tanımlamak için kullanmaktadır. Bitüm, sübidans ve ısıl olgunlukla kaya dan dışarıya atılamayan yerli organik bileşikler temsil etmektedir (Noble, 1991).

Bitüm analizleri, Toplam Organik Karbon (TOK) değeri % 1-2'den büyük örnekler üzerinde uygulanmalıdır. Bu değerden düşük TOK değerine sahip kayaların ekonomik değerde petrol birikimi sağlamaları pek muhtemel değildir ve organik madde bakımında zayıf olan kayaların olgunluğu, organik madde tipi ve miktarı Rock-Eval piroliz analizi ile kolaylıkla tespit edilebilmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Noble, 1991).

Bitüm, değişik çözücü ayırma teknikleri ile (Soxhlet Reflux) sedimandan ayrılmakta ve ayırma işleminden sonra çözücü damıtma ile ortadan kaldırılmakta, bitüm elde edilmektedir. Daha sonra bitüm, kolon kromatografi vb. gibi analizler yardımıyla doymuş hidrokarbonlar, aromatikler ve heterobleşen gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için hazırlanmaktadır.

Bu bileşenlerden GC ve GC-MS tekniği ile analiz edilmeye en uygun olanlar doymuş hidrokarbonlar ve aromatiklerdir. Bu çalışmada bitüm örneklerinin doymuş hidrokarbonları üzerinde GC ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir.



### 3.2.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Gaz kromatografi analizi; fiyatı ve diğer analitik yöntemlerden daha yönlü olması, az örnek gerektirmesi, her bir petrol ya da bitüm örneği için pik oranlarının geniş bir veri tabanında dijital olarak kaydedilmesi ve bilgisayar kullanılarak istatistiksel olarak mukayese imkanı sağlaması ve petrol ya da bitümün parmak izi anlamında veriler sağlaması bakımından yaygın olarak kullanılan bir metottur (Peters ve Moldowan, 1993).

Gaz kromatogramları organik madde girdisine, biyolojik bozunma gibi ikincil proseslere ve ısısız olgunluğa karşı duyarlıdır. Dolayısıyla gaz kromatogramları yorumlanarak petrol ya da bitümün ilişkili olduğu sedimanın çökme ortamı, organik madde tipi, ısısız olgunluğu ve biyolojik bozunma gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir (Tablo 1). Ayrıca gaz kromatogramlarından yararlanarak farklı kökene sahip petrol ya da bitüm korelasyonları yapılabilmektedir (Merrill, 1991; Peters ve Moldowan, 1993).

GC analiz sonuçları kullanılarak CPI indeksi, Pr/Ph oranı, izopirenoide/n-alkan oranı hesaplanmakta bu indeks ile oranlardan ve ayrıca n-alkan dağılımlarından yararlanarak yorumlamaya gidilmektedir.

Tablo 1. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkasız biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters ve Moldowan, 1993).

BİLEŞEN	BİYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
nC <sub>15</sub> , nC <sub>17</sub> , nC <sub>19</sub>	Alg	Göl, deniz
nC <sub>15</sub> , nC <sub>17</sub> , nC <sub>19</sub>	Gloeocapsomorpha prisca (?)	~Ordovisiyen
nC <sub>27</sub> , nC <sub>29</sub> , nC <sub>31</sub>	Yüksek bitki	Karasal
nC <sub>23</sub> -nC <sub>31</sub> (tek)	Denizel olmayan alg	Göl
2-metildokosan	Bakteri	Aşırı tuzlu
Pristan/fitan (düşük)	Phototrop, Archaeobacteria	İndirgen-anoksik, yüksek tuzluluk
2,6,10,15,19-pentameteleikosan	Archaeobacteria	Aşırı tuzlu
2,6,10,trimetil-7-(3-metil-butil)-dodekan	Yeşil alg	Aşırı tuzlu
Botryococcan	Yeşil alg (Botryococcus branuii)	Göl/Acı su
16-dimetil- Botryococcan	Yeşil alg (Botryococcus branuii)	Göl/Acı su
Orta-zincirli monometil alkanlar	Cyanobacteria	Sıcak kaynaklar, deniz

### 3.2.3.1.1. n-alkan Dağılımları

Bir gaz kromatogramındaki n-alkanların dağılımı çökelme ortamı, organik madde tipi, biyolojik bozunma ve ısısal olgunluk hakkında bilgi vermektedir. Gaz kromatogramlarında çift merkezli (bimodal) ya da nC<sub>23</sub>-nC<sub>30</sub> dizisine doğru çarpık bir n-alkan dağılımı karasal yüksek bitki girdisini ve ayrıca yüksek moleküler ağırlıklı tek karbon numaralı n-alkanlar (C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub>) yine karasal yüksek bitki kaynağını işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985). C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> gibi düşük moleküler ağırlıklı tek karbon numaralı n-alkanlar ise algal kaynağı yansıtmaktadır. C<sub>20</sub>-C<sub>30</sub> dizisindeki çift karbon numaralı n-alkanların baskınlığının, özellikle anoksik karbonat ya da evaporitler ile ilişkili olduğu düşünülmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Moldowan vd., 1985; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995; Behrens vd., 1998; Palacas, 1984).

### 3.2.3.1.2. Pristan/Fitan (Pr/Ph) Oranı

Pr/Ph oranı korelasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pristan ve fitanın başka kaynakları tanımlanmasına rağmen özellikle fototropik organizmalardaki klorofilin yan zinciri olan fitil'den türemektedir. Sedimandaki anoksik koşullar altında phytyl yan zinciri koparak fitolü ve fitol de indirgenerek fitanı oluşturmaktadır; oksik koşullar altında ise fitol pristana indirgenmektedir (Peters ve Moldowan, 1993; Sarı, 1998). Dolayısıyla Pr/Ph oranı çökelme ortamının redoks potansiyelini yansıtmaktadır (Didky vd., 1978). Bu yazarlara göre 1'den daha düşük Pr/Ph oranları özellikle yüksek porfirin ve sülfür içeriği ile destekleniyorsa anoksik depolanmayı, 1'den büyük değerler ise oksik şartları işaret etmektedir.

Pr/Ph oranı ayrıca paleoortam ve olgunluk hakkında da bilgi sağlamaktadır. Fakat düşük ısısal olgunluğa sahip örneklerde Pr/Ph oranının paleoortamı belirlemede kullanılması tavsiye edilmemektedir (Volkman ve Maxwell, 1986). Peters ve Moldowan (1993)'e göre ısısal olgunluğu petrol türetme aralığında olan örnekler için, yüksek Pr/Ph oranı (>3) oksik şartlar altında karasal organik madde girdisini, düşük değerler (<0.6) ise anoksik ve yaygın olarak çok tuzlu ortamları işaret ettiğini ileri sürmüşler ve Pr/Ph oranının 0.8 ile 2.5 arasında olduğu örnekler için başka destekleyici veri olmaksızın bu oranın paleoortam belirleyici olarak kullanılmamasını önermişlerdir.

### 3.2.3.1.3. İzopirenoit/n-alkan Oranları

Bu oranlarda, gaz kromatogramlarındaki izopirenoitlere en yakın n-alkanlar kullanılmaktadır. C<sub>17</sub> pristana ve C<sub>18</sub> fitana en yakın n-alkanlardır. Pr/C<sub>17</sub> ve Ph/C<sub>18</sub> oranları petrol korelasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek pristan içeren örnekler oksitleyici bir kaynağı, yüksek fitan içeriğı ise indirgeyici bir kaynağı yansıtmaktadır. Dolayısıyla petrol ya da bitümleri farklı gruplar içinde sınıflandırmak için Pr/C<sub>17</sub>'nin Ph/C<sub>18</sub>'e karşı çizildiğı diyagramlar kullanılmaktadır (Hunt, 1995).

İzopirenoit/n-alkan oranı, kırılma ile kerojenden daha çok n-alkan serbest kaldığı için olgunluğun artması ile azalmakta olup (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995) biyolojik bozunmaya uğramamış petrol ve bitüm örnekleri için olgunluğun bir ölçütü olarak kullanılabilir. Bu oran n-alkanların daha kolay yok olmasından dolayı biyolojik bozunma ile artmakta (Hunt,1995) ve ayrıca organik madde girdisi ve ikincil işlevler tarafından da etkilenmektedir.

### 3.2.3.1.4. CPI İndeksi

Tek karbon numaralı n-alkanların ve çift numaralı n-alkanların birbirlerine göre görelı bolluğı organik madde tipi, çökeltme ortamı ve ısısız olgunluğı yorumlamada kullanılabilir. Gaz kromatogramlarında tek numaralı n-alkanların mı ya da çift numaralıların mı baskın olduğı CPI indeksi kullanılarak tespit edilmektedir. CPI indeksinin hesaplanmasında araştırmacılar farklı formüller önermişlerdir. Bu indeks karbon dizisinin herhangi bir aralığına uygulanabilir. Bu çalışmada Bray ve Evans (1961) ile Peters ve Moldowan (1993)'ün uyguladıkları formüller kullanılarak CPI değerleri hesaplanmıştır.

$$CPI = \left[ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} \right] / 2 \quad (\text{Bray ve Evans, 1961}) \quad (1)$$

$$CPI(1) = \frac{2(C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29})}{C_{22} + 2(C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}} \quad (\text{Peters ve Moldowan, 1993}) \quad (2)$$

CPI değerinin belirgin bir şekilde 1'den büyük (tek tercihli) ya da 1'den küçük (çift tercihli) olması ısısal olarak olgunlaşmamış petrol ya da bitüm örneklerini işaret etmektedir. Olgunluğun artması ile CPI değeri 1'e yaklaşmaktadır (Waples, 1985). Fakat CPI değerinin 1 ya da 1'e yakın bir değerde olması bu örneklerin olgun olduğunun kesin delili değildir (Peters ve Moldowan, 1993). CPI değerinin 1'den düşük olması nadirdir ve bu değerler tipik olarak karbonat ya da çok tuzlu ortamlarla ilişkili petrol ile bitümlerde gözlenmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Peters ve Moldowan, 1993). Olgunlaşmamış ya da olgunluğu düşük örneklerdeki yüksek bir CPI değeri yüksek karasal bitkilerden türeyen karasal organik madde girdisini yansıtmaktadır (Tran ve Philippe, 1993).

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

GC-MS analiz yöntemi; adından da belli olduğu gibi iki analitik metodun bir kombinasyonudur. Bu iki teknik birleştirilerek çok küçük miktarda sedimanter organik madde jeokimyasal bileşenleri için kusursuz bir şekilde analiz edilebilmektedir (Noble, 1991).

GC-MS, kompleks hidrokarbon karışımlarındaki özel organik bileşenlerin dağılımlarını belirlemek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Petrol ve bitümlerin GC-MS analizleri öncelikle biyomarker olarak adlandırılan iz organik maddelerin dağılımlarını karakterize etmek için kullanılmaktadır (Noble, 1991; Peters ve Moldowan, 1993).

Biyomarkerler; karbon strüktürleri, oluştukları canlı organizmadan sedimana katılan organik moleküller ile direkt ilişkili olan, bu organik moleküllerden çok az değişim gösteren ya da hiç değişim göstermeyen ve türedikleri canlı organizmalar için belirleyici olan organik bileşenlerdir (Tissot ve Welte; 1984; Noble, 1991; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Bu özelliklerinden dolayı biyomarkerler jeokimyasal fosil olarak da isimlendirilmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Noble, 1991). Jeokimyasal fosil olarak adlandırılan biyomarkerler, jeologlar tarafından yaygın olarak kullanılan makro- ya da mikro-fosiller gibi kullanılabilir (Tissot ve Welte, 1984).

Biyomarkerler yaygın olarak korelasyon parametresi olarak, depolanma ortamını yorumlamak, olgunluğu, biyolojik bozunmayı tespit etmek için kullanılmaktadır (Tissot ve Welte, 1984; Noble, 1991).

Ham petrol ve kaynak kaya içerisinde bulunan biyomarkerler, hem yeraltındaki gömülme boyunca oluşan değişikliklere ve hem de sedimantasyon süresince dahil olan organik maddenin tipine bağlı olarak değişmektedir. Bunlar bir ortamdan diğerine önemli oranda değişen kompleks işlevler olduğu için, sonuç olarak oluşan biyomarker dağılımları genellikle çok farklıdır ve jeolojik örneklerin parmak izi anlamında bir kullanım sağlamaktadır (Noble,1991).

Belli koşullar altında tek ya da sınırlı sayıdaki organizma gruplarının geniş popülasyonlarının bulunması belli biyomarker türlerinin bol miktarda olmasını sonuçlamaktadır. Bu biyomarkerlerin doygun bileşenlerinin alışılmamış derecede bol olması, organik maddenin çökelme zamanında var olan ortamsal şartları tanımlamak için kullanılmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Biyomarker verileri kullanılarak organik maddenin çökelme ortamının türü, çökelme ortamında var olan koşullar ve organik maddeyi içeren kayacın litolojisi hakkında fikir edinilebilmektedir (Tablo 2,3,4).

Tablo 2. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkalı biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters ve Moldowan, 1993).

BİLEŞEN	BİYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
<b>Doygunlar</b>		
C <sub>15</sub> -C <sub>23</sub> (tek) sikloheksil	Gloeocapsomorpha prisca (?)	Deniz (~Ordovisiyen)
β-karotan	Bakteri	Kurak, aşırı tuzlu
Fillokladanlar	Kozalak	Karasal
C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> steran	Alg (C <sub>27</sub> ), alg ve yüksek bitki (C <sub>29</sub> )	Değişken
C <sub>30</sub> 24-n-propilkolestan (4-desmetil)	Chrysophyte alg	Deniz
4-metilsteran	Dinoflagellatlar/bazı bakteriler	Göl ya da deniz
Diasteren	Alg ya da yüksek bitki	Kilce zengin kayalar
Dinosteran	Dinoflagellatlar	Deniz, Triyas ya da daha genç
25,28,30-trisnorhopan	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling (?)
28,30-bisnorhopan	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling (?)
C <sub>35</sub> 17α,21β(H)-hopan	Bakteri	İndirgen-anoksik
2-metilhopan	Bakteri	Karbonat kaya
23,28-bisnorlupan	Yüksek bitki (?)	Karasal
4β(H)-eudesman	Yüksek bitki	Karasal
Gamaseran	Protozoa (?), bakteri	Aşırı tuzlu
18α(H)-oleanan	Yüksek bitki (angiosperm)	Kretase ya da daha genç
Hekzahidrobenezohopan	Bakteri	Anoksik, karbonat-anhidrit
Pregnan, homopregnan	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
C <sub>24</sub> tetrasiklik terpan	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
Squalene	Archaeobakteri	Aşırı tuzlu
Norhopan (C <sub>29</sub> hopan)	Değişken	Karbonat/evaporit
C <sub>31</sub> -C <sub>40</sub> baş-baş izopirenoidler	Methanojen	Tanımlanmamış
C <sub>19</sub> -C <sub>30</sub> trisiklik terpan	Tasmanites (?)	Tanımlanmamış
<b>Aromatikler</b>		
Benzotiyofen,alkildibenzotiyofen	Bilinmiyor	Karbonat/evaporit
Aril izopirenoide (1-alkil, 2,3,6, trimetilbenzen)	Yeşil sülfür bakterisi	Aşırı tuzlu
Trimetilated 2-metil-2-trimetildesilkroman	Bilinmiyor	Tuzlu

Tablo 3. Değişik tipte organik madde girdisinden oluşan petrol ve bitümlerin bazı tipik karekteristikleri (Peters ve Moldowan, 1993).

Karekteristik	Denizel	Karasal (Yüksek bitki)	Gölsel (algal)
<b>Biyomarker olmayan parametreler</b>			
Sülfür	Yüksek	Düşük	Düşük
C <sub>21</sub> -C <sub>35</sub> n-alkanlar (Yüksek C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> , C <sub>31</sub> )	Düşük	Yüksek	Yüksek
<b>Biyomarker parametreler</b>			
Pristan/Fitan	≤2	≥3	~1-3
Pristan/nC <sub>17</sub>	Düşük (<0.5)	Yüksek (>0.6)	-
4-metil steran	Orta	Düşük	Yüksek
C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> steran	Yüksek C <sub>28</sub>	Yüksek C <sub>29</sub>	Düşük C <sub>28</sub>
C <sub>30</sub> steran (24-n-propilkolestanlar)	Mevcut	Yok ya da düşük	Yok
Steran/hopan	Yüksek	Düşük	Düşük
Bisikliksesquiterpan (örn., Eudesman)	Düşük	Yüksek	Düşük
Trisiklik diterpan (Örn., primaran, izoprimaran ya da abietan iskeletleri)	Düşük	Yüksek	Düşük
Lupan, bisnorlupan	Düşük	Yüksek	Düşük
Oleanan	Düşük ya da yok	Yüksek	Düşük
Botryococcan	Yok	Yok	Yüksek (Nadir)
V/(V+Ni)	Yüksek-düşük	Düşük ya da yok	Düşük ya da yok

Tablo 4. Karbonat ve şeyl kaynak kayalarından türeyen petrolerin bazı karekteristik özellikleri (Peters ve Moldowan, 1993).

Karekteristik	Şeyl	Karbonat
<b>Biyomarker olmayan parametreler</b>		
API, gravity	Orta-yüksek	Düşük-orta
Sülfür, % wt	Değişken	Yüksek
Tiyofenik sülfür	Düşük	Yüksek
Doygun/aromatik	Orta-yüksek	Düşük-orta
Naften/parafin	Orta-düşük	Orta-yüksek
CPI (C <sub>22</sub> -C <sub>32</sub> )	≥1	≤1
<b>Biyomarker parametreler</b>		
Pristan/Fitan	Yüksek (örn. ≥1)	Düşük ≤3
Fitan/nC <sub>18</sub>	Düşük (≥0.3)	Yüksek (≤0.3)
Steran	C <sub>27</sub> <C <sub>29</sub>	C <sub>27</sub> >C <sub>29</sub>
Steran/17α(H)-hopan	Yüksek	Düşük
Diasteran/steran	Yüksek	Düşük
C <sub>24</sub> Tetra-/C <sub>26</sub> trisiklik diterpan	Düşük-orta	Orta-yüksek
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> hopan	Düşük	Yüksek (>1)
C <sub>35</sub> -homohopan indeksi	Düşük	Yüksek
Hekzahidrobenzohopan ve benzohopan	Düşük	Yüksek
Dia/(reg+dia) MA-steroid	Düşük	Yüksek
Ts/(Ts+Tm)	Yüksek	Düşük
C <sub>29</sub> MA-steroid	Düşük	Yüksek

Isısal reaksiyonlar sonucunda bazı biyomarker dönüşümleri oluşmaktadır ve bu biyomarker dönüşüm oranları hem yeraltındaki sıcaklık ve hem de biyomarkerlerin bu sıcaklıklara maruz kalma süreleri tarafından kontrol edilmektedir. Böylece biyomarkerler toplam ısısal tarihin ve olgunluğun bir belirleyicisi olarak kullanılabilirler (Waples ve Machihara, 1991).



Bu çalışmada steran ve triterpan dağılımları sırasıyla m/z 217 ve m/z 191’de analiz edilerek tespit edilmiştir. Steranlar genellikle hem karada ve hem de suda yaşayan fotosentetik biyota (alg ve yüksek bitki) için karakteristiktir. Triterpanlar ise baskın olarak bakteriyel kökene sahiptirler. Bundan dolayı hem steran ve hem de triterpanlar organik fasiyes olarak isimlendirilen sistemin önemli bir kısmı hakkında bilgi sağlamaktadır. m/z 217 ve m/z 191 kromatogramlarındaki pik tanımlamaları Tablo 5,6’da verilmiştir.

Tablo 5. m/z 217 Kromatogramlarındaki steran pik tanımlamaları

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

Tablo 6. m/z 191 Kromatogramlarındaki Triterpan Pik Tanımlamaları

<i>PİK</i>	<i>BİLEŞEN</i>
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 (Sekohopan)
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)
15	17α(H)-29,30-Bisnorhopan
16	C <sub>30</sub> Trisiklik Terpan
17	17α(H)-28,30-Bisnorhopan
18	C <sub>29</sub> 17α(H),21β(H)-30-Norhopan
19	C <sub>29</sub> Ts (18α(H)-30-Norneohopan)
20	C <sub>30</sub> (17α(H)-Diahopan
21	C <sub>29</sub> 17β(H),21α(H)-30-Normoretan
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)

### 3.2.3.2.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Biyomarker dağılımları organik fasiyes ve çökelme ortamına göre değişebilmektedir. Bu biyomarker değişimleri tespit edilerek organik fasiyes türü, çökelme ortamı ve çökelme

ortamındaki bazı özellikler tespit edilebilmektedir. Bu çalışmada; m/z 217 kütle kromatogramlarında kaydedilen steran ve m/z 191 kütle kromatogramlarında kaydedilen triterpan dağılımlarından ve bunlardan hesaplanan parametrelerden yararlanılarak organik fasiyes ve çökeltme ortamı yorumlamalarına gidilmiştir.

C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> ve C<sub>30</sub> steranların her birinin oranı örnekten örneğe önemli derecede farklı olabilmektedir. Bu, sedimana katkıda bulunan organik materyalin tipine bağlı olarak değişmektedir. Huang ve Meinschein (1979), C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> düzenli sterollerin göreceli oranlarının spesifik ortamlarla ilişkili olduğunu ve steranların değerli paleoortamsal bilgiler vereceğini ileri sürmüşlerdir. Hemen hemen bütün yüksek bitkiler baskın sterol olarak C<sub>29</sub> içermektedir ve buna bağlı olarak C<sub>29</sub> steran baskınlığı karasal organik maddeyi işaret etmektedir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochaska vd., 1988; Abrams vd., 1999). Fakat C<sub>29</sub> steranlar karasal etkiden uzak pelajik ortamlarda çökelen denizel sedimanlarda da gözlenmiştir (Volkman, 1986; 1988). C<sub>27</sub> steran baskınlığının denizel fitoplanktonların baskınlığını işaret ettiği ileri sürülmüştür (Huang ve Meinschein, 1979). C<sub>28</sub> steran ise, üç steranın en az bulunanıdır ve nispeten bol olduğu durumlar göl alglerinin yoğun katılımını işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991). C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> düzenli steranların dağılımlarını görmek için üçgen diyagramlar kullanılmaktadır.

C<sub>30</sub> düzenli steranların varlığı denizel katkıyı işaret etmektedir; fakat yokluğu aksini ortaya koymamaktadır (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998). Peters ve Moldowan (1993), C<sub>30</sub> steranların yalnızca denizel ortamlarda bulunduğunu ve C<sub>30</sub> steranın sıfır olması durumunun genellikle denizel olmayan petrol ya da bitümlere denk geldiğini ifade etmektedirler.

Diasteranlar düzensiz steran olarak da isimlendirilmektedir. Diasteranların, kil katalistlerinin rol oynadığı klastik sedimanlarda en kolay oluştuğu gözlenmiştir (Waples ve Machihara, 1991). Diasteran/steran oranı yaygın olarak karbonat-klastik kayaları ayırt etmek için kullanılmaktadır. Düşük diasteran oranları anoksik-kilce fakir karbonat kayaları için, yüksek bir oran ise bol kil içeren kaynak kayalar için tipiktir (Mello vd., 1988, Peters ve Moldowan, 1993). Diasteran/steran oranı sadece litolojiye değil aynı zamanda olgunluğa ve biyolojik bozunmaya da bağlı olarak değişmektedir. Olgunluk arttıkça düzenli steranların diasteranlara dönüştüğü düşünülmektedir. Biyolojik bozunmada ise steranlar diasteranlara göre daha çok tahrip edilmektedir. Dolayısıyla yüksek bir diasteran/steran

oranı, yüksek olgunluktan ve biyolojik bozunmadan da kaynaklanabilmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993, İnan vd., 1997).

Hopanlar hemen hemen tamamen bakterilerden türemektedirler.  $C_{29}$  ve  $C_{30}$  hopan ortamsal belirleyici olarak yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Fakat, organikçe zengin karbonat ve evaporitlerden elde edilen bitüm ve petrolerde  $C_{29}$  hopanın alışılmamış yüksek değerlere sahip olduğu ileri sürülmüştür (Waples ve Machihara, 1991). Riva vd. (1989),  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranının karbonatlılığın bir ölçütü olarak kullanılabileceğini işaret etmişlerdir.

$17\alpha(H)$ -homohopan dağılımları örnekten örneğe önemli derecede değişmektedir ve paleoortam belirleyici olarak önemlidirler (Waples ve Machihara, 1991; Wang ve Philp, 1997).  $C_{31}$ - $C_{35}$  homologlarının dağılımlarındaki değişiklikler kaynak kaya çökeli boyunca oluşan değişiklikleri yansıtmaktadır (Hunt, 1995).  $C_{31}$  üyesinden  $C_{35}$ 'e doğru pik yüksekliğindeki düzenli bir azalmaya sahip dağılımlar genellikle klastik fasiyesleri yansıtmaktadır (Waples ve Machihara, 1991).  $C_{35}$  homohopanların yüksek değerleri karbonat ve evaporitlerle ilişkilendirilmiştir (Connan vd., 1986; Fu Jiamo vd., 1986; Philp ve Gilbert, 1986; Mello vd., 1988; Clark ve Philp, 1989; Jones ve Philp, 1990; Riediger vd., 1990). Karbonatlılığın bir ölçütü olarak  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranı önerilmiştir. Peters ve Moldowan (1991), yüksek bir  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranını litolojiden ziyade çökelle boyunca yüksek indirgeyici (düşük Eh) şartlar ile korele etmeyi uygun görmüştür. Hanson vd. (2001)'e göre  $C_{34}$  ve  $C_{35}$  homohopanların yüksek değerleri, kaynak kaya için yüksek indirgeyici, anoksik çökelle ortamlarının işaret etmektedir.  $C_{31}$ - $C_{35}$  homohopan dağılımları Homohopan İndeksi kullanılarak yorumlanmaktadır. Homohopan İndeksi,  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ ,  $22R$  ve  $22S$  konfigürasyonlu  $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$  homohopan oranıdır (Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Yüksek bir oran bazı denizel evaporitler ve karbonatların çökelle ortamı gibi güçlü indirgen koşulları yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan, 1991).  $C_{31}$  ve  $C_{32}$ 'nin baskın olduğu durumlarda düşük bir indeks suboksik bir ortamı karakterize etmektedir (Hunt, 1995).

Moretanlar organik fasiyes yorumlamalarında çok yaygın olarak kullanılmamaktadır. Fakat moretanların karasal kökenli organik maddelerde daha bol oldukları (Connan vd., 1986, Mann vd., 1987; Isaksen vd., 2000) ve karbonatlarda daha düşük miktarlarda buldukları (Rullkötter vd., 1984; Connan vd., 1986) ileri sürülmüştür.

Gamaseran, yüksek tuzluluğa sahip göl ve deniz sedimanları için karakteristik bir biyomarkerdir (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Gamaseran ile Pr/Ph oranı arasında ters bir ilişki söz konusudur (Mann vd., 1987). Çökme alanında suyun tuzluluğundaki artış yoğunluk tabakalaşmasına neden olmakta ve buna bağlı olarak da oksijen içeriği azalmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Gamaseranın büyük miktarları, çökme boyunca ortamın yüksek indirgeyici ve aşırı tuzlu özelliğini yansıtmaktadır. Fakat gamaseranın olmayışı bunun aksini ispat etmemektedir (Moldowan vd., 1985; Fu Jiamo vd., 1986). Gamaseran İndeksi, gamaseran/17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-hopan formülü ile hesaplanmakta ve çökme ortamının yorumlanmasında ve farklı kaynak kaya ya da bitümlerin korelasyonunda kullanılmaktadır (Hunt, 1995).

Oleanan; karasal kaynaklardan, özellikle yüksek bitkilerin angiospermilerinden türediği düşünülen ve karasal organik madde kaynağı için karakteristik olan bir biyomarkerdir (Ekweozor ve Udo; 1988; Riva vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1991; Connan, 1993; Hunt, 1995). Bu biyomarker Kretase'den daha yaşlı hiçbir kaynak kaya da gözlenmemiştir ve oleananın varlığı Kretase ya da daha genç bir zamanı işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Fakat bu biyomarkerin olmaması yaş için bir kriter olarak kullanılmamaktadır. Oleanan İndeksi hesaplanarak karasal organik madde girdisi yorumlanmaktadır. Bu indeks, (oleanan/C<sub>30</sub> hopan) $\times$ 100 formülü ile hesaplanmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Yüksek bir indeks (>30) güçlü bir karasal organik madde girdisini, düşük bir indeks ise (<10) önemsiz bir karasal girdiyi işaret etmektedir (Hunt, 1995).

Ts/(Ts+Tm) oranı olgunluktan ve aynı zamanda litoloji ya da çökme ortamının oksikliğinden de etkilenmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Karbonat kayalarından türeyen petrolerin, şeyllerden türeyenlerden mukayese edildiğinde anormal derecede düşük değerlere sahip olduğu gözlenmiştir (McKirby vd., 1983, 1984; Rullkötter vd., 1985; Price vd., 1987). Moldowan vd. (1986), Ts/(Ts+Tm) oranının oksik sedimanlarda, anoksik sedimanlardan daha düşük olduğunu ileri sürmüştür. Ayrıca aşırı tuzlu kaynak kayalardan elde edilen bitümlerin çok yüksek Ts/(Ts+Tm) oranına sahip oldukları tespit edilmiştir (Rullkötter ve Marzi, 1988).

Burwood vd. (1992), C<sub>25</sub>/C<sub>26</sub> trisiklik terpan oranının denizel ortamlar ile denizel olmayan ortamları ayırt etmek için kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir ve oranın 1'den büyük olması durumunun denizel ortamları, 1'den küçük olması durumunun ise denizel

olmayan ortamları temsil ettiğini savunmaktadırlar (Hanson, 1999; Hanson vd., 2000). Ayrıca Zumberge (1987), gölsel ortamda çökelen bir çok şey kaynak kayasından türeyen petrolollerde  $C_{25}/C_{26}$  trisiklik terpan oranını  $<1$  olarak tespit etmiştir.

Düzenli steran/ $17\alpha(H)$  hopan oranı organik madde girdisi hakkında fikir vermektedir. Bu oran, prokaryotlara (bakteri) karşı ökaryotların (başlıca alg ve yüksek bitki) girdisini yorumlamada kullanılmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Genellikle yüksek steran konsantrasyonları ile eşleşen yüksek steran/hopan oranlarının ( $\geq 1$ ) esas olarak planktonik ve/ya da bentik alg katkılarını içeren denizel organik maddeler için tipik olduğu görülmüştür. Tersine olarak, düşük steran konsantrasyonları ile eşleşen düşük steran/hopan oranları karasal ve/ya da mikrobiyal organik maddeyi işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1985).

### 3.2.3.2.2. Biyomarker Olgunluk Parametreleri

Bazı biyomarker dönüşümleri, yeraltındaki sıcaklık ve bu sıcaklığa maruz kalma süreleri tarafından kontrol edilmektedir. Dolayısıyla bu dönüşüm oranları tespit edilerek olgunluk hakkında bir yorum yapılabilir. Bu çalışmada olgunluğu yorumlamada  $20S/(20S+20R)$  steran,  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran,  $22S/(22S+22R)$  homohopan,  $Ts/(Ts+Tm)$ , Moretan/Hopan oranları kullanılmıştır.

Steranlar biyolojik olarak yalnızca 20 R konfigürasyonuna sahip  $\alpha\alpha$  formu olarak bulunmaktadır. Olgunluğun artışı ile 20 R konfigürasyonları 20 S'ye dönüşmekte ve sonunda % 55 20S ve % 45 20R içerikli bir dengeye ulaşmaktadırlar (Mackenzie vd., 1980; Spiro, 1984; Seifert ve Moldowan, 1981, 1986; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993). Steranlardan elde edilen bir diğer olgunluk parametresi  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$  ve  $4\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$  formlarının oranıdır. Biyolojik olarak  $\alpha\alpha$  formu bulunmaktadır ve olgunluğun artması ile birlikte  $\alpha\alpha$  formları dereceli olarak  $\beta\beta$  formuna dönüşmektedir (Mackenzie vd., 1980; Spiro, 1984; Waples, 1985; Waples ve Machihara, 1991). C-14 ve C-17 pozisyonundaki bu izomerizasyon  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  oranında 0'dan 0.7'ye kadar bir artışa neden olmakta, bu noktadan sonra dengeye ulaşmakta ve artık değişiklik kaydedilmemektedir (Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Bu oran tuzlu ortamlarda yüksek değerler göstermektedir (Rullkötter ve Marzi, 1988).  $20S/(20S+20R)$  ve



$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran oranları  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steranların her biri için hesaplanabilmektedir. Fakat pratik olarak m/z 217 kütle kromatogramlarında daha sağlıklı tayin edilebilen  $C_{29}$  steranlar kullanılmaktadır (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993).

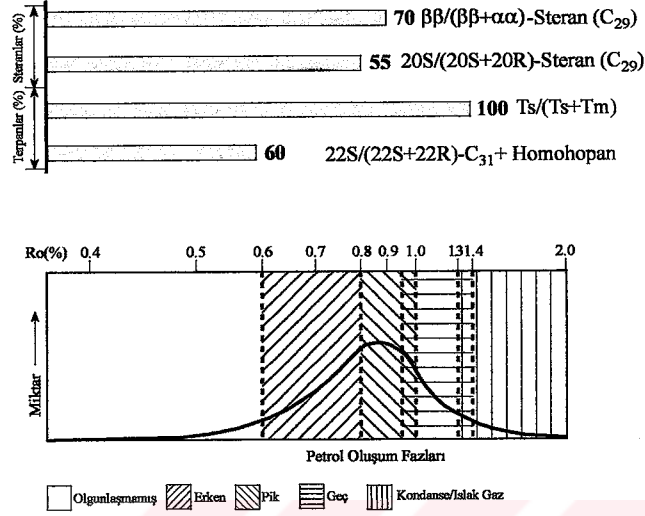
Hopanlar biyolojik olarak ısısal stres altında dereceli bir şekilde 22R ve 22S karışımına dönüşen 22R konfigürasyonuna sahiptirler (Waples ve Machihara, 1991; Hunt, 1995).  $22S/(22S+22R)$  homohopan oranı olgunluk artışıyla 0'dan 0.6'ya kadar yükselebilmektedir (Schleicher vd., 1998). Bu oran için denge değeri 0.57-0.62 olarak tespit edilmiştir (Seifert ve Moldowan, 1986). Bu oran  $C_{31}$ - $C_{35}$  homohopanların her biri için hesaplanabilmektedir fakat pratikte  $C_{31}$  ya da  $C_{32}$  kullanılmaktadır (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993).

$C_{27}$   $18\alpha(H)$ -22,29,30-Trisnorhopan'ını ifade eden (Ts), ısısal olgunluğa karşı  $C_{27}$   $17\alpha(H)$ -22,29,30-Trisnorhopan'ını ifade eden (Tm)'den daha dayanıklıdır (Seifert ve Moldowan, 1978; Hunt, 1995). Dolayısıyla  $Ts/(Ts+Tm)$  oranı olgunluğun bir belirleyicisi olarak kullanılabilir.

Moretanlar;  $17\alpha(H)$ -hopanlardan çok daha az duraylıdır. Böylece,  $17\beta(H)$ ,  $21\alpha(H)$ -moretanın,  $17\alpha(H)$ ,  $21\beta(H)$ -hopana oranı ısısal olgunlukla birlikte azalmaktadır (Kvenvolden ve Simoneit, 1990). Ayrıca moretanın dereceli olarak hopana dönüştüğü düşünülmektedir (Grantham, 1986). Moretan ve hopan arasındaki bu ilişki moretan/hopan oranının olgunluk parametresi olarak kullanılabilmesini sağlamaktadır (Seifert ve Moldowan, 1980; Cornford vd., 1983; Curiale, 1986; Grantham, 1986; Bazhenova ve Arefiev, 1990). Bu oran,  $C_{29}$  ve  $C_{30}$  moretan ve hopanlar kullanılarak hesaplanabileceği gibi yalnızca  $C_{29}$  ya da  $C_{30}$  moretan ve hopanların her hangi biriyle de hesaplanabilmektedir (Waples ve Machihara, 1991).

Biyomarker olgunluk parametreleri; litofasiyes ve organik fasiyes gibi faktörlerden etkilenebilmektedir ve bundan dolayı bu parametreler kullanılırken dikkatli olunmalıdır ve elde edilen sonuçlar diğer olgunluk parametreleri ile desteklenmelidir. Peters ve Moldowan (1993) vitrinit yansıması değerleri ile biyomarker olgunluk parametrelerini mukayese etmiş ve vitrinit yansıması ve olgunluk parametreleri arasındaki ilişkileri şekil üzerinde göstermiştir (Şekil 30). Bu şekilde de görüldüğü gibi biyomarker olgunluk parametreleri temsil edildikleri çizgi sonlarındaki değerlerde dengeye ulaşmaktadırlar ve bu çizgi üzerindeki olgunluk değişimleri liner değildir. Ayrıca bazı biyomarker dönüşümleri çok

erken dengeye ulaşmaktadır ve sadece olgunluğu düşük olan petrol ya da bitümlerde yararlı olarak kullanılabilir.



Şekil 30. Biyomarker olgunluk parametreleri ve vitrinit yansımaları (Ro) arasındaki ilişki (Peters ve Moldowan, 1993).

### 3.2.4. Beypazarı (Ankara) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri

#### 3.2.4.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizi

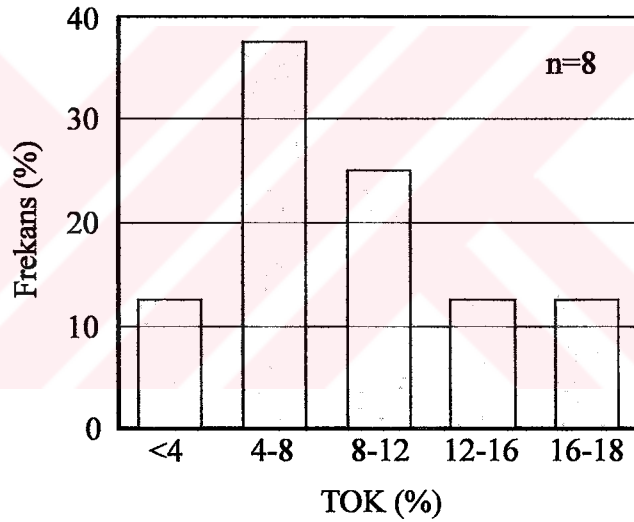
Beypazarı (Ankara) sahasındaki bitümlü şeyller, MTA tarafından bu sahada yapılan BB-1 ve 1037 sondajlarına ait karotlardan örneklendirilmiştir. Bu sahadaki bitümlü şeyllere ait BB-1 sondajından 6 ve 1037 sondajından 2 olmak üzere toplam 8 adet örneğin Piroliz/TOK analizleri yapılmıştır (Tablo 7).

##### 3.2.4.1.1. Organik Madde Miktarı

Beypazarı bitümlü şeyllerinin Toplam Organik Karbon (TOK) değerleri % 1.85 ile 18.01 arasında değişmektedir. Ortalama TOK değeri ise % 8.91 olarak hesaplanmıştır. TOK değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiğinde örneklerin genellikle % 4-8 TOK değerleri arasında yoğunlaştığı görülmektedir (Şekil 31).

Tablo 7. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyllere ait Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	Derinlik (m)	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHC/g)	S <sub>2</sub> (mgHC/g)	S <sub>3</sub> (mgHC/g)	Kerojen Tipi S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	(PÜ) S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> (mgHC/g)	(Üİ) S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	T <sub>max</sub> (°C)	(Hİ) S <sub>2</sub> /TOK (mgHC/g)	(Oİ) S <sub>3</sub> /TOK (mgHC/g)	KK
<b>BB-1 Sondajı</b>												
ABB-1	50.35	1.85	2.16	14.37	1.13	12.72	16.53	0.13	428	776	61	0.48
ABB-4	85.6	18.01	7.54	145.84	6.41	22.75	153.38	0.05	438	809	35	5.23
ABB-5	95.5	6.47	7.70	54.02	1.69	31.96	61.72	0.12	433	834	26	1.33
ABB-6	99.65	8.95	5.61	76.11	1.58	48.17	81.72	0.07	426	850	17	2.14
ABB-8	108.2	5.98	3.33	53.54	1.40	38.24	56.87	0.05	437	895	23	1.25
ABB-10	113.9	7.92	6.04	62.43	1.88	33.21	68.47	0.09	411	788	23	2.22
<b>1037 Sondajı</b>												
BP-2	94.3	12.58	6.36	115.8	3.88	29.85	122.16	0.05	437	913	30	2.5
BP-9	165.3	9.52	3.61	67.49	2.21	30.54	71.1	0.05	423	708	23	3.6
<b>Ortalama</b>		<b>8.91</b>	<b>5.29</b>	<b>73.7</b>	<b>2.52</b>	<b>30.93</b>	<b>78.99</b>	<b>0.08</b>	<b>429</b>	<b>822</b>	<b>30</b>	<b>2.34</b>



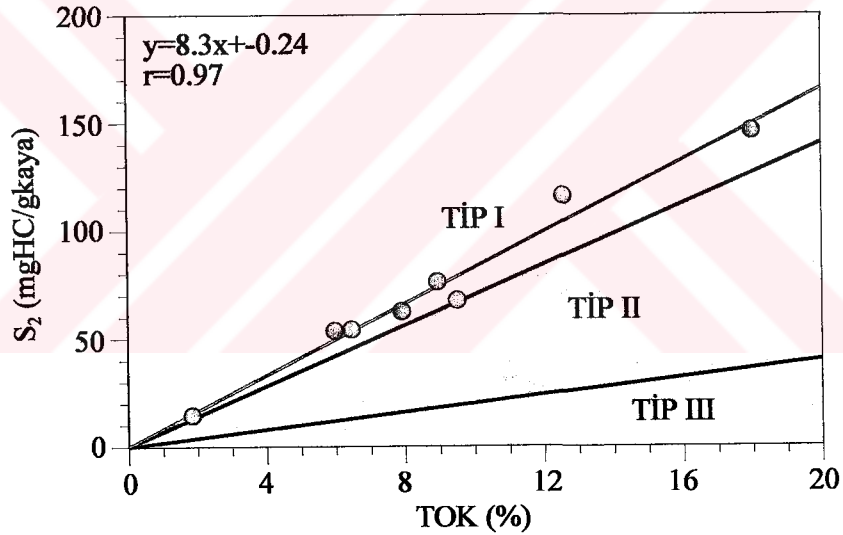
Şekil 31. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyllere ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: Örnek Sayısı).

BB-1 sondaj logu için TOK değerlerinin derinliğe karşı çizildiği grafikde istifin tabanında yaklaşık 95-115 metreler arasında yer alan örneklerin birbirine yakın TOK değerleri gösterdiği, 85.6 metrede TOK değerinin maksimuma ulaştığı ve istifin 50.35. metresinde yer alan örneğin minimum TOK değerine sahip olduğu gözlenmektedir (Şekil 35). Genel olarak istife bakıldığında tabanda yer alan bitümlü şeyllerin organik maddece zengin olduğu, organik madde miktarının istifin ortalarında artarak en bol miktara ulaştığı ve istifin üst seviyelerinde organik madde miktarının azaldığı ve minimuma düştüğü gözlenmektedir. 1037 sondajında ise analiz edilen iki örneğin TOK değerleri çok belirgin

bir farklılık göstermemektedir, fakat istifin tabanında yer alan örnek üst seviyeler bulunan örnekten daha düşük TOK değerine sahiptir (Şekil 36).

### 3.2.4.1.2. Organik Madde Tipi

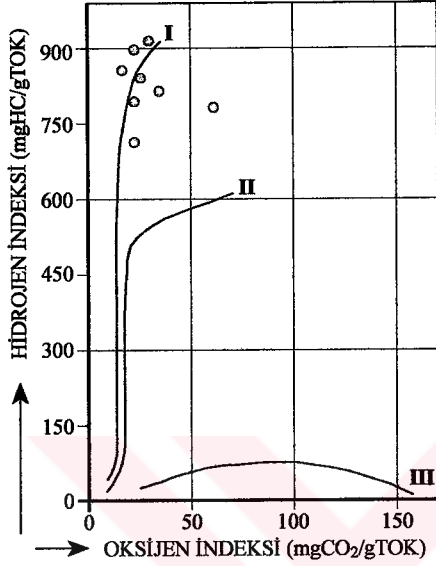
Bey pazarı bitümlü şeyleri organik madde tiplerinin tespit edilmesi amacıyla  $S_2$ -TOK,  $H\dot{I}$ - $O\dot{I}$  ve  $H\dot{I}$ - $T_{max}$  kerojen sınıflama grafikleri kullanılmıştır.  $S_2$ -TOK grafiğinde (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) bütün örnekler Tip I kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 32). Bu grafikte bitümlü şey örneklerine ait regresyon çizgisinin eğimi 8.3 olarak tespit edilmiş ve buna göre Bey pazarı bitümlü şeylerinin % 83 piroliz edilebilir hidrokarbon oranına sahip oldukları söylenebilir.



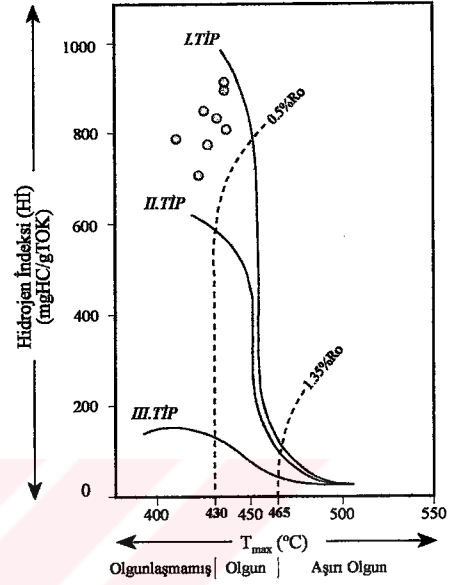
Şekil 32.  $S_2$ -TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) Bey pazarı bitümlü şey örneklerinin dağılımı

Bey pazarı bitümlü şeyleri oldukça yüksek  $H\dot{I}$  ve düşük  $O\dot{I}$  değerlerine sahiptir. Hidrojen İndeksi değerleri 708-913 mgHC/gTOK arasında değişmekte olup, ortalama değer 822 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Bu Hidrojen İndeksi değerleri organik madde tipinin petrol türümüne uygun olduğunu vurgular. Oksijen İndeksi değerleri ise 17-61 mgHC/gTOK arasında değişmektedir. Ortalama  $O\dot{I}$  değeri ise 30 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Düşük Oksijen İndeksi değeri ortamın oksidasyonda korunduğunu, bir başka deyişle anoksik olduğunu göstermektedir.  $H\dot{I}$ - $O\dot{I}$  kerojen tipi sınıflama grafiğinde de

görüldüğü gibi yüksek Hİ ve düşük Oİ değerine sahip bitümlü şeyl örneklerinin tamamı Tip I kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 33). Hİ- $T_{max}$  grafiğinde de bütün örnekler Tip I kerojen alanını işaret etmektedir (Şekil 34).



Şekil 33. Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiği (Espitalie vd., 1977) ve Beypazarı bitümlü şeyl örneklerinin bu grafikteki dağılımı



Şekil 34. Hİ- $T_{max}$  kerojen sınıflama grafiği (Mukhopadhyay vd., 1995) ve Beypazarı bitümlü şeyl örneklerinin bu grafikteki dağılımı

Beypazarı bitümlü şeylleri için  $S_2/S_3$  Kerojen Tipi oranı ortalama 30.93 mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır ve bu değer Merrill (1991)'in sınıflamasına göre petrol türetebilecek özellikteki bir kerojeni işaret etmektedir.

### 3.2.4.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Beypazarı bitümlü şeyllerinin  $T_{max}$  değerleri 411-438°C arasında değişmekte olup, ortalama  $T_{max}$  değeri 429°C olarak hesaplanmıştır.  $T_{max}$  değerleri dikkate alınarak yapılan olgunluk sınıflamasına göre 5 adet bitümlü şeyl örneğinin olgunlaşmamış özellikte 3 adet örneğinin ise petrol türümünün başlangıcına denk gelen bir olgunlukta olduğu belirlenmektedir. Genel olarak ortalama  $T_{max}$  değeri dikkate alındığında Beypazarı bitümlü şeyllerinin olgunlaşmamış düzeyde olduğu sonucuna varılmaktadır (Peters ve Moldowan,

1993). Yani bitümlü şeyller henüz petrol penceresi içerisine girmemişlerdir. Üretim İndeksi değerleri 0.13-0.05 arasında değişmekte olup, ortalama değer 0.08 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler de bütün örneklerin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu desteklemektedir (Merrill, 1991).

Olgunluğun derinliğe bağlı değişiminin tespit edilmesi amacıyla  $T_{max}$  değerleri sondaj loglarında derinliğin fonksiyonu olarak çizilmiş ve  $T_{max}$  değerlerinin derinliğe bağlı düzenli bir değişim göstermedikleri, gelişigüzel bir dağılımın varlığı tespit edilmiştir (Şekil 35,36).  $T_{max}$  değerlerindeki bu düzensiz dağılım muhtemelen tortulaşmaya eşlik eden volkanizmadan kaynaklanmaktadır. İstifin tabanında alınan ABB-10 nolu örneğin  $T_{max}$  değeri yüksek olması beklenirken şaşırtıcı bir şekilde diğer örneklerden belirgin olarak düşük ( $411^{\circ}C$ ) olarak ölçülmüştür. Bu muhtemelen aletsel bir hatadan kaynaklanmaktadır.

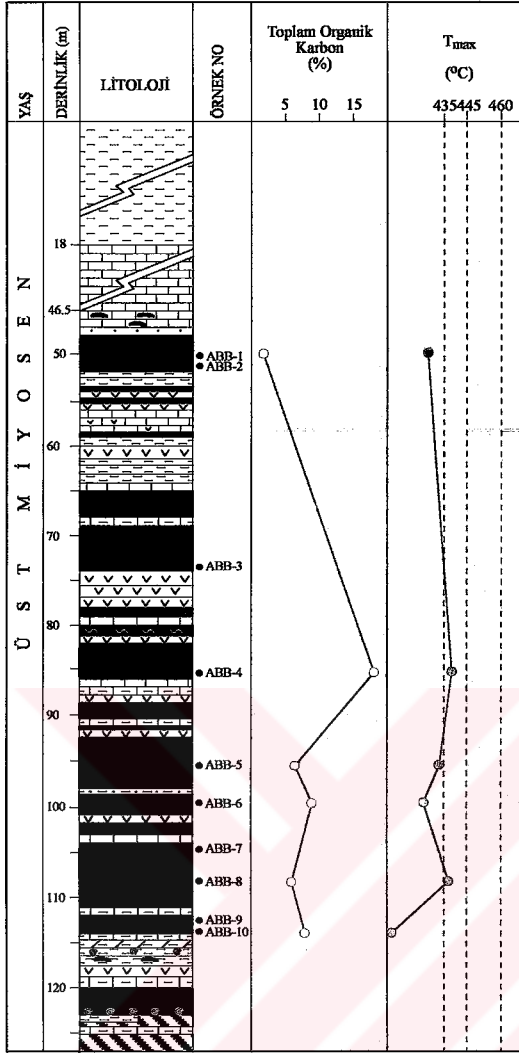
#### **3.2.4.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli**

Beypazarı sahasına ait bitümlü şeyl örneklerinin Potansiyel Ürün değerleri 153.38-16.53 mgHC/gkaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değeri ise 79.76 mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır. Bu Potansiyel Ürün, değerleri Beypazarı bitümlü şeyllerinin oldukça yüksek bir hidrokarbon potansiyeline sahip olduğunu işaret etmektedir. Bu, Beypazarı bitümlü şeyllerinin daha yüksek sıcaklıklara maruz kalmaları durumunda büyük ölçekte petrol türetebilecek potansiyel kaynak kayalar olduğunu işaret etmektedir.

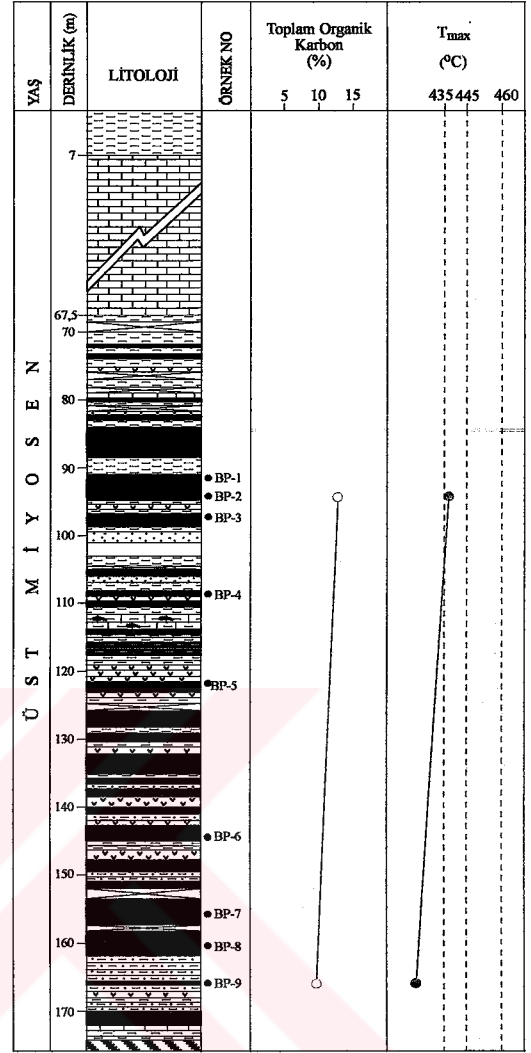
#### **3.2.4.2. Özüt (Bitüm) Analizleri**

Beypazarı bitümlü şeyl sahasında yapılan BB-1 sondajına ait ABB-4 nolu örnekten elde edilen özütün doygun (saturated) fraksiyonları üzerinde GC ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda elde edilen veriler aşağıda değerlendirilmiştir.





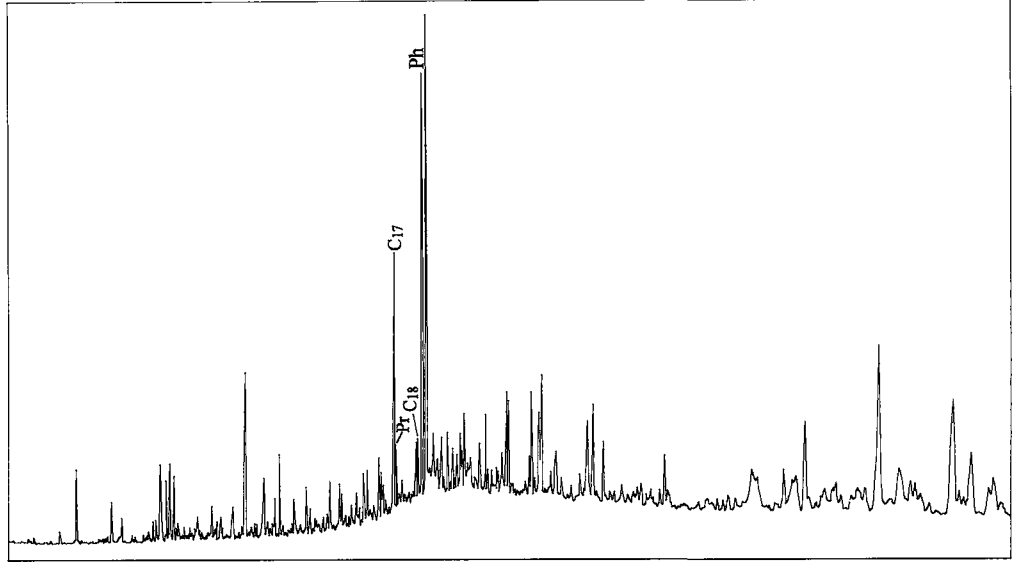
Şekil 35. Beypazarı bitümlü şeyl sahasına ait BB-1 sondaj logu ve bu sondajından seçilen bitümlü şeyl örneklerinin TOK ve T<sub>max</sub> değerlerinin derinliğe bağlı değişim grafikleri



Şekil 36. Beypazarı bitümlü şeyl sahasına ait 1037 sondaj logu ve bu sondajından seçilen bitümlü şeyl örneklerinin TOK ve T<sub>max</sub> değerlerinin derinliğe bağlı değişim grafikleri

### 3.2.4.2.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Beypazarı bitümlü şeyllerinden elde edilen özüte ait gaz kromatogramında C<sub>17</sub> ve C<sub>18</sub> dışında n-alkan tespit edilememiştir (Şekil 37). İzopirenoidler baskın pik olarak gözlenmektedir. Bu, muhtemelen düşük olgunluktan kaynaklanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995). Biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu da yine düşük olgunluğu işaret etmektedir.



Şekil 37. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütün doymun fraksiyonunun gaz kromatogramı

Gaz kromatogramında görüldüğü gibi fitan, pristana göre oldukça bol miktarda bulunmaktadır. Pr/Ph oranı 0.14 olarak hesaplanmıştır. Böyle bir oran oldukça anoksik bir ortamı vurgulamaktadır (Didky vd., 1978, Peters ve Moldowan, 1993). Pr/n-C<sub>17</sub> ve Ph/n-C<sub>18</sub> izopirenoit oranları sırasıyla 0.23 ve 7.73 olarak belirlenmiştir (Tablo 8).

Tablo 8. BB-1 sondajına ait ABB-4 nolu bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özütün gaz kromatogramından hesaplanan parametreler

Örnek No	Pr/Ph	Pr/n-C <sub>17</sub>	Ph/n-C <sub>18</sub>
ABB-4	0.14	0.23	7.73

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

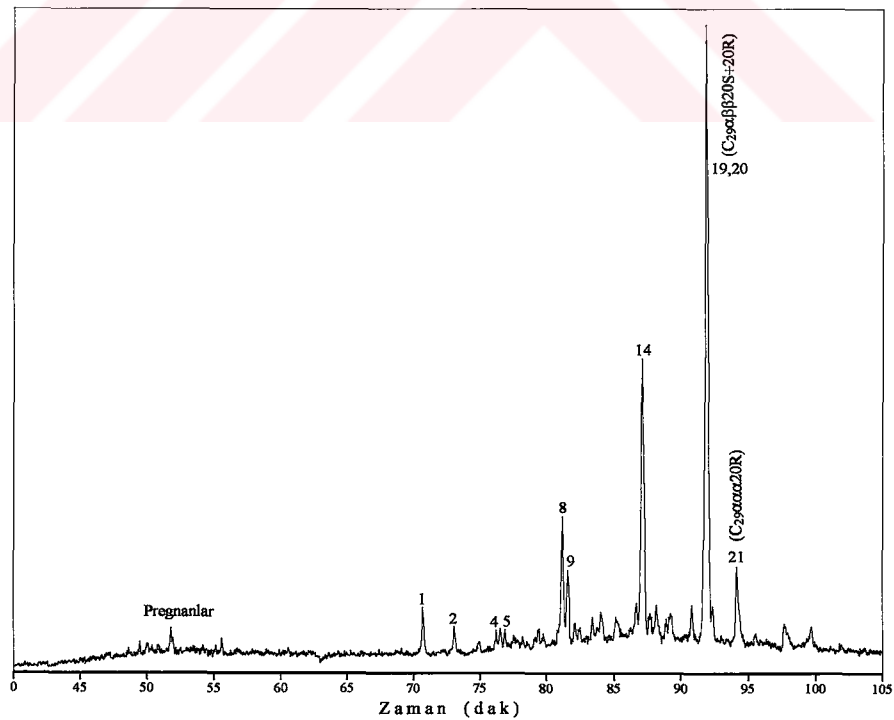
Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğinden (ABB-4) elde edilen özütün doymun fraksiyonu üzerinde GC-MS analizi gerçekleştirilmiş ve bu bitüme ait m/z 217 (steran) ve m/z 191 (triterpan) kütle kromatogramları elde edilmiştir (Şekil 38, 39). Bu kromatogramlardaki steran ve triterpan dağılımları organik fasiyes, çökeltme ortamı ve olgunluk hakkında önemli bilgiler vermektedir. Steran ve triterpan dağılımları kullanılarak

yorumlamalarda yardımcı olabilecek parametreler hesaplanmış ve bu parametreler Tablo 9'da verilmiştir.

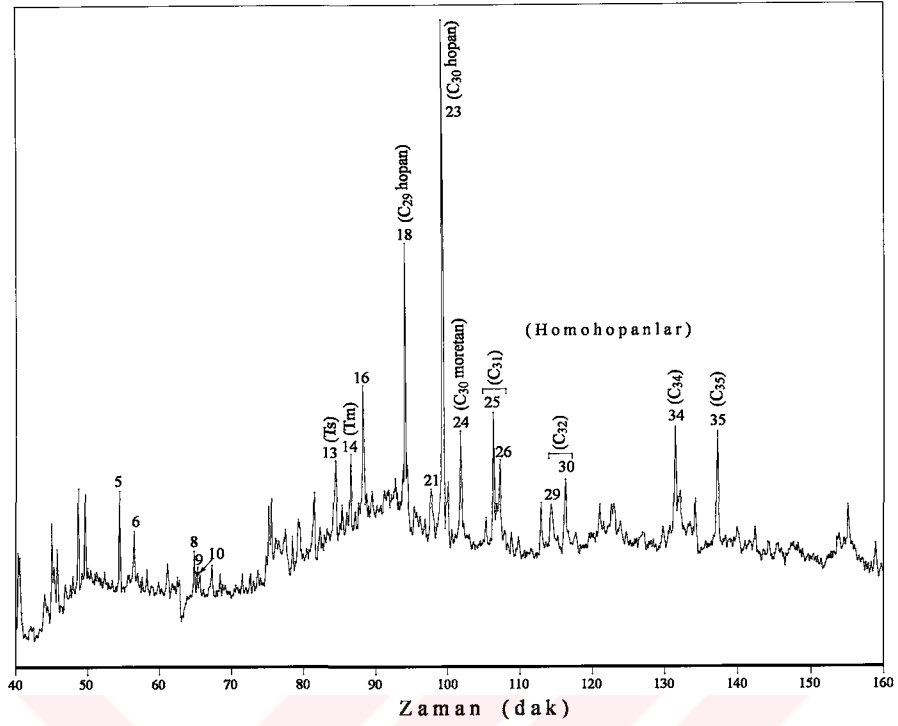
### 3.2.4.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı

Beypazarı bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütten elde edilen  $m/z$  217 ve  $m/z$  191 kütle kromatogramlarından yararlanarak, bu bitümlü şeyllerin çökeltme ortamları ve içerdikleri organik maddenin çeşitli özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

Beypazarı bitümlü şeyl örneğine ait özüt, % 17.6 oranında  $C_{27}$  steran, % 23.7 oranında  $C_{28}$  steran ve % 58.7 oranında  $C_{29}$  steran içeriğine sahiptir (Şekil 40). Bu sonuçlara göre  $C_{29} > C_{28} > C_{27}$  şeklinde bir dağılım söz konusudur ve baskın steranı,  $C_{27}$  ve  $C_{28}$  steranlara oranla oldukça yüksek değerlerde bulunan  $C_{29}$  oluşturmaktadır.  $C_{29}$  steranın baskınlığı karasal organik madde girdisinin bolluğuna dayandırılmaktadır (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999). Fakat bu tek başına kesin bir sonuç olarak kullanılmamalı diğer verilerle de desteklenmelidir.



Şekil 38. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütün doygun fraksiyonunun GC-MS analizi sonucunda elde edilen ve steran dağılımlarını gösteren  $m/z$  217 kütle kromatogramı



Şekil 39. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütün doygun fraksiyonunun GC-MS analizi sonucunda elde edilen ve triterpan dağılımlarını gösteren m/z 191 kütle kromatogramı

$C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında Beypazarı bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özüt karasal ortamda yer almaktadır (Şekil 40). m/z 217 kütle kromatogramında  $C_{30}$  steran kaydedilmemiştir.  $C_{30}$  steranın varlığı denizel ortamı işaret etmektedir (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Mann vd., 1998).  $C_{30}$  steranın olmaması durumu ise kesin olmamakla birlikte genellikle denizel olmayan ortamlara denk gelmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). m/z 217 kütle kromatogramlarında kaydedilen steran dağılımlarından yararlanarak normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steranların oranları sırasıyla % 37, % 54 ve % 9 olarak hesaplanmıştır. Diasteran/steran oranı ise 61 olarak tespit edilmiştir. m/z 217 kütle kromatogramlarında ayrıca düşük değerlerde pregnanlar da gözlenmiştir.

Tablo 9. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğinden (ABB-4) elde edilen özüte ait m/z 217 (steran) ve m/z 191 (triterpan) kütle kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

<i>Org.Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri</i>		<i>Olgunluk Parametreleri</i>	
$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ Homohopan İndeksi	% 21.3		
Gamaserane İndeksi (Gamaserane/ $C_{30}$ Hopan)	TE	20S(20S+20R) Steran Oranı ( $C_{29}$ )	TE
Oleanan İndeksi [(Oleanan/ $C_{30}$ Hopan)x100]	TE	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı ( $C_{29}$ )	TE
$C_{29}/C_{30}$ Hopan Oranı	0.55	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi ( $C_{31}$ )	0.63
$C_{35}/C_{34}$ Homohopan Oranı	1.04	Ts/(Ts+Tm)	0.50
$C_{27}, C_{28}, C_{29}$ Steran Bollukları	%17.6-%23.7-%58.7	Moretan/Hopan Oranı	0.21
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	% 37, % 54, % 9		
Diasteran/Steran Oranı	61		
Steran/Hopan Oranı	1.05		
$C_{23}$ trc.ter./( $C_{23}$ trc.ter.+ $C_{30}$ hopan)	0.2		
$C_{29}$ trc.ter./( $C_{29}$ trc.ter.+ $C_{30}$ hopan)	TE		
( $C_{19}+C_{20}$ )/ $C_{23}$ tricyclic terpan	TE		
$C_{25}/C_{26}$ tricyclic terpan	TE		

**$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$  Homohopan İndeksi:**  $C_{31}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R=$

$[(35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36)] \times 100$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**$C_{35}/C_{34}$  Homohopan Oranı:**  $C_{34}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R= (35+36)/(33+34)$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**Diasteran/Steran Oranı:**  $C_{27} 13\beta(H), 17\alpha(H)- (20S+20R)$  diasteran

$C_{27} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)- (20S+20R)$  steran= $[(1+2)/(8+11)] \times 100$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**Steran/Hopan Oranı:**  $C_{27}-C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ -steran (20S+20R);  $C_{29}-C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)$  hopan,  $C_{31}-C_{33} 17\alpha(H), 21\beta(H)- (22S+22R)$  homohopan= $(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)/(18+23+25+26+29+30+31+32)$ (m/z 191) piklerinin yüksekliği

**20S(20S+20R) Steran Oranı:**  $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)= 18/(18+21)$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)

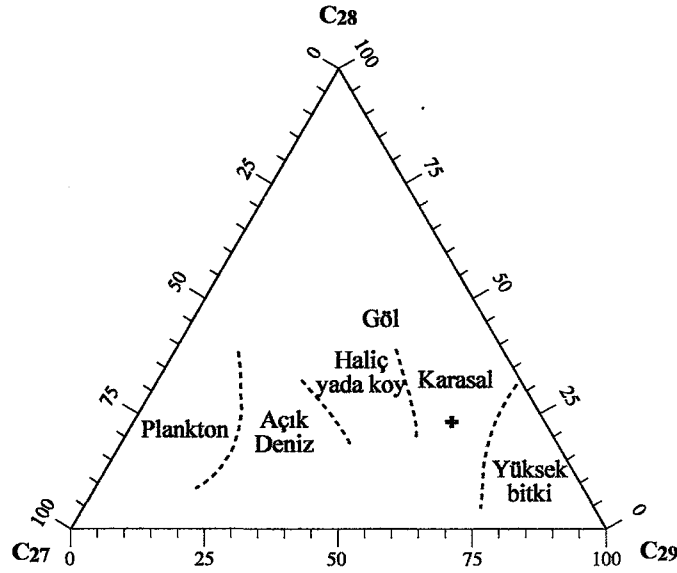
**$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  Steran Oranı:**  $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)- (20S+20R)$ ;  $C_{29} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)- (20S+20R)= (19+20)/(19+20+18+21)$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi:**  $C_{31} 17\alpha(H), 21\beta(H)=25/(25+26)$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)

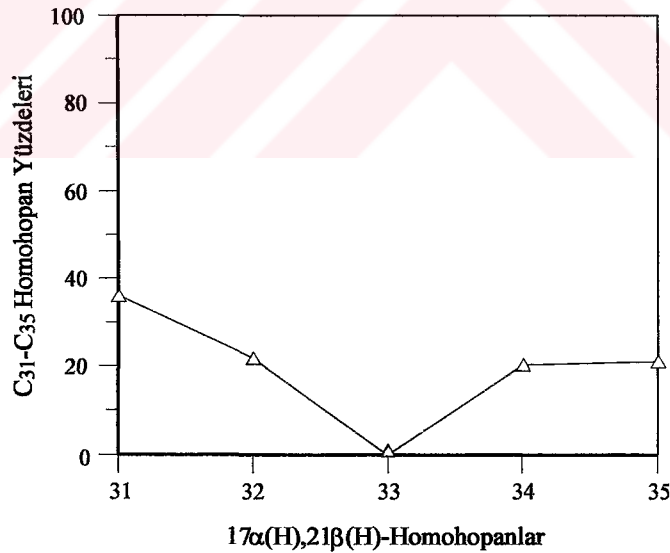
**Moretan/Hopan Oranı:**  $C_{30}$  moretan ve hopan =  $24/23$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)

TE: Tayin edilemedi

Homohopan dağılımlarına bakıldığında  $C_{31}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{34}$  ve  $C_{35}$  homohopanların varlığı gözlenmektedir.  $C_{33}$  homohopanlar kaydedilmemiştir. Homohopanların birbirlerine göre bollukları kıyaslandığında,  $C_{31}$  homohopanının baskın olarak bulunduğu;  $C_{32}$ ,  $C_{35}$  ve  $C_{34}$  homohopanların birbirlerine çok yakın oranlarda olduğu ortaya çıkmaktadır (Şekil 41).  $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$  Homohopan İndeksi % 21.3 olarak hesaplanmıştır.  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranı ise 1.04 olarak hesaplanmış ve 1'den büyük bu oran ortamın anoksik olduğunu işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1991).  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranı ise 0.55 olarak tespit edilmiştir. Bu oran  $C_{30}$  hopanın  $C_{29}$  norhopana göre baskın olduğunu ve kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd.,1989; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 40. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğinden (ABB-4) elde edilen özüte ait doygun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> steranların [5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20S+20R;5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)20S+20R] bolluklarını ve çökeltme ortamlarını gösteren üçgen diyagram (Huang ve Meinschein, 1979).



Şekil 41. Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl örneğine (ABB-4) ait özütün m/z 191 kütle kromatogramlarından tespit edilen C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H) -22S+22R homohopanların % dağılım grafiği

Beypazarı bitümlü şeylleri için C<sub>23</sub> trisiklik terpan/(C<sub>23</sub> trisiklik terpan +C<sub>30</sub> hopan) oranı 0.2 olarak hesaplanmıştır. Beypazarı bitümlü şeyllere ait m/z 191 kütle kromatogramında C<sub>25</sub> trisiklik terpan kaydedilmemiş, fakat C<sub>26</sub> trisiklik terpan



kaydedilmiştir. C<sub>25</sub> trisiklik terpanın C<sub>26</sub> trisiklik terpana göre baskın olması durumu denizel olmayan bir ortamı işaret etmektedir (Burwood vd., 1992). Beypazarı bitümlü şeyllere ait bitümün m/z 191 kütle kromatogramlarında tuzluluğu yansıtan gamaseran (Moldowan vd., 1985; Fu Jiamo vd., 1986) ve karasal organik madde girdisini yansıtan oleanan (Ekweozor ve Udo, 1988; Riva vd., 1988; Connan, 1993; Hunt, 1995) tespit edilememiştir. Beypazarı bitümlü şeylleri için steran/hopan oranı 1.05 olarak tespit edilmiştir. Böyle bir oran muhtemelen algal organik maddenin yanında mikrobiyal organik maddenin de varlığını ortaya koymaktadır.

#### 3.2.4.2.2. Organik Madde Olgunluğu

Beypazarı bitümlü şeyllerinden elde edilen bitümün m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramlarından yararlanarak olgunluk hakkında bilgi veren biyomarker oranları hesaplanmış ve yorumlanmıştır. m/z 217 kütle kromatogramında, gerekli olan steran bileşenleri kaydedilmediği için 20S/(20S+20R) ve  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran oranları tespit edilememiştir. Bu bitümlü şeyllere ait bitümün m/z 191 kütle kromatogramından 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi, Ts/(Ts+Tm) oranı ve Moretan/Hopan oranı tespit edilmiştir. 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi 0.63 (% 63) olarak hesaplanmıştır. 22S/(22S+22R) Homohopan oranı için denge değeri 0.57-0.62 olarak tespit edilmiştir (Seifert ve Moldowan, 1986). Dolayısıyla 0.63'lük bir Homohopan İndeksi değeri mümkün değildir ve bu muhtemelen aletsel bir hatadan kaynaklanmaktadır. Moretan/hopan oranı 0.21 ve Ts/(Ts+Tm) oranı da 0.5 olarak hesaplanmıştır.

#### 3.2.4.3. İrdeleme

Beypazarı sahasında yer alan bitümlü şeyller oldukça yüksek bir TOK değerine (ortalama % 8.91) ve Potansiyel Ürün (PÜ) değerine (ortalama 78.99 mgHC/gkaya) sahiptir. Piroliz (Rock-Eval) ve TOK analiz sonuçları kullanılarak Beypazarı bitümlü şeyllerinin Tip I kerojen içerdikleri tespit edilmiştir.

AAB-4 nolu bitümlü şeyl örneği üzerinde Piroliz/TOK analizlerinin yanısıra Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri de

uygulanmıştır. Bu örneğe ait  $T_{max}$  değeri  $438^{\circ}C$ 'dir ve bu değer olgunluk sınıflamasına göre petrol türüm penceresine giriş olgunluğunu yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Fakat Tissot ve Welte (1984), Tip I kerojenler için petrol penceresine giriş olgunluğunun % 0.7 Ro değerine karşılık geldiğini ifade etmişlerdir. Bu Ro değeri ise yaklaşık  $445^{\circ}C$ 'lik bir  $T_{max}$  değerine denk gelmektedir (Waples, 1985). Ayrıca, bu örneğe ait gaz kromatogramı da olgunlaşmamış özelliği işaret etmektedir. Beypazarı bitümlü şeyllere ait 8 örneğin ortalama  $T_{max}$  değerleri  $429^{\circ}C$  olarak hesaplanmıştır. Bu değere göre Beypazarı bitümlü şeyllerin genel olarak olgunlaşmamış düzeyde oldukları, yani petrol penceresi içerisine henüz girmedikleri ortaya çıkmaktadır.

Beypazarı bitümlü şeyllerin sahip olduğu oldukça yüksek TOK değerleri, Potansiyel Ürün (PÜ) değerleri,  $S_2/S_3$  Kerojen Tipi değerleri ve Tip I kerojen özelliği bu bitümlü şeyllerin ideal bir petrol kaynak kayası olabileceğinin belirtisidir. Fakat Beypazarı bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış özelliğe sahip olmaları herhangi bir petrol türümü gerçekleştirmediklerini işaret etmektedir. Beypazarı bitümlü şeyleri daha yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında önemli miktarlarda petrol türetebilecek özellikte potansiyel kaynak kayalardır.

Özçelik (2002), Beypazarı bitümlü şeyllerin gösel bir çökme ortamının ürünü olduğunu ileri sürmüştür. m/z 217 kütle kromatogramında denizel katkının bir delili olan  $C_{30}$  steranın (Moldowan vd., 1985; Hunt, 1995) kaydedilmemesi bu yorumu desteklemektedir. Ayrıca m/z 191 kütle kromatogramında  $C_{25}$  trisiklik terpanın kaydedilmemesi, buna karşılık  $C_{26}$  trisiklik terpanın kaydedilmiş olması yine denizel olmayan bir çökme ortamını işaret etmektedir (Burwood vd., 1992).  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında Beypazarı bitümlü şeyleri karasal alanda yer almaktadır. Bunun nedeni  $C_{29}$  steranın diğerlerine oranla çok fazla bulunmasından kaynaklanmaktadır.  $C_{29}$  steranın genellikle karasal organik maddeyi belirttiği ileri sürülmüş, fakat bunun kesin olmadığı ve  $C_{29}$  steranın karasal etkiden uzak pelajik ortamlarda çökelen denizel sedimanlarda da var olduğu ortaya koyulmuştur. Ayrıca Hunt (1995)  $C_{29}$  steranın algal kaynaklarının da olduğunu ileri sürmüştür.

Beypazarı bitümlü şeyllere ait çok düşük (0.14) pristan/fitan oranı Beypazarı bitümlü şeyllerin anoksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (Didky vd., 1978; Peters ve Moldowan, 1993). m/z 191 kütle kromatogramından ölçülen  $C_{35}/C_{34}>1$  homohopan oranı da bunu desteklemektedir.

Ortamın tuzluluğunun bir belirteci olan gamaseran m/z 191 kütle kromatogramında kaydedilmemiştir. Gamaseranın kaydedilmemesi ortamın tuzlu olmadığı kesin bir delili değildir. m/z 217 kütle kromatogramında tuzluluğun diğer bir göstergesi olan pregnanlar (Peters ve Moldowan, 1993) az oranda kaydedilmiştir. Ayrıca çok düşük değerdeki Pr/Ph oranı da ortamın tuzlu olduğunu göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993; ten Haven vd.,1987; 1988) . Bu veriler dikkate alındığında Beypazarı bitümlü şeyllerinin muhtemelen tuzlu bir ortamda çökeldiği söylenebilir.

Beypazarı sahasına ait bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özütün m/z 191 kütle kromatogramında karasal organik madde girdisini işaret eden oleanan kaydedilmemiştir. Oleananın kaydedilmemesi karasal bir girdi olmadığı delili değildir. Karasal organik madde girdisini yansıtan diğer bir parametre C<sub>29</sub> steranlardır ve C<sub>29</sub> steranlar yüksek oranda bulunmaktadır. Fakat C<sub>29</sub> steranın farklı kaynaklarının olabileceği ve Beypazarı bitümlü şeyllerinin Tip I kerojen içerdiği ve Tip I kerojenin de çoğunlukla algal organik maddeden oluştuğu düşünülürse Beypazarı bitümlü şeyllerinin çoğunlukla algal/mikrobiyal organik maddeden ve muhtemelen de az oranda karasal organik maddeden oluştuğu sonucuna varılmaktadır.

Sonuç olarak; Beypazarı bitümlü şeyllerinin anoksik ve muhtemelen tuzlu bir göl ortamında çökeldiği ve organik madde olarak çoğunlukla algal/mikrobiyal ve az oranda karasal organik madde içerdiği söylenebilmektedir.

### **3.2.5. Seyitömer (Kütahya) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri**

#### **3.2.5.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizi**

Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeylleri, MTA Genel Müdürlüğü'nün bu sahada yaptığı BS-5 sondajına ait karotlardan örneklendirilmiştir. Bu sahaya ait 4 bitümlü şeyl örneği üzerinde Piroliz/TOK analizi yapılmıştır. Piroliz/TOK analiz sonuçları ve elde edilen parametreler Tablo 10'da verilmiştir.

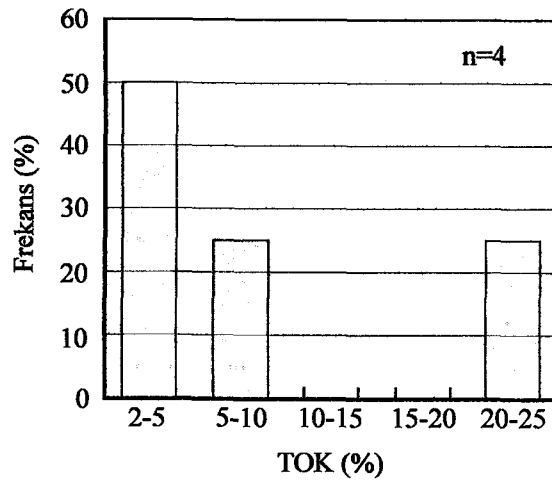
Tablo 10. Seyitömer bitümlü şeyl örneklerine ait Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	Derinlik (m)	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHC/g)	S <sub>2</sub> (mgHC/g)	S <sub>3</sub> (mgHC/g)	Kerojen Tipi S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	(PÜ) S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> (mgHC/g)	(Üİ) S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	T <sub>max</sub> (°C)	(Hİ) S <sub>2</sub> /TOK (mgHC/g)	(Oİ) S <sub>3</sub> /TOK (mgHC/g)	KK
BS-5 Sondajı												
KS-4	46	3.09	1.57	21.84	2.03	10.76	23.41	0.07	421	706	65	1.14
KS-5	52.8	6.46	3.34	42.46	3.14	13.52	45.8	0.07	425	657	48	2.65
KS-7	61.5	2.22	1.16	15.70	1.30	12.08	16.86	0.07	424	707	58	0.82
KS-8	62.5	24.92	14.28	130.49	12.07	10.81	114.77	0.10	421	523	48	12.86
<b>Ortalama</b>		<b>9.17</b>	<b>5.09</b>	<b>52.62</b>	<b>4.64</b>	<b>11.79</b>	<b>50.21</b>	<b>0.08</b>	<b>423</b>	<b>648</b>	<b>55</b>	<b>4.37</b>

### 3.2.5.1.1. Organik Madde Miktarı

Seyitömer bitümlü şeyllerinin Toplam Organik Madde (TOK) miktarları % 2.22-24.92 arasında değişmektedir. Ortalama TOK değeri ise % 9.17 olarak hesaplanmıştır. TOK değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği çizilmiş ve bitümlü şeyl örneklerinin TOK değerlerinin % 2-5 arasında yoğunlaştığı görülmüştür (Şekil 42).

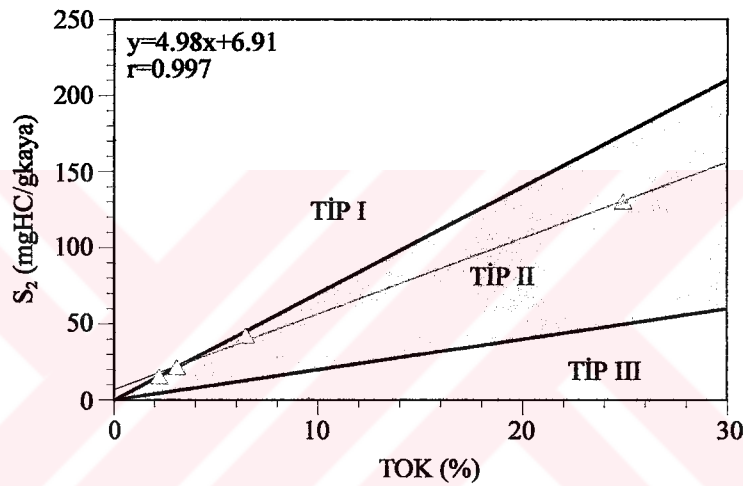
TOK değerlerinin derinliğe bağlı değişimlerinin gözlenebilmesi için BS-5 sondaj logunda TOK değerlerinin derinliğe karşı grafiği çizilmiştir (Şekil 46). İstifin tabanında yer alan bitümlü şeyl örneği diğerlerine göre oldukça yüksek TOK değeri göstermektedir ve istifte yukarıya doğru TOK değeri azalmaktadır.



Şekil 42. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneklerine ait TOK değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: Örnek Sayısı).

### 3.2.5.1.2. Organik Madde Tipi

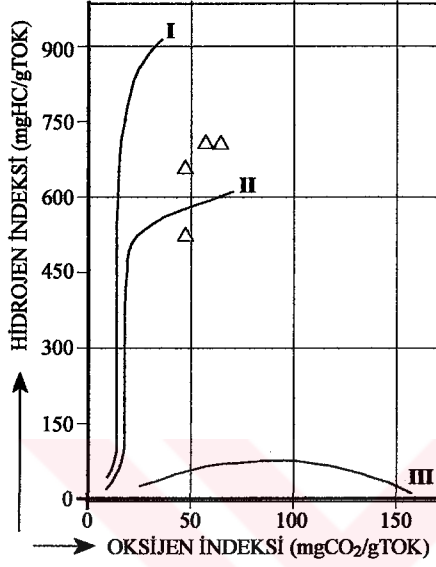
Seyitömer bitümlü şeyllerinin organik madde tiplerinin belirlenmesi amacıyla S<sub>2</sub>-TOK, Hİ-Oİ ve Hİ-T<sub>max</sub> kerojen sınıflama grafikleri kullanılmıştır. S<sub>2</sub>-TOK grafiğinde örneklerin ikisi Tip II kerojen alanında, diğer ikisi ise Tip I kerojen alanında, fakat Tip I-Tip II sınırına çok yakın bir konumda yer almaktadır (Şekil 43). Örneklere ait regresyon çizgisinin eğimi 4.98 olarak saptanmıştır. Bu eğim değerine göre Seyitömer bitümlü şeyllerinin, % 49.8 piroliz edilebilir hidrokarbon oranına sahip olduğu ortaya çıkmaktadır.



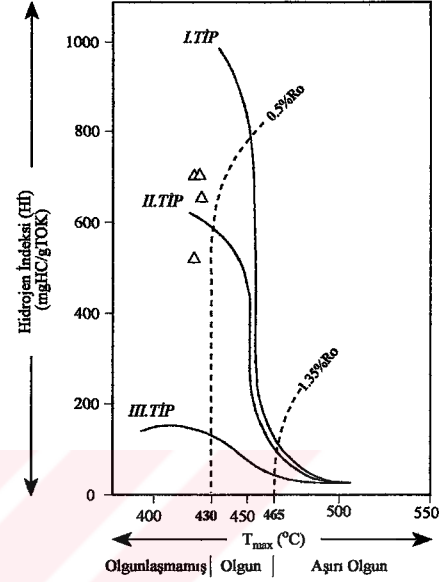
Şekil 43. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

Seyitömer bitümlü şeyllere ait Hidrojen İndeksi değerleri 523-707 mgHC/gTOK arasında değişmekte ve ortalama Hidrojen İndeksi değeri ise 648 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Oksijen İndeksi değerleri 48-65 mgHC/gTOK arasında değişmektedir ve ortalama değer 55 mgHC/gTOK olarak tespit edilmiştir. Genel olarak bakıldığında Seyitömer bitümlü şeylleri yüksek Hidrojen İndeksi ve düşük Oksijen İndeksi değerleri ile karakterize edilmektedir. Bu değerler Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğine uygulandığında 3 örneğin Tip I ve 1 örneğinde Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 44). Hİ-T<sub>max</sub> kerojen sınıflama grafiğinde de yine 3 bitümlü şeyl örneğinin Tip I kerojen alanında, 1 örneğin ise Tip II kerojen alanında yer aldığı tespit edilmiştir (Şekil 45).

$S_2/S_3$  Kerojen Tipi parametresi 10.76-13.52 arasında değişmektedir ve ortalama değer ise 11.79 olarak hesaplanmıştır. Bu değer, Merrill (1991) sınıflamasına göre petrol türetebilecek özellikteki bir kerojeni işaret etmektedir.



Şekil 44. Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde (Espitalie vd., 1977) Seyitömer bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı



Şekil 45. Hİ- $T_{max}$  kerojen sınıflama grafiğinde (Mukhopadyay vd., 1995) Seyitömer bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

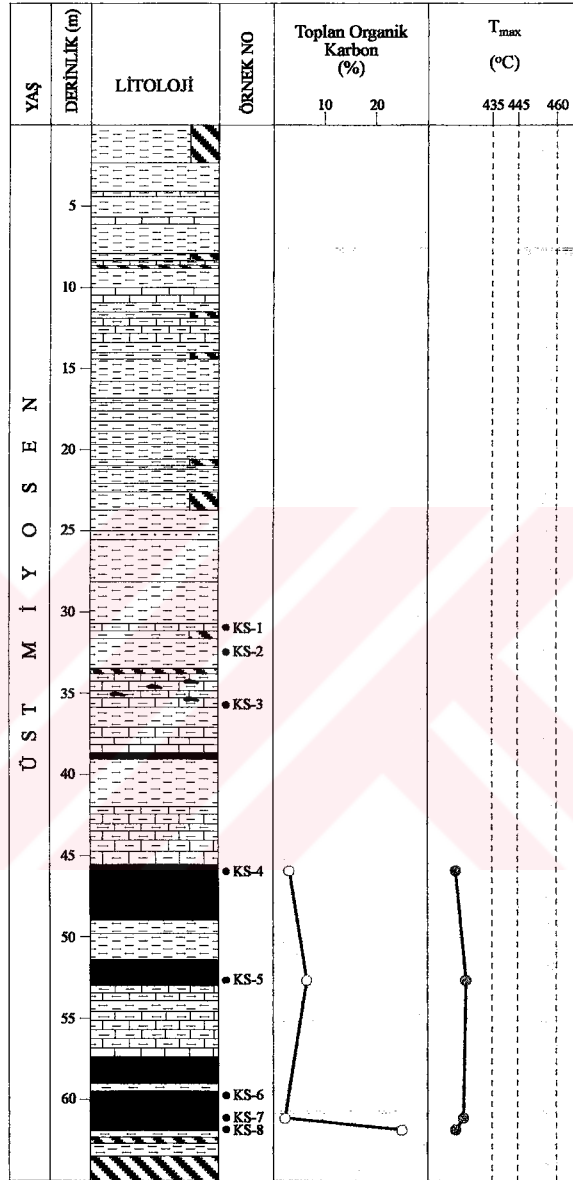
### 3.2.5.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Seyitömer bitümlü şeyllere ait  $T_{max}$  değerleri 421-425°C arasında değişmektedir. Ortalama  $T_{max}$  değeri 423°C olarak belirlenmiştir.  $T_{max}$  değerlerine göre olgunluk sınıflaması dikkate alındığında bütün bitümlü şeyl örneklerinin olgunlaşmamış düzeyde olduğu ortaya çıkmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Bu sahaya ait bitümlü şeyllerin Üretim İndeksi değerleri 0.07-0.10 arasında değişmektedir ve ortalama değer ise 0.08 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler Üretim İndeksine göre olgunluk sınıflamasına (Merrill, 1991) tabi tutulduğunda Seyitömer bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış özellik taşıdığı sonucuna varılmaktadır.

$T_{max}$  değerleri, olgunluğun derinliğe bağlı bir değişim gösterip göstermediğini tespit etmek amacıyla sondaj logunda derinliğin fonksiyonu olarak çizilmiştir (Şekil 46). Grafikte



görüldüğü gibi  $T_{max}$  değerleri derinliğe bağlı düzenli bir değişim göstermese de birbirine yakın değerler sergilemektedir.



Şekil 46. BS-5 kuyu logu ve bu kuyu logundan seçilen bitümlü şeyl örneklerine ait TOK ile  $T_{max}$  değerlerinin derinliğe bağlı değişim grafikleri

#### 3.2.5.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli

Seyitömer bitümlü şeylerine ait Potansiyel Ürün (PÜ) değerleri 16.86-114.77 mgHC/gkaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değeri ise 50.21

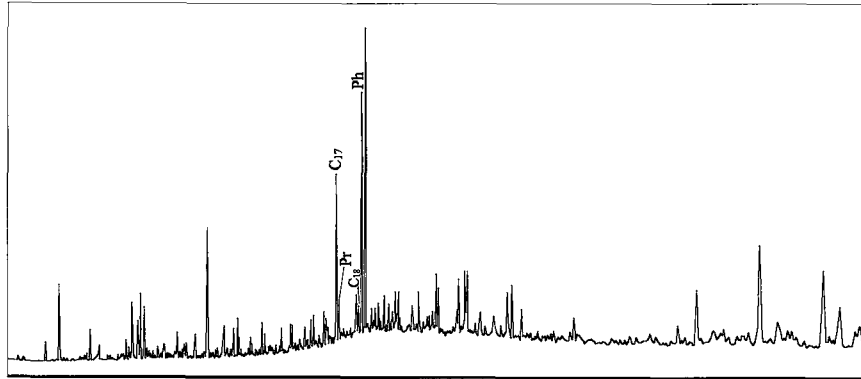
mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır. Seyitömer bitümlü şeyllerinin sahip olduğu Potansiyel Ürün değerleri oldukça yüksek bir hidrokarbon potansiyelini işaret etmektedir. Bu, Seyitömer bitümlü şeyllerin daha derinlere gömülüp yüksek ısılarla maruz kalmaları durumunda önemli oranda petrol türümü gerçekleştirileceklerini işaret etmektedir.

### 3.2.5.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

Seyitömer bitümlü şeyl sahasında yer alan BS-5 sondajından seçilen KS-8 örneğinden elde edilen özütün doymun fraksiyonları üzerinde GC ve GC-MS analizleri gerçekleştirilmiştir.

#### 3.2.5.2.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Seyitömer bitümlü şeyllere ait gaz kromatogramında sadece C<sub>17</sub> ve C<sub>18</sub> n-alkanlar kaydedilmiştir (Şekil 47). İzopirenoidler gaz kromatogramında baskın pikleri oluşturmaktadır. Bu muhtemelen Seyitömer bitümlü şeyllerinin düşük olgunluklarından kaynaklanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995). Gaz kromatogramında biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu da düşük olgunluğu işaret etmektedir.



Şekil 47. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütün doymun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı

Gaz kromatogramda Ph'nın, Pr'na göre oldukça yüksek değerde olduğu gözlenmektedir. Pr/Ph oranı 0.17 olarak hesaplanmıştır. Böyle bir oran Seyitömer bitümlü şeyllerinin anoksikliği yüksek bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Didky vd., 1978;

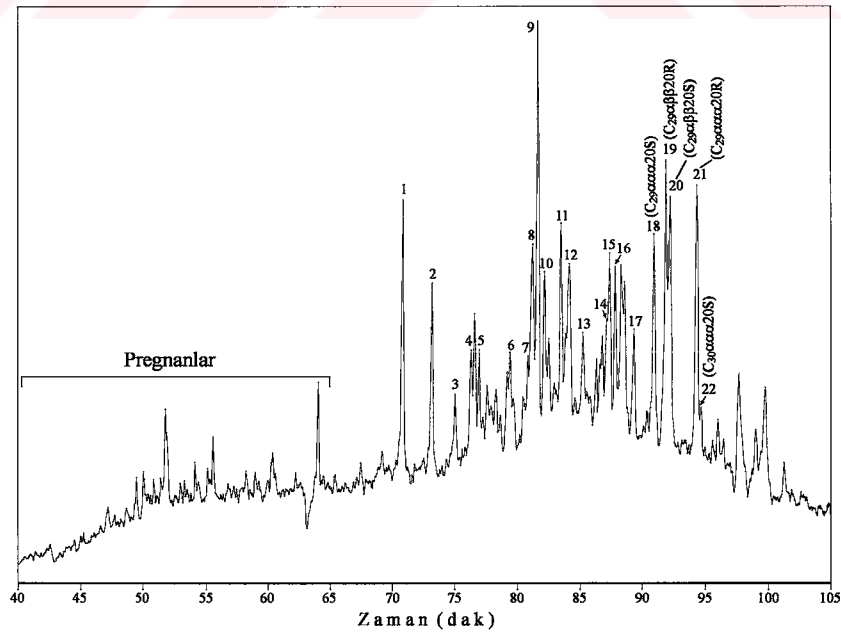
Peters ve Moldowan, 1993). Pr/n-C<sub>17</sub> ve Ph/n-C<sub>18</sub> isopreniod oranları sırasıyla 0.24 ve 7.8 olarak hesaplanmıştır (Tablo 11).

Tablo 11. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramından hesaplanan parametreler

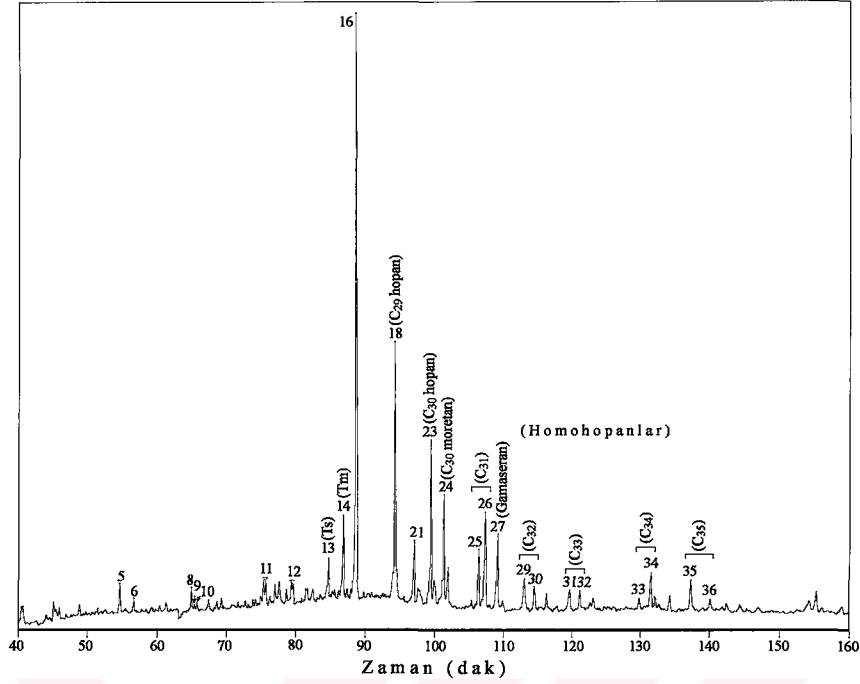
Örnek No	Pr/Ph	Pr/n-C <sub>17</sub>	Ph/n-C <sub>18</sub>
KS-8	0.17	0.24	7.8

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

Seyitömer bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özüt üzerinde GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucunda Seyitömer bitümlü şeyllere ait bitümüm m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramı elde edilmiştir (Şekil 48,49). Bu kromatogramlarda kaydedilen steran ve triterpan dağılımlarından yararlanılarak değişik parametreler hesaplanmış (Tablo 12) ve bu parametreler kullanılarak Seyitömer bitümlü şeyllere ait organik maddenin çeşitli özellikleri yorumlanmıştır.



Şekil 48. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğine (KS-8) ait özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri analizi sonucunda elde edilen m/z 217 kütle kromatogramı



Şekil 49. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğine (KS-8) ait özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri analizi sonucunda elde edilen m/z 191 kütle kromatogramı

### 3.2.5.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı

Seyitömer bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özütün m/z 217 kütle kromatogramı kullanılarak steran dağılımları yorumlanmıştır. m/z 217 kütle kromatogramında C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> steranların birbirlerine oranları sırasıyla % 38,8, % 19,6 ve % 41,6 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlarda da görüldüğü gibi baskın steran C<sub>29</sub>'dur ve C<sub>29</sub>>C<sub>27</sub>>C<sub>28</sub> gibi bir sıralama söz konusudur. C<sub>29</sub> steranın baskın olması karasal organik madde girdisini işaret etmektedir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999). Fakat bu diğer verilerle de desteklenmelidir. C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> steran üçgen diyagramında Seyitömer bitümlü şeyl örneğine ait özütün geçiş ortamında yer aldığı gözlenmektedir (Şekil 50). m/z 217 kütle kromatogramında C<sub>30</sub> steran çok küçük de olsa bir pik vermektedir (Şekil 48, pik 22). C<sub>30</sub> steranın varlığı denizel ya da denizel bir etkiye maruz kalan çökelme ortamını işaret etmektedir (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998). m/z 217 kütle kromatogramlarından normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steranların oranları sırasıyla % 30, % 38 ve % 32 olarak hesaplanmıştır. Yeniden düzenlenmiş steranlar (diasteranlar) bol miktarda bulunmakta olup,

diasteran/steran oranı 127 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Mello vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993). m/z 217 kütle kromatogramında C<sub>29</sub> ββ steranlar C<sub>29</sub> αα steranlara göre baskın olarak bulunmaktadır ve bu Seyitömer bitümlü şeyllerinin tuzlu ortamda çökelediğini işaret etmektedir (Rullkötter ve Marzi, 1988). m/z 217 kütle kromatogramlarında tuzluluğun göstergesi olan pregnanlar (Peters ve Moldowan, 1993) da nispeten bol miktarda kaydedilmiştir.

Tablo 12. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramı kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

<i>Org.Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri</i>	<i>Olgunluk Parametreleri</i>
C <sub>35</sub> /(C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> ) Homohopan İndeksi	% 13
Gamaseran/C <sub>30</sub> Hopan (Gamaseran İndeksi)	0.41
Oleanan/C <sub>30</sub> Hopan (Oleanan İndeksi)	TE
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan Oranı	1.58
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> Homohopan Oranı	0.96
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Steran Bollukları	% 38.8, % 19.6, % 41.6
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	% 30, % 38, % 32
Diasteran/Steran Oranı	127
Steran/Hopan Oranı	3.36
C <sub>23</sub> tri.ter./ (C <sub>23</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan)	0.18
C <sub>29</sub> tri.ter./ (C <sub>29</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan)	0.11
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> trisiklik terpan	TE
C <sub>25</sub> /C <sub>26</sub> trisiklik terpan	TE

**C<sub>35</sub>/(C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>) Homohopan İndeksi:** C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17α(H), 21β(H)-22S+22R=

(35+36) / (25+26+29+30+31+32+33+34+35+36) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub> Homohopan Oranı:** C<sub>34</sub>-C<sub>35</sub> 17α(H), 21β(H)-22S+22R= (35+36)/(33+34) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**Diasteran/Steran Oranı:** C<sub>27</sub> 13β(H), 17α(H)- (20S+20R) diasteran

C<sub>27</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H)- (20S+20R) steran=[(1+2)/(8+11)]x100 piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**Steran/Hopan Oranı:** C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H)-5α(H), 14β(H), 17β(H)-steran (20S+20R); C<sub>29</sub>-C<sub>30</sub> 17α(H), 21β(H) hopan, C<sub>31</sub>-C<sub>33</sub> 17α(H), 21β(H)- (22S+22R) homohopan= (8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)(m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)(m/z 191) piklerinin yüksekliği

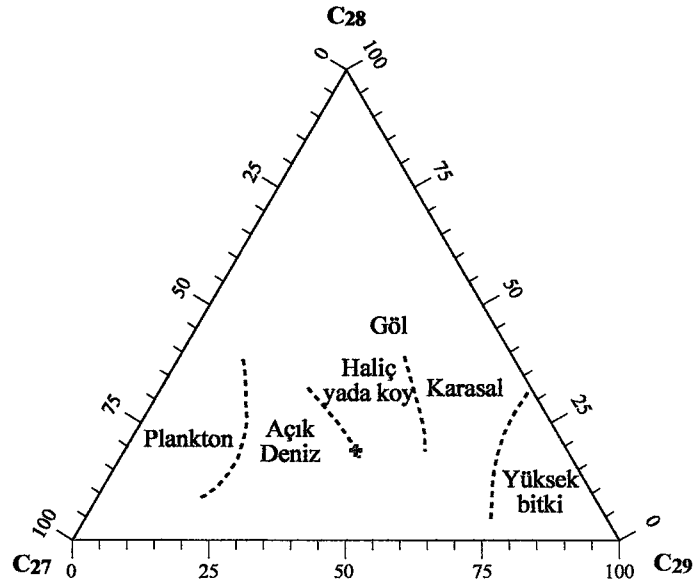
**20S(20S+20R) Steran Oranı:** C<sub>29</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H)= 18/(18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**ββ/(ββ+αα) Steran Oranı:** C<sub>29</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H)- (20S+20R); C<sub>29</sub> 5α(H), 14β(H), 17β(H)- (20S+20R)= (19+20)/(19+20+18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi:** C<sub>31</sub> 17α(H), 21β(H)=25/(25+26) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**Moretan/Hopan Oranı:** C<sub>30</sub> moretan ve hopan = 24/23 piklerinin yüksekliği (m/z 191)

TE: Tayin Edilemedi



Şekil 50. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özüte ait doymun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> steranların [5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20S+20R; 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H) - 20S+20R] bolluklarını ve çökeltme ortamını gösteren üçgen diyagramı (Huang ve Meinschein, 1979).

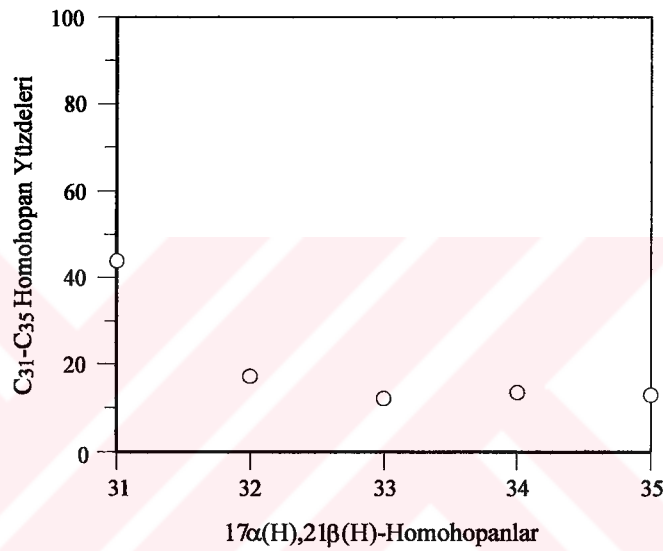
Seyitömer bitümlü şeyl örneğinden elde edilen bitümün m/z 191 kütle kromatogramından C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> hopan oranı 1.58 olarak tespit edilmiştir. Bu oran karbonat litolojiyi işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993; Fan Pu vd., 1987). m/z 191 kütle kromatogramında C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> homohopan dağılımlarına dikkat edildiğinde baskın homohopanın C<sub>31</sub> olduğu gözlenmektedir. C<sub>31</sub> homohopanı C<sub>32</sub> homohopan takip etmektedir. C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub> ve C<sub>35</sub> homohopanlar ise birbirlerine yakın bollukta bulunmaktadırlar (Şekil 51). C<sub>35</sub>/C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> homohopan indeksi % 13 (0.13) olarak hesaplanmıştır. C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub> homohopan oranı ise 0.86 olarak hesaplanmıştır.

C<sub>23</sub> trisiklik terpan/(C<sub>23</sub> trisiklik terpan+C<sub>30</sub> hopan) oranı m/z 191 kütle kromatogramlarından 0.18 olarak hesaplanmıştır. C<sub>29</sub> trisiklik terpan /(C<sub>29</sub> trisiklik terpan +C<sub>30</sub> hopan) oranı ise 0.11 olarak tespit edilmiştir. Seyitömer bitümlü şeyllerinden elde edilen özütün m/z 191 kütle kromatogramında C<sub>25</sub> trisiklik terpan kaydedilmemiş, C<sub>26</sub> trisiklik terpan ise kaydedilmiştir. Bu durum Seyitömer bitümlü şeyllerinin denizel olmayan bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (Burwood vd., 1992).

m/z 191 kütle kromatogramında önemli oranda gamaseran kaydedilmiştir. Gamaseran İndeksi (gamaseran/C<sub>30</sub> hopan) 0.41 olarak hesaplanmıştır. Bu, Seyitömer bitümlü şeyllerinin tuzlu bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Moldowan vd., 1985;



Fu Jiamo vd., 1986). m/z 191 kütle kromatogramında karasal organik madde girdisini gösteren oleanan (Ekweozor ve Udo, 1988; Riva vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1991; Connan, 1993; Hunt, 1995) kaydedilmemiştir. Fakat bu karasal organik madde girdisi olmadığı anlamına gelmemektedir. Seyitömer bitümlü şeyleri için steran/hopan oranı 3.36 olarak tespit edilmiştir. m/z 217 kütle kromatogramında steranlar bol miktarda kaydedilmiştir ve bu durumda 3.36 gibi yüksek bir steran/hopan oranı algal organik madde için tipiktir (Peters ve Moldowan, 1985).



Şekil 51. Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyl örneğinden (KS-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kürtle kromatogramından tespit edilen C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-22S+22R homohopanlara ait yüzde dağılım grafiği

### 3.2.5.2.2.2. Organik Madde Olgunluğu

m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarında kaydedilen steran ve triterpan dağılımları kullanılarak olgunluk hakkında fikir veren biyomarker parametreleri hesaplanmıştır.

20S/(20S+20R) Steran Oranı 0.45 olarak hesaplanmıştır. ββ/(ββ+αα) Steran Oranı 0.51 olarak hesaplanmıştır. 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi ise 0.4 olarak hesaplanmıştır. Ts/(Ts+Tm) oranı 0.32 olarak tespit edilmiştir. Moretan/hopan oranı ise 0.64 olarak hesaplanmıştır. Bu biyomarker oranları organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu göstermektedir.

### 3.2.5.3. İrdeleme

Seyitömer sahasında yer alan bitümlü şeyller oldukça yüksek bir TOK değerine (ortalama % 9.17) ve Potansiyel Ürün değerine (ortalama 50.21 mgHC/gkaya) sahiptirler. Piroliz (Rock-Eval) ve TOK analiz sonuçlarına göre Seyitömer bitümlü şeyllerinin baskın olarak Tip I ve az oranda Tip II kerojen içerdiği tespit edilmiştir.

KS-8 nolu bitümlü şeyl örneği üzerinde Piroliz/TOK analizine ilaveten Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Piroliz analizi sonucunda KS-8 nolu örneğe ait  $T_{max}$  değeri 421°C olarak tespit edilmiş ve bu değer olgunlaşmamış düzeyi yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Biyomarker olgunluk parametreleri de olgunlaşmamış özelliği desteklemektedir. Özellikle 0.4 gibi düşük bir 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi ve 0.64 gibi yüksek bir moretan/hopan oranı olgunlaşmamış düzeyi yansıtmaktadır. Ayrıca gaz kromatogramında izopirenooidlerin baskın olması ve biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu yine düşük olgunluğu işaret etmektedir. Seyitömer bitümlü şeyllere ait 6 örneğin ortalama  $T_{max}$  değerleri 423°C olarak tespit edilmiş ve bu değer olgunlaşmamış düzeye denk gelmektedir (Peters ve Moldowan, 1993).

Seyitömer bitümlü şeyllerinin sahip olduğu yüksek TOK değerleri, Potansiyel Ürün değerleri,  $S_2/S_3$  değerleri ve baskın Tip I kerojen içermeleri bu bitümlü şeyllerin ideal petrol kaynak kayası olabileceğini işaret etmektedir. Ancak bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış özellik taşımaları herhangi bir petrol türümü gerçekleştirmediklerini göstermektedir. Fakat Seyitömer bitümlü şeylleri uygun olgunluğa erişmeleri durumunda önemli derecede petrol türetebilecek özelliğe sahip potansiyel kaynak kayalardır. Şengüler vd. (1982), Seyitömer bitümlü şeyllerinin duraylı bir göl ortamında çökeldiğini ileri sürmüşlerdir. Seyitömer bitümlü şeyl örneğinden elde edilen bitümün m/z 217 kütle kromatogramında çok az oranda  $C_{30}$  steran kaydedilmiştir.  $C_{30}$  steranın varlığı denizel ortamı ya da denizel bir katkıyı işaret etmektedir (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998). m/z 191 kütle kromatogramında  $C_{25}$  trisiklik terpan kaydedilmemiş buna karşın  $C_{26}$  trisiklik terpan kaydedilmiştir. Böyle bir durum ise denizel olmayan bir ortamı işaret etmektedir (Burwood vd., 1992).  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında Seyitömer bitümlü şeyl örneğinin geçiş ortamında yer aldığı gözlenmektedir.

Bütün bu veriler birlikte değerlendirildiğinde Seyitömer bitümlü şeyllerinin muhtemelen zaman zaman denizel etkiye maruz kalan bir göl ortamında çökeldiği yorumu yapılabilir.

Seyitömer bitümlü şeylleri için  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranı 1.58 olarak hesaplanmıştır. Bu değer muhtemelen bitümlü şeyllerin karbonat bileşiminin zengin olmasından kaynaklanmaktadır. m/z 191 kütle kromatogramında küçük karbon numaralılarından büyük karbon numaralılarına doğru düzenli bir azalmaya sahip olan homohopan dağılımı kırıntılı kaya özelliğini desteklemektedir (Waples ve Machihara, 1991). Ayrıca yeniden düzenlenmiş steranların (diasteran) bolluğu yine kırıntılı kaya özelliğini yansıtmaktadır (Mello vd., 1998; Peters ve Moldowan, 1993).

Seyitömer bitümlü şeyl örneğinin sahip olduğu çok düşük Pr/Ph oranı (0.21) bu bitümlü şeyllerin anoksik bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Didky vd., 1978; Peters ve Moldowan, 1993). Orta derecede korunmuş olan  $C_{34}$  ve  $C_{35}$  homohopanlar da anoksik çökeltme ortamını desteklemektedir (Hanson vd., 2001).

Şengüler vd. (1982), Seyitömer bitümlü şeyllerinin yüksek tuzluluğa sahip göl ortamını yansıtan gastropod ve ostracod fosilleri içerdiğini ileri sürmüşlerdir. m/z 191 kütle kromatogramında önemli oranda gamaseran kaydedilmiş ve Gamaseran İndeksi 0.41 olarak hesaplanmıştır. Böyle bir oran Seyitömer bitümlü şeyllerin tuzlu bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Moldowan vd., 1985; Fu Jiamo vd., 1986). m/z 217 kütle kromatogramında önemli oranda kaydedilen pregnanlar da çökeltme ortamının tuzlu olduğu yorumunu desteklemektedir (Peter ve Moldowan, 1993). Ayrıca düşük Pr/Ph oranı (0.17) (ten Haven vd., 1987,1988) ve  $C_{29}$   $\beta\beta$  steranların  $C_{29}$   $\alpha\alpha$  steranlara göre baskın olması (Rullkötter ve Marzi, 1988) yine Seyitömer bitümlü şeyllerinin tuzlu bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir.

Seyitömer bitümlü şeyl örneğine ait m/z 191 kütle kromatogramında karasal katkıyı işaret eden oleanan (Ekweozor ve Udo, 1988; Riva vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1991; Connan, 1993; Hunt, 1995) kaydedilmemiştir. Karasal organik madde girdisini işaret eden diğer bir parametre  $C_{29}$  steranın bolluğudur (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999). Seyitömer bitümlü şeylleri baskın olarak  $C_{29}$  steran içermektedir. Fakat  $C_{29}$  steranın farklı kaynaklarının da olabileceği tespit edilmiştir (Volkman, 1986, 1988; Hunt, 1995). Seyitömer bitümlü şeyllere ait kerojenin çoğunlukla Tip I ve az oranda da Tip II kerojenden oluştuğu ve dolayısıyla baskın olarak algal organik maddeden oluştuğundan söz etmek mümkündür.

Sonuç olarak Seyitömer bitümlü şeyllerinin zaman zaman denizel bir ortamın etkisine maruz kalan; anoksik, tuzluluğu yüksek bir göl ortamında çökeldiği ve çoğunlukla algal organik madde içerdiği söylenilebilir.

### 3.2.6. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri

#### 3.2.6.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizi

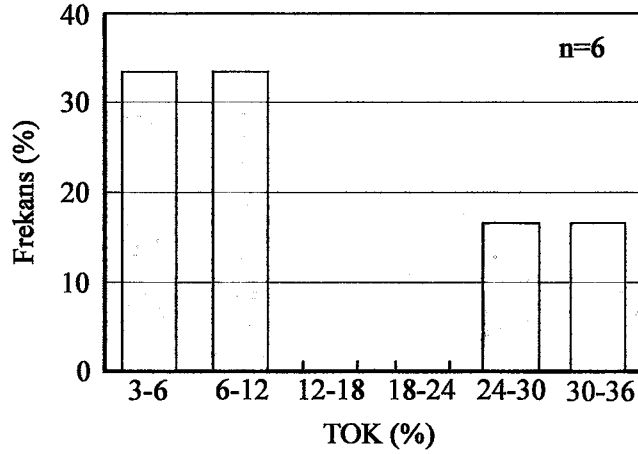
Himmetoğlu bitümlü şeyl sahasına ait bitümlü şeyl örnekleri MTA Genel Müdürlüğü'nün bu sahada yapmış olduğu 88/3 sondaj karotlarından temin edilmiştir. 88/3 sondajın dan seçilen 6 bitümlü şeyl örneği üzerinde Piroliz/TOK analizleri yapılmıştır. Rock-Eval/TOK analiz sonuçları Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13. Himmetoğlu (Bolu) bitümlü şeyl örneklerine ait Piroliz/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan elde edilen parametreler

Örnek No	Derinlik (m)	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHC/g)	S <sub>2</sub> (mgHC/g)	S <sub>3</sub> (mgHC/g)	Kerojen Tipi S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	(PÜ) S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> (mgHC/g)	(Üİ) S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	T <sub>max</sub> (°C)	(Hİ) S <sub>2</sub> /TOK (mgHC/g)	(Oİ) S <sub>3</sub> /TOK (mgHC/g)	KK
88/3 Sondajı												
BH-2	15.7	3.02	1.43	19.51	1.96	9.95	20.94	0.07	430	646	64	1.28
BH-5	64.5	5.85	1.89	45.54	2.18	20.89	47.43	0.04	436	778	37	1.90
BH-7	81.4	11.64	2.60	87.37	4.37	19.99	89.97	0.03	433	750	37	4.15
BH-8	86.5	35.58	14.30	287.21	9.33	30.78	301.51	0.05	433	807	26	10.46
BH-10	93.55	10.61	3.32	70.57	4.55	15.51	73.89	0.04	433	665	42	4.46
BH-12	100.3	28.14	15.73	194.93	8.15	23.92	210.66	0.07	424	692	28	10.59
<b>Ortalama</b>		<b>15.81</b>	<b>6.55</b>	<b>117.52</b>	<b>5.09</b>	<b>20.17</b>	<b>124.07</b>	<b>0.05</b>	<b>432</b>	<b>723</b>	<b>39</b>	<b>5.47</b>

#### 3.2.6.1.1. Toplam Organik Madde Miktarı

Himmetoğlu bitümlü şeylleri oldukça yüksek Toplam Organik Karbon değerlerine sahiptir. TOK değerleri % 3.02-35.58 arasında değişmekte olup, ortalama TOK değeri ise % 15.81 olarak hesaplanmıştır. TOK değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği çizilmiş ve bitümlü şeyl örneklerin yoğun olarak % 3-12 TOK aralığında yer aldıkları gözlenmiştir (Şekil 52).



Şekil 52. Himmetoğlu (Bolu) Bitümlü şeyl örneklerine ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği

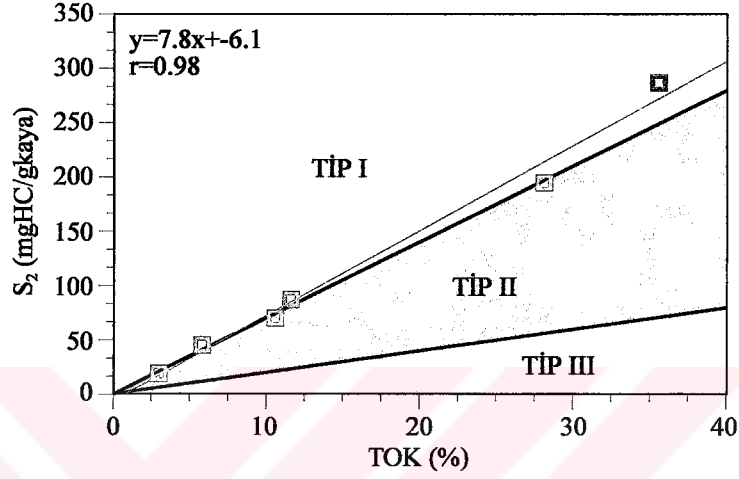
TOK değerlerinin sondaj logunda derinliğin fonksiyonu olarak çizildiği grafikte alt seviyelerde yer alan bitümlü şeyllerin organik madde zenginliği bakımından değişken özellik gösterdiği, yer yer yüksek, yer yer de düşük organik madde içeriğine sahip oldukları ve istifin üst seviyelerinde yer alan bitümlü şeyllerin daha düşük TOK değerlerine sahip olduğu gözlenmektedir (Şekil 56). Genel olarak bakıldığında tabandaki bitümlü şeyllerin organik maddece daha zengin olduğu, istifin üst seviyelerinde organik madde zenginliğinin azaldığı gözlenmektedir.

### 3.2.6.1.2. Organik Madde Tipi

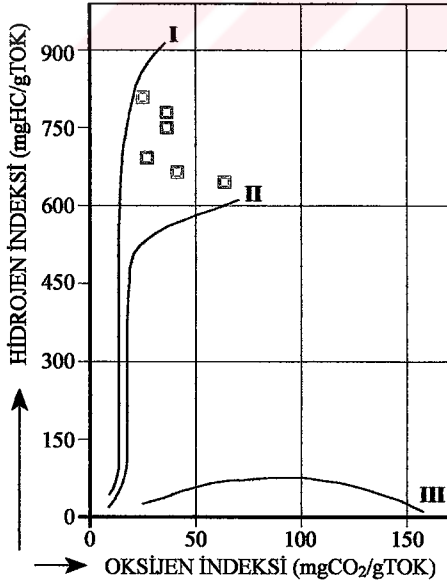
Himmetoğlu bitümlü şeyl örneklerinin organik madde tiplerinin tespit edilmesi amacıyla  $S_2$ -TOK,  $H_I$ -Oİ ve  $H_I$ - $T_{max}$  kerojen sınıflama grafikleri kullanılmıştır.  $S_2$ -TOK grafiğinde 3 bitümlü şeyl Tip I kerojen alanında ve 3 bitümlü şeyl örneği de Tip I-Tip II kerojen sınır çizgisi üzerinde yer almaktadır (Şekil 53). Örneklere ait regresyon çizgisinin eğimi 7.8 olarak tespit edilmiştir ve bu değer Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin ortalama piroliz edilebilir hidrokarbon miktarının % 78 olduğunu işaret etmektedir.

Himmetoğlu bitümlü şeylleri oldukça yüksek Hidrojen İndeksi ve düşük Oksijen İndeksi değerlerine sahiptir. Hidrojen İndeksi değerleri 646-807 mgHC/gTOK arasında değişmekte ve ortalama değer ise 723 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Oksijen İndeksi değerleri ise 28-65 mgHC/gTOK arasında yer almakta ve ortalama Oksijen İndeksi değeri

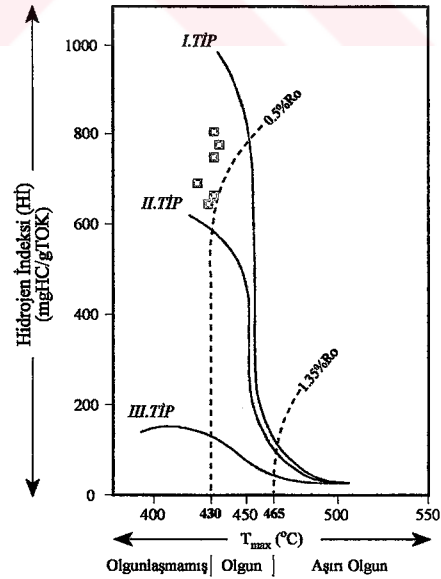
ise 39 mgHC/gTOK olarak tespit edilmiştir. Düşük Oksijen İndeksi değerleri ortamın indirgen (anoksik) olduğunu göstermektedir. Hİ-Oİ kerojen tipi belirleme grafiğinde Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin tamamı Tip I kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 54). Hİ-T<sub>max</sub> grafiğinde de yine bütün bitümlü şeyl örnekleri Tip I kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 55).



Şekil 53. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) Himmetoğlu bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı



Şekil 54. Hİ-Oİ kerojen tipi sınıflama diyagramında (Espitalie vd., 1977) Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı



Şekil 55. Hİ-T<sub>max</sub> kerojen tipi sınıflama diyagramında (Mukhopadhyay, 1995) ve Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı



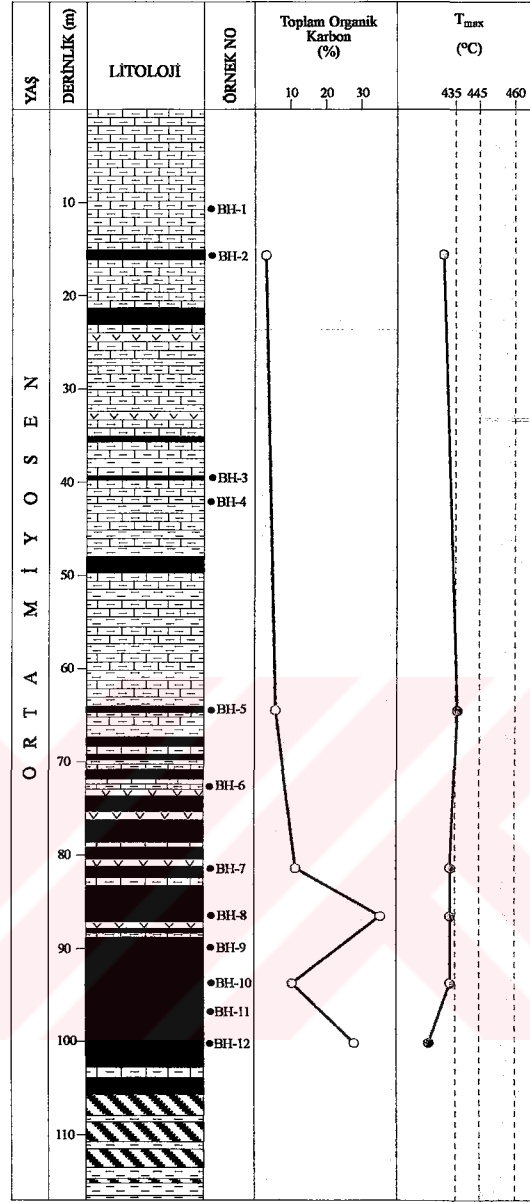
$S_2/S_3$  Kerojen Tipi parametresi 9.95-30.78 arasında değişmektedir ve ortalama  $S_2/S_3$  değeri ise 20.17 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler dikkate alındığında ve Merrill (1991) sınıflamasına tabi tutulduğunda Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin genel olarak petrol türetebilecek özellikteki bir kerojene sahip olduğu ortaya çıkmaktadır.

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

Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin  $T_{max}$  değerleri 424-436°C arasında değişmektedir ve ortalama değer ise 432°C olarak tespit edilmiştir.  $T_{max}$  değerleri dikkate alındığında ve bu değerler olgunluk sınıflamasına uygulandığında bir bitümlü şeyl örneğinin yaklaşık petrol penceresi girişinde, 5 örneğin de olgunlaşmamış özellikte olduğu gözlenmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Üretim İndeksi değerleri 0.03-0.07 arasında değişmektedir ve ortalama Üretim İndeksi değeri ise 0.05 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Üretim İndeksine göre yapılan olgunluk sınıflamasına (Merrill, 1991) tabi tutulduğunda bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış özellik taşıdığı anlaşılmaktadır. Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin  $T_{max}$  değerleri derinliğin bir fonksiyonu olarak çizildiğinde  $T_{max}$  değerlerinin birbirine yakın değerlere sahip olduğu ve derinliğe bağlı düzenli bir değişimin söz konusu olmadığı görölmektedir (Şekil 56). Bu, muhtemelen tortulaşmaya eşlik eden volkanizmadan kaynaklanmaktadır.

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

Bitümlü şeyllerin Potansiyel Ürün değerleri 20.94-301.51 mgHC/gkaya arasında değişmekte olup, ortalama değer ise 124.07 mgHC/gkaya olarak tespit edilmiştir. Böyle bir Potansiyel Ürün değeri çok yüksek bir hidrokarbon potansiyelini işaret etmektedir. Bu, Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin uygun olgunluğa sahip olmaları durumunda önemli ölçekte petrol türetebileceklerini işaret etmektedir.



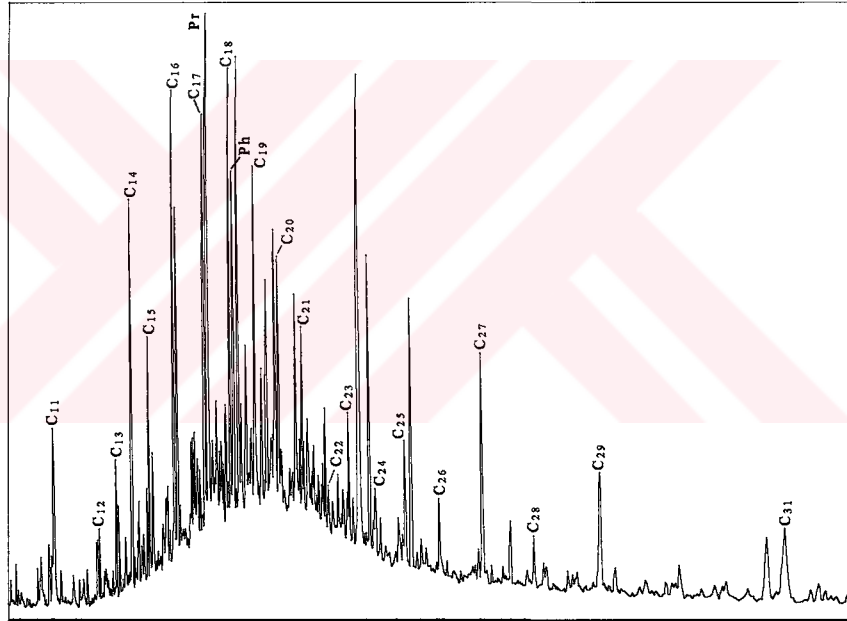
Şekil 56. 88/3 sondaj logu ve bu sondaja ait örneklerin TOK ve T<sub>max</sub> değerlerinin derinliğe göre dağılım grafikleri

### 3.2.6.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

Himmetoğlu bitümlü şeyl sahasında yapılan 88/3 nolu sondaja ait BH-10 nolu örnekten elde edilen özütün doymun fraksiyonlarını üzerinde Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sonucunda elde edilen veriler değerlendirilmiş, bitümlü şeyllerin çökelme ortamının ve içerdikleri organik maddenin değişik özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

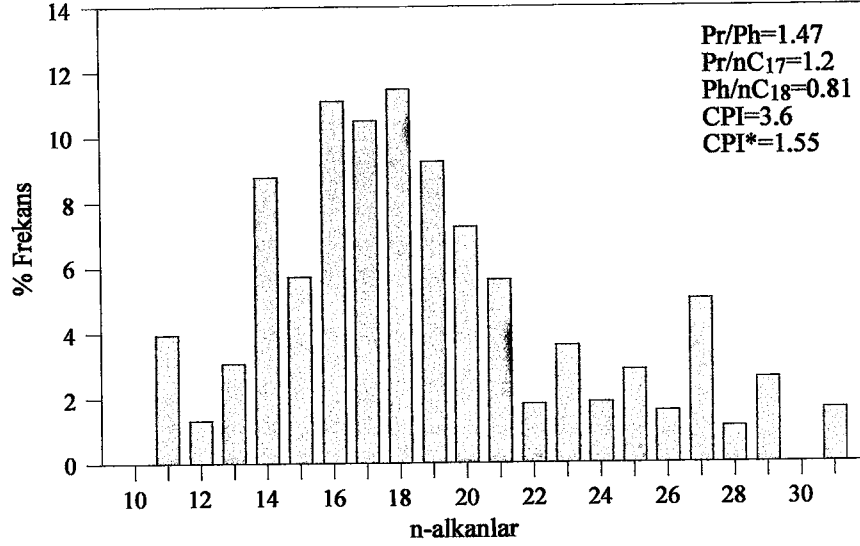
### 3.2.6.2.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonları üzerinde uygulanan Gaz Kromatografi (GC) analizi sonucunda elde edilen gaz kromatogramı Şekil 57'de sunulmuştur. Gaz kromatogramında, n-alkanlar C<sub>11</sub>-C<sub>31</sub> aralığında kaydedilmiştir. n-alkanların, kromatogramda baskın pikleri oluşturmadıkları gözlenmektedir. Kromatogramda izopirenooidlerin de bol olarak bulunduğu gözlenmektedir. Bu durum olgunluğun düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Tissot ve Welte,1984; Hunt, 1995). Kromatogramda UCM (Unresolved Complex Mixture)'nin yüksek olduğu görülmektedir ve bu Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin olgun olmadığını vurgulamaktadır.



Şekil 57. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı

GC analizi sonucunda elde edilen Gaz kromatogramında maksimum n-alkan pikini C<sub>18</sub> oluşturmaktadır. Kromatogramda C<sub>18</sub> ve C<sub>27</sub> merkezli bimodal bir n-alkan dağılımı gözlenmektedir (Şekil 58). Kısa zincirli n-alkanlar uzun zincirliye göre oldukça bol miktarda bulunmaktadır. Bu tür bir dağılım önemli bir algal kaynağı ve çok az oranda bir karasal organik madde girdisini işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



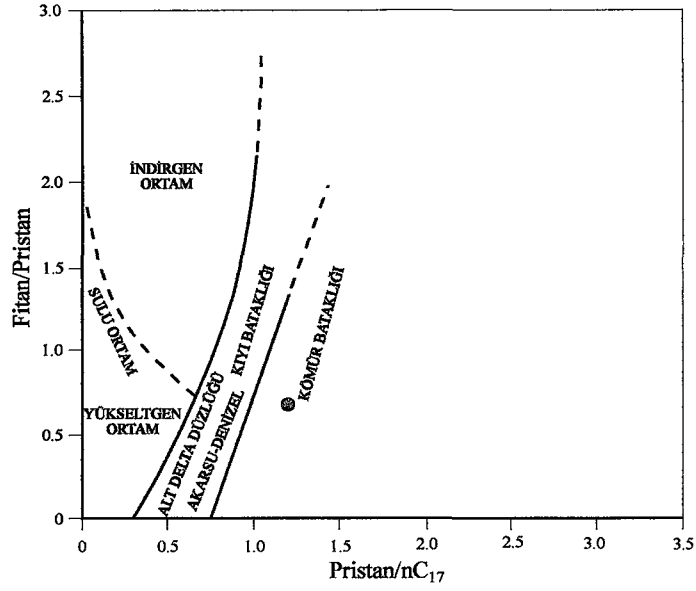
Şekil 58. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramında kaydedilen n-alkanların % dağılım grafiği

GC kromatogramından Pr/Ph oranı 1.47 olarak hesaplanmıştır. Pr/n-C<sub>17</sub> ve Ph/n-C<sub>18</sub> izopirenoit oranları ise sırasıyla 1.2 ve 0.81 olarak tespit edilmiştir (Tablo 14). Himmetoğlu bitümlü şeyl örneği Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> çökeltme ortamı sınıflama grafiğinde kömür bataklığı alanını işaret etmektedir (Şekil 59). Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> kerojen sınıflama diyagramında ise Himmetoğlu bitümlü şeyline ait özüt örneği algal kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 60).

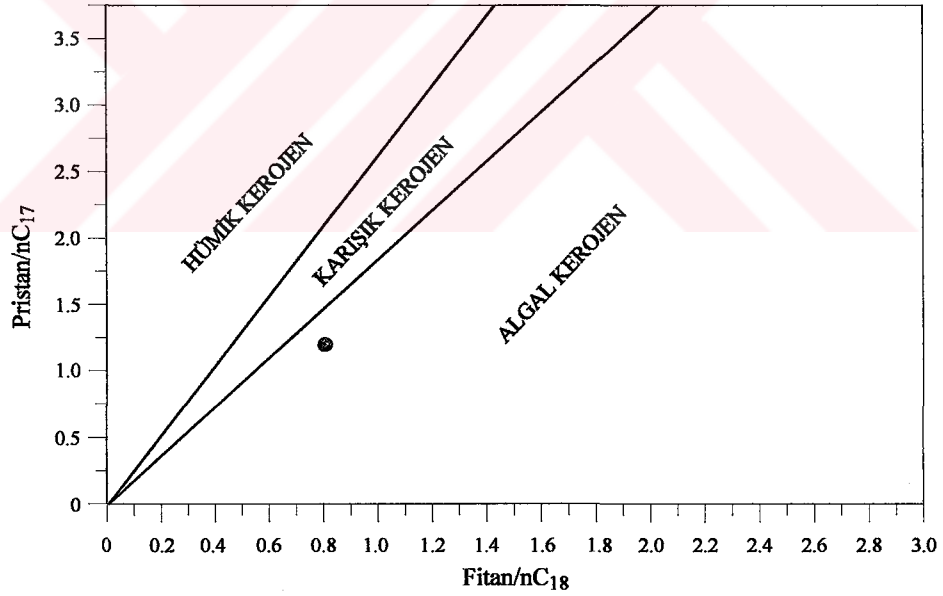
Tablo 14. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğine (BH-10) ait özütün doygun fraksiyonlarının GC analizi sonuçlarından elde edilen parametreler

Örnek No	Pr/Ph	Pr/n-C <sub>17</sub>	Ph/n-C <sub>18</sub>	CPI(C <sub>24</sub> -C <sub>34</sub> )	CPI*(C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub> )
BH-10	1.47	1.2	0.81	3.6	1.55

C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub> dizisindeki n-alkanlardan hesaplanan CPI (Bray ve Evans, 1961) değeri 3.6 , C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub> dizisindeki n-alkanlardan hesaplanan CPI (Peters ve Moldowan, 1993) değeri ise 1.55 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin ikisi de ait oldukları aralıklarda tek numaralı n-alkanların baskın olduğunu işaret etmektedir. Bu durum, analiz edilen örneğin olgunlaşmadığının göstergesidir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 59. Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> diyagramında (Mehrotra vd., 1987) Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün çökelme ortamı tayini

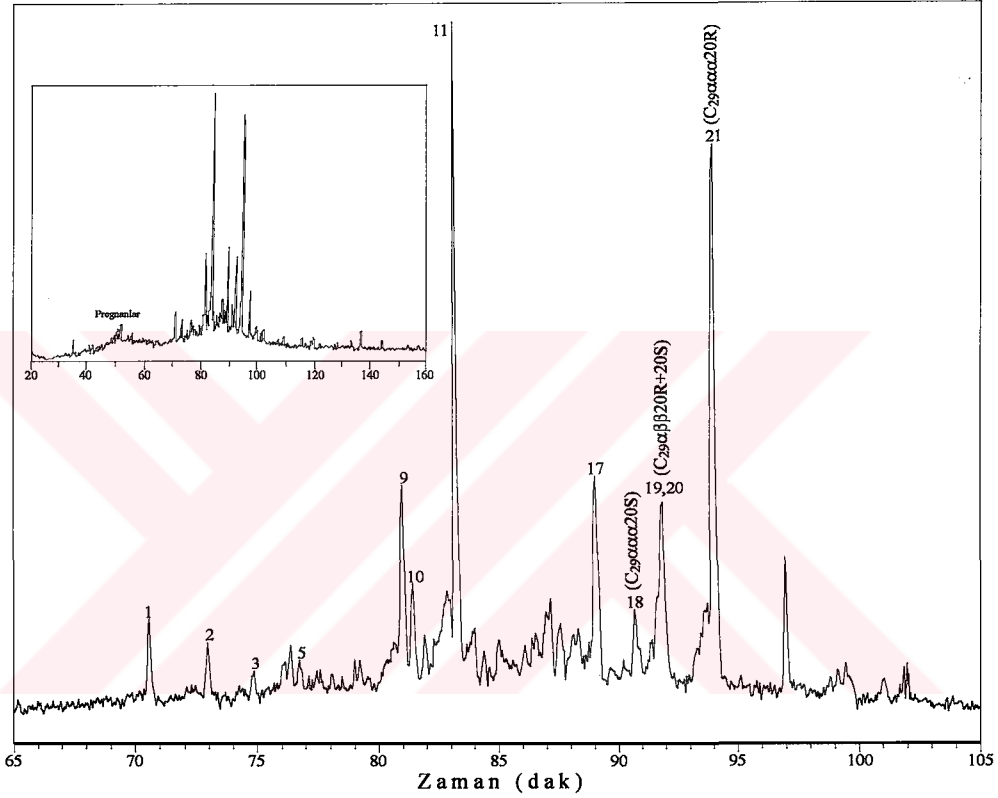


Şekil 60. Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında (Chaula vd., 1987) Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğine (BH-10) ait özütün kerojen tipi tayini

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

Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özütün doygun fraksiyonları üzerinde Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi gerçekleştirilmiştir. GC-

MS analizi sonucunda bitüm örneğinin m/z 217 (steran), m/z 191 (triterpan) kütle kromatogramları elde edilmiştir (Şekil 61,62). Bu kütle kromatogramları kullanılarak değişik biyomarker parametreleri hesaplanmıştır (Tablo 15). Bu biyomarker parametreleri kullanılarak bitümlü şeylerin içerdiği organik maddenin ve çökelme ortamının değişik özellikleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

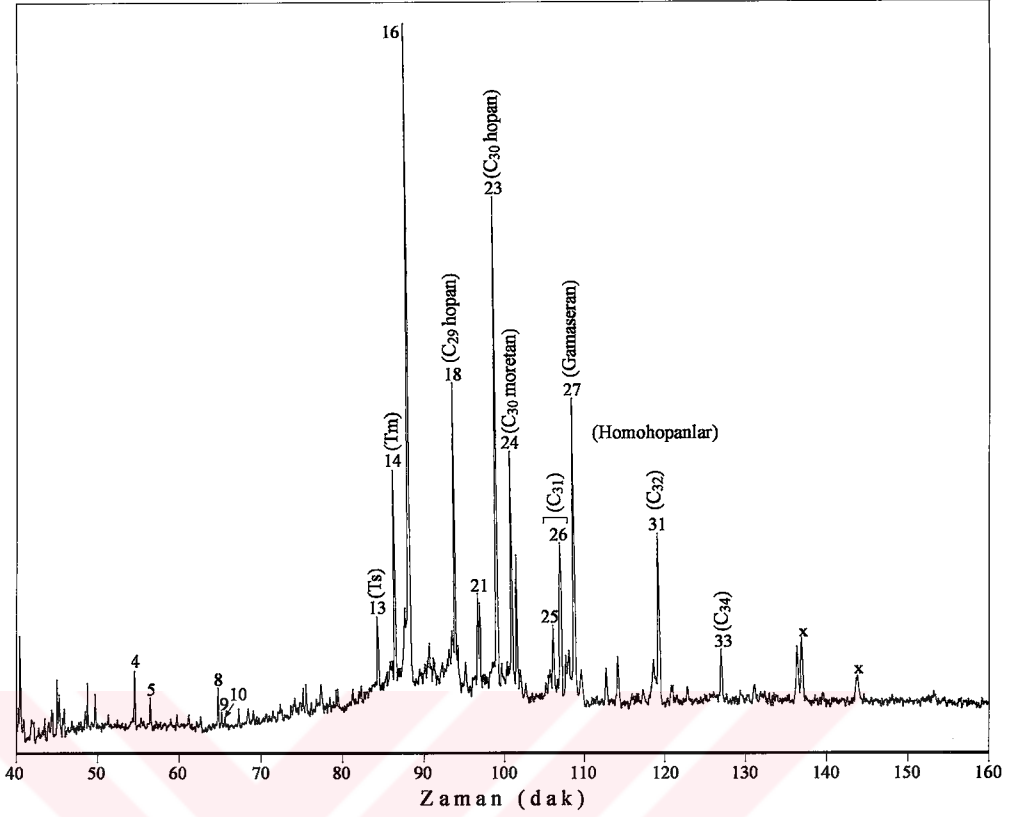


Şekil 61. Himmetoğlu bitümlü şey örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doymuş fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 217 kütle kromatogramı

### 3.2.6.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı

Himmetoğlu bitümlü şeylerine ait bitümün m/z 217 kütle kromatogramında kaydedilen steran dağılımlarına bakıldığında baskın steranın  $C_{27}$  olduğu gözlenmektedir.  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  steranların sırasıyla % 49, % 11, % 40 oranında buldukları tespit edilmiştir ve bu sonuçlara göre  $C_{27} > C_{29} > C_{28}$  şeklinde bir sıralama söz konusudur (Şekil 63). Fakat  $C_{27}$  ve  $C_{29}$  steran oranları birbirine oldukça yakındır ve m/z 217 kütle kromatogramında  $C_{27}$  steranların diasteranlarla birlikte kaydedildiği hesaba katıldığında  $C_{29}$  steranın





Şekil 62. Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 191 kütle kromatogramı

muhtemelen daha baskın olabileceği sonucu ortaya çıkmaktadır. m/z 217 kütle kromatogramında denizel ortam belirteci olan C<sub>30</sub> steran (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Peters ve Moldowan, 1993; Mann vd., 1998) kaydedilmemiştir. m/z 217 kütle kromatogramından ayrıca normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steranların birbirlerine göre bollukları sırası ile % 69.4, % 21.4 ve % 9.2 olarak hesaplanmıştır. Diasteran/steran oranı 21 olarak hesaplanmıştır.

Himmetoğlu bitümlü şeyllere ait m/z 217 kütle kromatogramından karbonatlığı yansıtan C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> oranı 0.61 olarak hesaplanmıştır. Bu oran kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993). m/z 191 triterpan kütle kromatogramında C<sub>31</sub>, C<sub>33</sub> ve C<sub>34</sub> homohopanların varlığı tespit edilmiştir ve C<sub>32</sub> ve C<sub>35</sub> homohopanlar kromatogramda kaydedilmemiştir (Şekil 64). Genel olarak homohopan dağılımlarına bakıldığında en bol homohopanı C<sub>31</sub>'in oluşturduğu ve bunu C<sub>33</sub> ve C<sub>34</sub> homohopanların takip ettiği gözlenmektedir. Düşük karbon numaralı homohopanların baskın olduğu böyle bir dağılım suboksik bir çökeltme ortamını işaret etmektedir (Hunt,

1995). C<sub>35</sub> homohopan bulunmadığı için Himmetoğlu bitümlü şeylleri için C<sub>35</sub>/C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> Homohopan İndeksi ve C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub> homohopan oranı hesaplanamamıştır.

Tablo 15. Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğine (BH-10) ait özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramları kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

<i>Org.Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri</i>	<i>Olgunluk Parametreleri</i>		
C <sub>35</sub> /(C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> ) Homohopan İndeksi	TE		
Gamaseran/C <sub>30</sub> Hopan (Gamaseran İndeksi)	0.61	20S(20S+20R) Steran Oranı (C <sub>29</sub> )	0.11
Oleanan/C <sub>30</sub> Hopan (Oleanan İndeksi)	TE	ββ/(ββ+αα) Steran Oranı (C <sub>29</sub> )	0.22
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan Oranı	0.61	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C <sub>31</sub> )	0.3
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> Homohopan Oranı	TE	Ts/(Ts+Tm)	0.25
C <sub>27</sub> ,C <sub>28</sub> ,C <sub>29</sub> Steran Bollukları	%49, %11, %40	Moretan/Hopan Oranı	0.48
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	%69.4, %21.4, %9.2		
Diasteran/Steran Oranı	21		
Steran/Hopan Oranı	1.62		
C <sub>23</sub> tri.ter./(C <sub>23</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan)	0.06		
C <sub>29</sub> tri.ter./(C <sub>29</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan)	TE		
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> trisiklik terpan	TE		
C <sub>25</sub> /C <sub>26</sub> trisiklik terpan	TE		

**C<sub>35</sub>/(C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>) Homohopan İndeksi:** C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17α(H), 21β(H)-22S+22R= (35+36) / (25+26+29+30+31+32+33+34+35+36) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub> Homohopan Oranı:** C<sub>34</sub>-C<sub>35</sub> 17α(H), 21β(H)-22S+22R= (35+36)/(33+34) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**Diasteran/Steran Oranı:** C<sub>27</sub> 13β(H), 17α(H)- (20S+20R) diasteran

C<sub>27</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H)- (20S+20R) steran=[(1+2)/(8+11)]x100 piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**Steran/Hopan Oranı:** C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H)-5α(H), 14β(H), 17β(H)-steran (20S+20R); C<sub>29</sub>-C<sub>30</sub> 17α(H), 21β(H) hopan, C<sub>31</sub>-C<sub>33</sub> 17α(H), 21β(H)- (22S+22R) homohopan= (8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)(m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)(m/z191) piklerinin yüksekliği

**20S(20S+20R) Steran Oranı:** C<sub>29</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H)= 18/(18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)

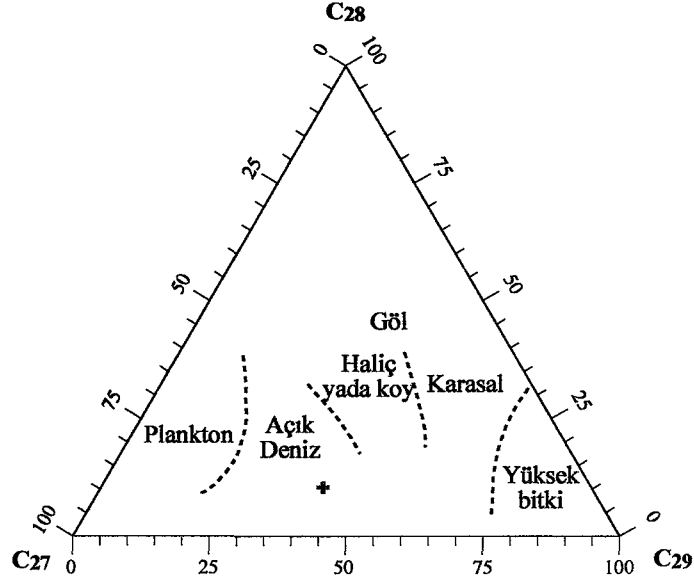
**ββ/(ββ+αα) Steran Oranı:** C<sub>29</sub> 5α(H), 14α(H), 17α(H)- (20S+20R); C<sub>29</sub> 5α(H), 14β(H), 17β(H)- (20S+20R)= (19+20)/(19+20+18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi:** C<sub>31</sub> 17α(H), 21β(H)=25/(25+26) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

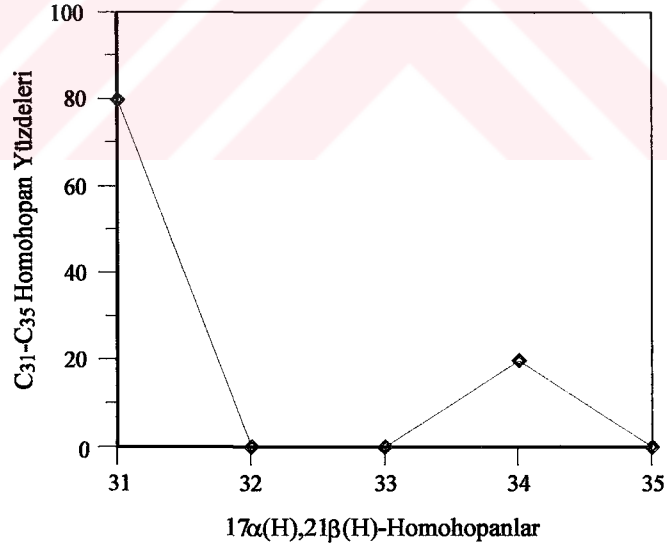
**Moretan/Hopan Oranı:** C<sub>30</sub> moretan ve hopan = 24/23 piklerinin yüksekliği (m/z 191)

TE:Tayin edilemedi

C<sub>23</sub> trisiklik terpan/(C<sub>23</sub> trisiklik terpan+C<sub>30</sub> hopan) oranı 0.06 olarak hesaplanmıştır. m/z 191 kütle kromatogramında C<sub>25</sub> trisiklik terpan kaydedilmemiştir fakat C<sub>26</sub> trisiklik terpan kaydedilmiştir. Bu durum denizel olmayan bir çökeltme ortamını işaret etmektedir (Burwood vd., 1992). m/z 191 kütle kromatogramında oldukça yüksek oranda gamaseran kaydedilmiştir. Bu, Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin tuzluluğu yüksek bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve



Şekil 63. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özüte ait doygun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> steranların [5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20S+20R;5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-20S+20R] bolluklarını ve çökeltme ortamlarını gösteren üçgen diyagram (Huang ve Meinschein, 1979).



Şekil 64. Himmetoğlu Bitümlü (Göynük-Bolu) şeyl örneğinden (BH-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramında kaydedilen C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22S+22R homohopanların % dağılım grafiği

Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Gamaseran/C<sub>30</sub> Hopan oranı (Gamaseran İndeksi) 0.61 olarak hesaplanmıştır. Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğinden elde edilen bitümüm m/z 191

kütle kromatogramında karasal organik madde girdisini yansıtan oleanan (Ekweozor ve Udo, 1988; Riva vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1991; Connan, 1993; Hunt, 1995) kaydedilmemiştir. Steran/hopan oranı 1.62 olarak hesaplanmıştır. Böyle bir oran algal organik maddeyi işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1985).

### 3.2.6.2.2. Organik Madde Olgunluğu

Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğine ait bitümün m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramlarından yararlanarak olgunluk hakkında bilgi verebilecek biyomarker parametreleri hesaplanmıştır.

m/z 217 kütle kromatogramından  $20S/(20S+20R)$  steran oranı 0.11 ve  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran oran ise 0.22 olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar oldukça düşüktür ve organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu işaret etmektedir.  $22S/(22S+22R)$  ( $C_{31}$ ) Homohopan İndeksi 0.3 olarak tespit edilmiştir. Bu düşük Homohopan İndeksi değeri de yine olgunlaşmamış düzeyi yansıtmaktadır. Moretan/hopan oranı ise 0.475 olarak tespit edilmiştir ve böyle yüksek bir değer yine olgunlaşmamış düzeyi işaret etmektedir.  $Ts/(Ts+Tm)$  oranı 0.251 olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.6.3. İrdeleme

Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasında yer alan bitümlü şeyller çok yüksek Toplam Organik Karbon (TOK) (ortalama % 15.81) ve Potansiyel Ürün (PÜ) (124.07 mgHC/gkaya) değerlerine sahiptir. Bitümlü şeyllerin kerojen tipleri piroliz ve TOK analiz sonuçlarına göre Tip I olarak tespit edilmiştir. GC analiz sonuçlarına göre ise algal kerojen özelliği tespit edilmiştir.

88/3 nolu sondajdan seçilen BH-10 nolu örnek üzerinde piroliz/TOK analizlerinin yanında Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri de gerçekleştirilmiştir. Bu örneğin piroliz analizi sonucu ( $T_{max}= 433^{\circ}C$ ) örneğin olgunlaşmamış olduğunu göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Bu örneğe ait biyomarker olgunluk parametreleri de bu olgunlaşmamış özelliği desteklemektedir. Ayrıca gaz kromatogramında izopirenooidlerin baskın olarak bulunması ve 1'den belirgin olarak yüksek olan CPI değerleri organik maddenin olgunlaşmadığını göstermektedir.

Himmetoğlu bitümlü şeyllerinden seçilen 6 örneğin ortalama  $T_{max}$  değerleri (432°C), bu bitümlü şeyllerin genel olarak olgunlaşmamış özellikte olduğunu ortaya koymaktadır.

Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin sahip olduğu çok yüksek TOK ve Potansiyel Ürün değerleri, yüksek  $S_2/S_3$  oranı ve Tip I-algal kerojen özelliği bu bitümlü şeyllerin mükemmel bir petrol kaynak kayası olabileceğini işaret etmektedir. Ancak bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış özelliğe sahip olmaları, herhangi bir petrol türümü gerçekleştirmediklerini göstermektedir.

Taka ve Şener (1988), Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin gölsel bir çökeltme ortamının ürünü olduğunu ileri sürmüştür. Himmetoğlu bitümlü şeyline ait m/z 217 kütle kromatogramında denizel ortam belirteci olan  $C_{30}$  (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995; Mann vd., 1998) kaydedilmemiştir.  $C_{30}$  steranın yokluğu denizel olmayan bir ortamın kesin delili değilse de, olmadığı durumlar genellikle denizel olmayan bir ortama karşılık gelmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Ayrıca bu bitümlü şeyllere ait m/z 191 kütle kromatogramında  $C_{25}$  trisiklik terpanın bulunmaması fakat buna karşı  $C_{26}$  trisiklik terpanın kaydedilmesi denizel olmayan bir ortamı işaret etmektedir (Burwood vd., 1992).  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında ise bitümlü şeyl örneği açık deniz alanını işaret etmektedir (Şekil 63). Bu çökeltme ortamının göl olduğu yorumuna tezat oluşturmaktadır.  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında örneğin açık deniz ortamına düşmesinin nedeni  $C_{27}$  steranın baskın olmasıdır. Fakat m/z 217 kütle kromatogramında  $C_{27}$  steranların diasteranlarla birlikte kaydedildiği düşünülürse böyle bir sonucun göz ardı edilebileceği ortaya çıkmaktadır.

Bu bitümlü şeyler için  $C_{29}/C_{30}$  oranı 0.61 olarak hesaplanmıştır ve bu oran kıvrıntılı kaynak kaya özelliğini desteklemektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993). Ayrıca küçük karbon numaralıların daha bol olduğu ve büyük numaralılarına doğru azalan bir homohopan dağılımı da yine kıvrıntılı kaynak kaya özelliğini işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991).

Pr/Ph oranı Himmetoğlu bitümlü şeylleri için 1.47 olarak hesaplanmıştır. 1'den yüksek olan böyle bir Pr/Ph oranı suboksik bir çökeltme ortamını işaret etmektedir. Düşük karbon numaralı homohopanların baskın olduğu ve  $C_{35}$  homohopanının kaydedilemediği bir homohopan dağılımı da suboksik çökeltme ortamı yorumunu desteklemektedir (Hunt, 1995).

m/z 191 kütle kromatogramında önemli oranda gamaseran tespit edilmiştir (Gamaseran İndeksi=0.61) ve bu Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin tuzlu bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). m/z 217 kütle kromatogramında kaydedilen pregnanlar da çökeltme ortamının tuzlu olduğu yorumunu desteklemektedir (Peters ve Moldowan, 1993).

Himmetoğlu bitümlü şeyl örneğine ait m/z 191 kütle kromatogramında karasal katkıyı işaret eden oleanan (Ekweozor ve Udo, 1988; Riva vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1991; Hunt, 1995) kaydedilmemiş, fakat bu karasal bir girdi olmadığının kesin delili değildir. m/z 217 kütle kromatogramında baskın steran olarak C<sub>27</sub> bulunmaktadır. Karasal girdinin göstergesi olan C<sub>29</sub> steran da önemli derecede bulunmaktadır. C<sub>29</sub> steranın bolluğu dikkate alındığında önemli bir karasal girdinin olduğu sonucuna varılabilir. Fakat C<sub>29</sub> steran karasal etkiden uzak denizel sedimanlarda da kaydedilmiştir (Volkman, 1986-1988) ve bundan dolayı bu sonucu diğer parametrelerle de desteklemek gerekmektedir. Organik madde girdisi hakkında fikir veren gaz kromatogramında algal kaynağı işaret eden düşük numaralı n-alkanların büyük numaralılara göre daha baskın olması ve karasal organik madde girdisini yansıtan büyük numaralı C<sub>27</sub>-C<sub>31</sub> n-alkanların düşük oranda bulunması Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin çoğunlukla algal organik madde içerdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca Piroliz-TOK analiz sonuçlarından tespit edilen Tip I kerojen özelliği, GC sonuçlarından elde edilen algal kerojen özelliği ve S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> oranı da dikkate alındığında Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin baskın olarak algal organik maddeden oluştuğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Sonuç olarak, Himmetoğlu bitümlü şeylleri suboksik, tuzluluk oranı yüksek ve yüksek oranda algal organik madde ve çok az oranda da karasal organik madde girdisinin olduğu bir göl ortamında çökeltmiştir yorumu yapılabilir. Ayrıca Himmetoğlu bitümlü şeylleri olgunlaşmamış özelliklerinden dolayı bir petrol türümü gerçekleştirmemiş olup potansiyel petrol kaynak kayası özelliği taşımaktadırlar.



### 3.2.7. Hatıldağ (Göynük-Bolu) Bitümlü şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri

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

Hatıldağ (Göynük-Bolu) sahasında yer alan bitümlü şeyller, MTA Genel Müdürlüğü'nün bu sahada yaptığı G-2 sondaj karotlarından örneklendirilmiştir. Sondaj karotlarından seçilen 6 adet bitümlü şeyl örneği üzerinde Piroliz (Rock-Eval)/TOK analizi gerçekleştirilmiştir. Bu sahaya ait bitümlü şeyllerin TOK ve Piroliz analiz sonuçları Tablo 16'de verilmiştir.

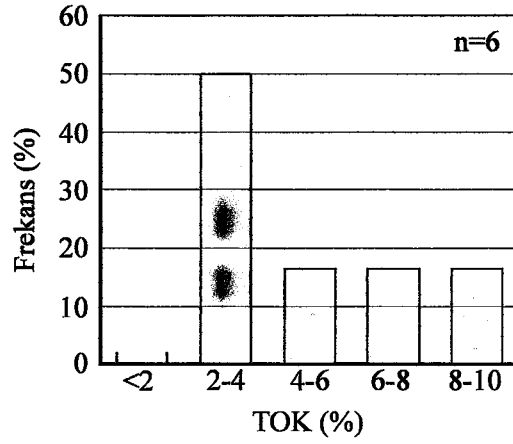
##### 3.2.7.1.1. Organik Madde Miktarı

Hatıldağ bitümlü şeyllerinin Toplam Organik Karbon (TOK) miktarı % 2.04-8.26 arasında değişmektedir. Ortalama TOK değeri ise % 4.75 olarak hesaplanmıştır. TOK değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım diyagramında da görüldüğü gibi bitümlü şeyl örnekleri çoğunlukla % 2-4 TOK değerleri arasında yoğunlaşmıştır (Şekil 65).

Tablo 16. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyllerininine ait Piroliz (Rock-Eval)/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan hesaplanan parametreler

Örnek No	Derinlik (m)	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHC/g)	S <sub>2</sub> (mgHC/g)	S <sub>3</sub> (mgHC/g)	Kerojen Tipi S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	(PÜ) S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> (mgHC/g)	(Üİ) S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	T <sub>max</sub> (°C)	(HI) S <sub>2</sub> /TOK (mgHC/g)	(OI) S <sub>3</sub> /TOK (mgHC/g)	KK
G-2 Sondajı												
BHD-1	58	2.04	0.94	12.54	0.93	13.48	13.48	0.07	427	614	45	0.92
BHD-4	121.5	2.53	0.23	18.66	0.87	21.45	18.89	0.01	442	737	34	0.96
BHD-5	166.65	8.26	1.06	62.96	1.49	42.26	64.02	0.02	441	762	18	2.93
BHD-7	191.6	6.48	2.27	58.88	1.12	52.57	61.15	0.04	440	908	17	1.39
BHD-9	207	3.84	0.46	13.64	1.34	10.18	14.1	0.03	427	355	34	2.67
BHD-10	221	5.36	2.80	50.52	1.81	27.91	53.32	0.05	437	942	33	0.92
<b>Ortalama</b>		<b>4.75</b>	<b>1.29</b>	<b>36.2</b>	<b>1.26</b>	<b>27.98</b>	<b>37.49</b>	<b>0.04</b>	<b>436</b>	<b>720</b>	<b>30</b>	<b>1.63</b>

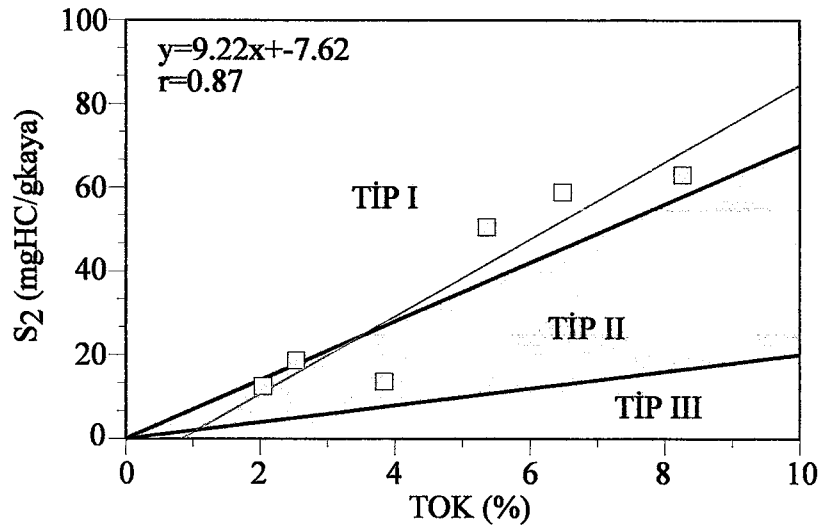
Hatıldağ bitümlü şeyl istifinde alt seviyelerden alınan bitümlü şeyl örneklerinin organik maddece daha zengin olduğu, yukarıya doğru gittikçe bitümlü şeyl seviyelerindeki organik madde zenginlinin azaldığı gözlenmektedir (Şekil 69).



Şekil 65. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeylleri için Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: Örnek Sayısı).

### 3.2.7.1.2. Organik Madde Tipi

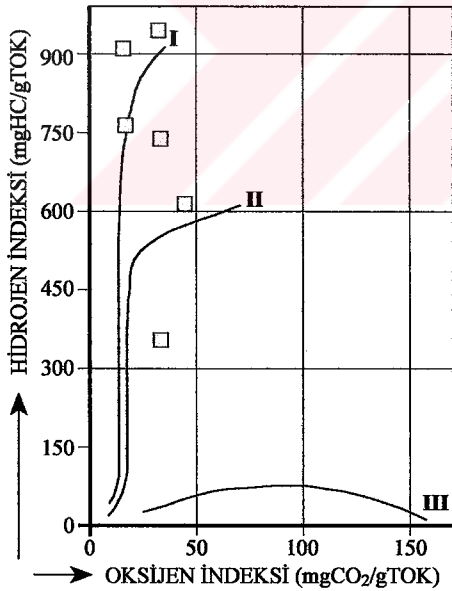
Hatıldağ bitümlü şeylleri için organik madde tipleri;  $S_2$ -TOK,  $H_I-O_I$  ve  $H_I-T_{max}$  diyagramları kullanılarak tespit edilmiştir. Bitümlü şeyl örneklerine ait değerler  $S_2$ -TOK diyagramına yerleştirilerek 4 örneğin Tip I kerojen alanında, 2 örneğin ise Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmüştür (Şekil 66). Bitümlü şeyl örneklerine ait regresyon çizgisinin eğimi 9.22 olarak hesaplanmıştır ve bu sonuca göre Hatıldağ bitümlü şeylleri için % 92.2 piroliz edilebilir hidrokarbon oranına sahip olduğu söylenilebilir.



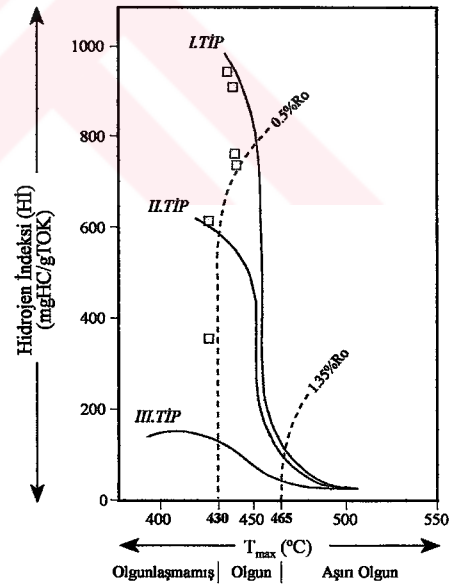
Şekil 66.  $S_2$ -TOK kerojen sınıflama diyagramında (Langford ve Blanc-Valeron, 1990) Hatıldağ bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

Hatıldağ bitümlü şeyleri oldukça yüksek Hİ ve oldukça düşük Oİ değerlerine sahiptir. HI değerleri 355-942 mgHC/gTOK arasında değişmektedir ve ortalama Hİ değeri ise 720 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Oİ değerleri ise 18-45 mgHC/gTOK arasında değişmektedir ve ortalama Oİ değeri 30 mgHC/gTOK olarak tespit edilmiştir. Bu derece düşük bir Oİ değeri ortamın oksidasyondan korunduğunu işaret etmektedir. Hatıldağ bitümlü şeyleri Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğine yerleştirildiğinde 5 bitümlü şeyl örneğinin Tip I kerojen, 1 bitümlü şeyl örneğinin ise Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 67). Hİ-T<sub>max</sub> kerojen sınıflama diyagramında Hİ-Oİ diyagramında olduğu gibi 5 örneğin Tip I kerojen alanında, 1 örneğin ise Tip II kerojen alanında yer aldığı gözlenmektedir (Şekil 68).

S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> kerojen tipi parametresi 10.18-52.57 arasında değişmektedir ve ortalama S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> değeri ise 27.98 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Merrill (1991)'in sınıflamasına uygulandığında petrol türetebilme özelliğine sahip bir kerojen tipinin varlığı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 67. Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde (Espitalie vd., 1977) Hatıldağ bitümlü şeyl örneklerinin dağılımları



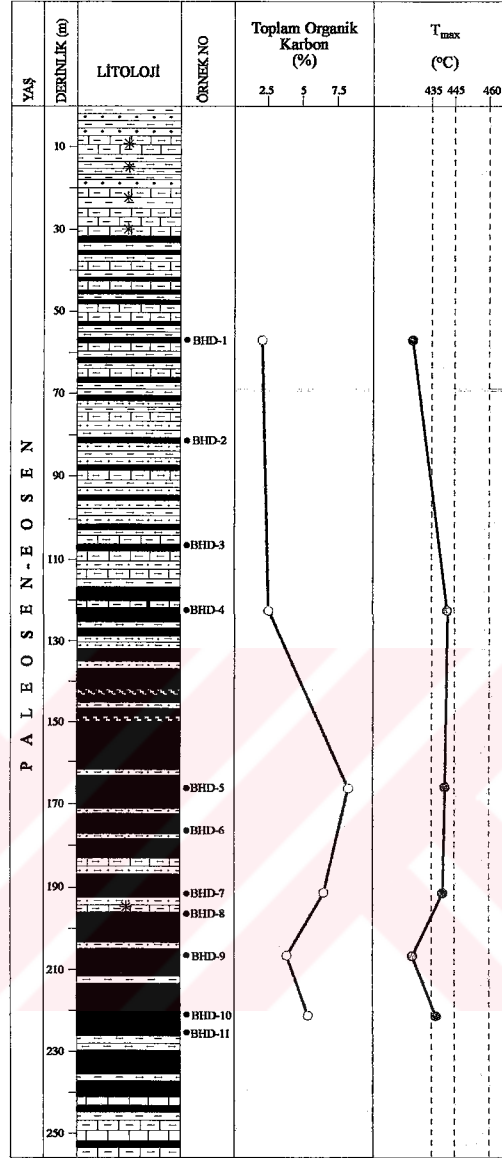
Şekil 68. Hİ-T<sub>max</sub> kerojen sınıflama grafiğinde (Mukhopadhyay vd., 1995) Hatıldağ bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

### 3.2.7.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Hatıldağ bitümlü şeyllerinin  $T_{max}$  değerleri 427-442°C arasında değişmektedir.  $T_{max}$  değerlerine göre olgunluk sınıflaması dikkate alındığında 4 adet bitümlü şeyl örneği 435°C-445°C aralığında bir  $T_{max}$  değerine sahip olduğu görülmekte ve böyle bir  $T_{max}$  değeri yaklaşık olarak petrol penceresine giriş olgunluğunu yansıtmaktadır. 2 adet bitümlü şeyl örneği ise olgunlaşmamış düzeydedir (Peters ve Moldowan, 1993). Hatıldağ bitümlü şeyllerinin ortalama  $T_{max}$  değeri ise 436°C olarak hesaplanmıştır. Bu değer petrol penceresine girişi ifade eden 435°C-445°C değerleri arasında yer almaktadır. Fakat Hatıldağ bitümlü şeyllerinin baskın Tip I kerojen özelliği dikkate alındığında 436°C'lik bir  $T_{max}$  değerinin olgunlaşmamış düzeyi temsil ettiği şeklinde yorum yapılabilir. Çünkü Tip I kerojen için petrol penceresine giriş yaklaşık % 0.7'lik bir  $R_o$  değerinde gerçekleşmektedir (Tissot ve Welte, 1984) ve böyle bir  $R_o$  değeri de yaklaşık 445°C'lik bir  $T_{max}$  değerine denk gelmektedir (Waples, 1985). Sonuç olarak Hatıldağ bitümlü şeyllerinin petrol türetebilecek bir olgunluk düzeyine sahip olmadıkları söylenebilir. Hatıldağ bitümlü şeyllerinin Üretim İndeksi değerleri 0.01-0.07 arasında değişmektedir ve ortalama Üretim İndeksi değeri ise 0.04 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Hatıldağ bitümlü şeyl örneklerin tamamının olgunlaşmamış özellik taşıdığını işaret etmektedir. Hatıldağ bitümlü şeyllere ait  $T_{max}$  değerleri kuyu logunda derinliğin fonksiyonu olarak çizilmiş ve olgunluğun derinliğe bağlı değişimi gözlenmiştir (Şekil 69).

### 3.2.7.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli

Hatıldağ bitümlü şeyllerinin Potansiyel Ürün değerleri 13.48-64.02 mgHC/gkaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değeri ise 37.49 mgHC/gkaya olarak tespit edilmiştir. Bu Potansiyel Ürün değerleri Hatıldağ bitümlü şeyllerinin hidrokarbon potansiyellerinin yüksek olduğunu işaret etmektedir. Bu durumda Hatıldağ bitümlü şeylleri için yeterli olgunluğa ulaştıklarında önemli derecede petrol türümü gerçekleştirebilecek potansiyel kaynak kayalardır denilebilir.



Şekil 69. Hatıldağ (Gönük-Bolu) bitümlü şeyl sahasına ait G-2 sondaj logu ve TOK ile T<sub>max</sub> değerlerinin bu log üzerinde derinliğe bağlı değişim grafikleri

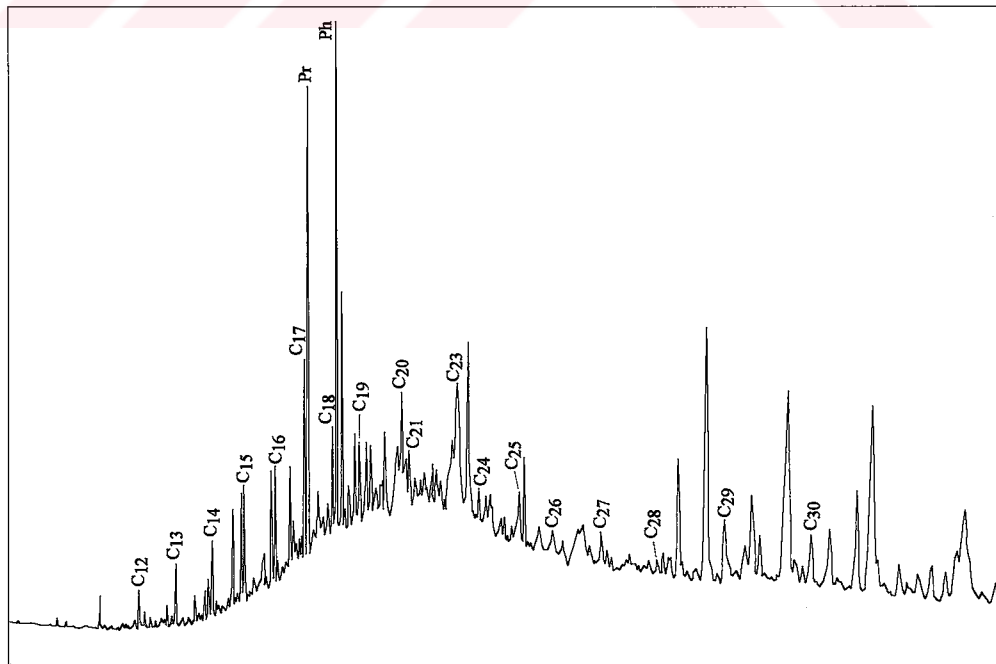
### 3.2.7.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

Hatıldağ bitümlü şeyl sahasına ait G-2 sondajından seçilen BHD-10 nolu örnek özütleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özüt üzerinde Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi uygulanmıştır.

### 3.2.7.2.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

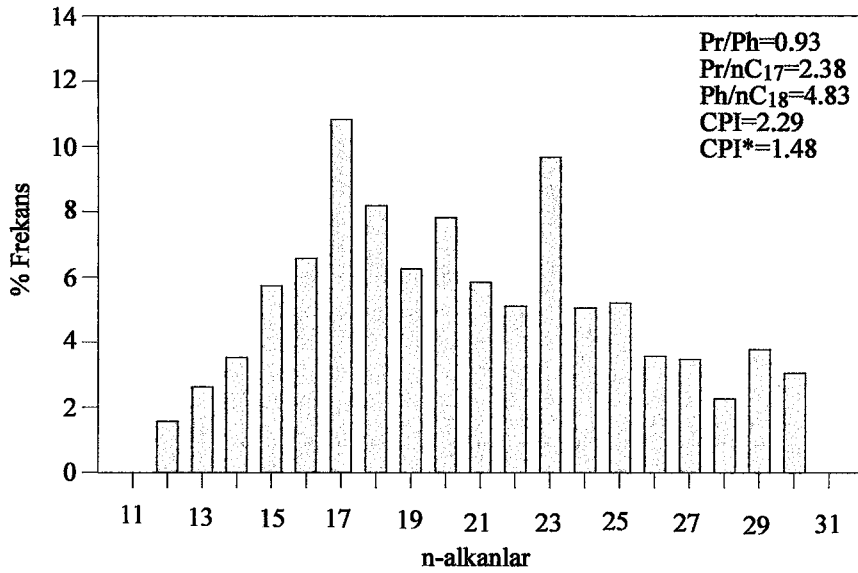
Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen bitümün doygun fraksiyonlarının GC analizi sonucunda elde edilen gaz kromatogramında n-alkanlar baskın bileşen değillerdir (Şekil 70). İzopirenoidler de yaygın olarak gözlenmektedirler. Bu, bitümlü şeyl örneğinin olgunlaşmamış düzeyde olmasında kaynaklanabilir. Örneğe ait gaz kromatogramında gözlenen yüksek UCM (Unresolved Complex Mixture) ve biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu da yine organik maddenin düşük olgunluk düzeyini yansıtmaktadır (Tissot ve Welte, 1984; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

Gaz kromatogramında  $C_{12}$ - $C_{30}$  dizisindeki n-alkanlar kaydedilmiştir. Kromatogramdaki n-alkan dağılımları dikkate alındığında maksimum piki  $C_{17}$ 'nin oluşturduğu gözlenmektedir. GC kromatogramında  $C_{17}$  ve  $C_{23}$ 'ün merkezlerini oluşturduğu bimodal bir dağılım söz konusudur (Şekil 71). Genel olarak bakıldığında uzun zincirli n-alkanların kısa zincirlere göre daha bol oldukları gözlenmektedir. Düşük karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu böyle bir bimodal dağılım algal organik maddenin baskın olduğunu ve çok az karasal organik madde girdisinin olduğunu işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 70. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğine (BHD-10) ait özütün doygun fraksiyonlarının gaz kromatogramı





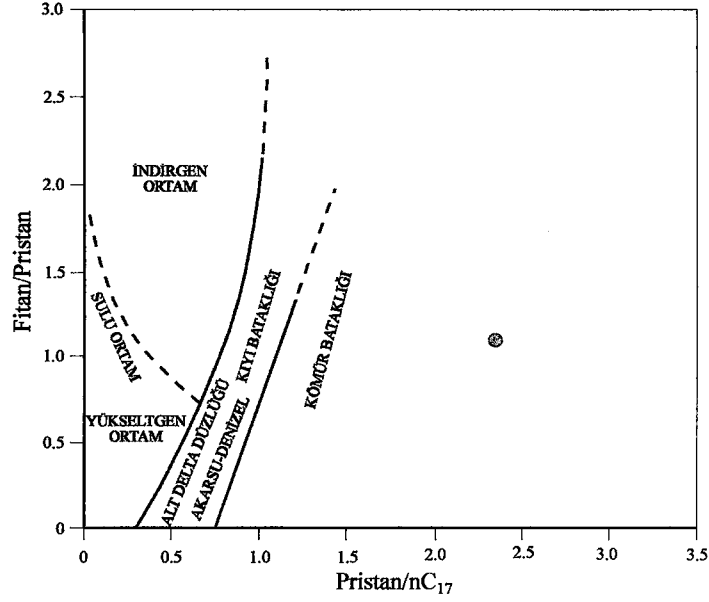
Şekil 71. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğine (BHD-10) ait özütün doygun fraksiyonlarının gaz kromatogramından tespit edilen n-alkanların % dağılım grafiği

Gaz kromatogramları kullanılarak bitümlü şeylerin değişik özelliklerini yorumlamada yardımcı olan parametreler hesaplanmıştır (Tablo 17). Çökme ortamının redoks potansiyelini yansıtan Pr/Ph oranı Hatıldağ bitümlü şeyleri için 0.93 olarak belirlenmiştir. Bu oran bitümlü şeylerin çökme ortamının anoksik olduğunu ifade etmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Pr/n-C<sub>17</sub> ve Ph/n-C<sub>18</sub> izopirenoid oranları sırasıyla 2.38 ve 4.83 olarak hesaplanmıştır. Hatıldağ bitümlü şeylerinden elde edilen özüt Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> çökme ortamı sınıflama diyagramında kömür bataklığını işaret etmektedir (Şekil 72).

Tablo 17. Hatıldağ bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün Gaz Kromatografi (GC) analizi sonuçlarından elde edilen parametreler

Örnek No	Pr/Ph	Pr/n-C <sub>17</sub>	Ph/n-C <sub>18</sub>	CPI(C <sub>22</sub> -C <sub>34</sub> )	CPI*(C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub> )
BHD-10	0.93	2.38	4.83	2.29	1.48

C<sub>24</sub>-C<sub>32</sub> aralığında yer alan n-alkanlardan hesaplanan CPI (Bray ve Evans, 1961) değeri 2.29 ve C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub> aralığında hesaplanan CPI değeri (Peters ve Moldowan, 1993) ise 1.48 olarak belirlenmiştir. Bu CPI değerleri hesaplandıkları aralıklarda tek numaralı n-alkanların baskınlığını ifade etmektedirler. Bu CPI değerleri düşük olgunluğu işaret etmektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



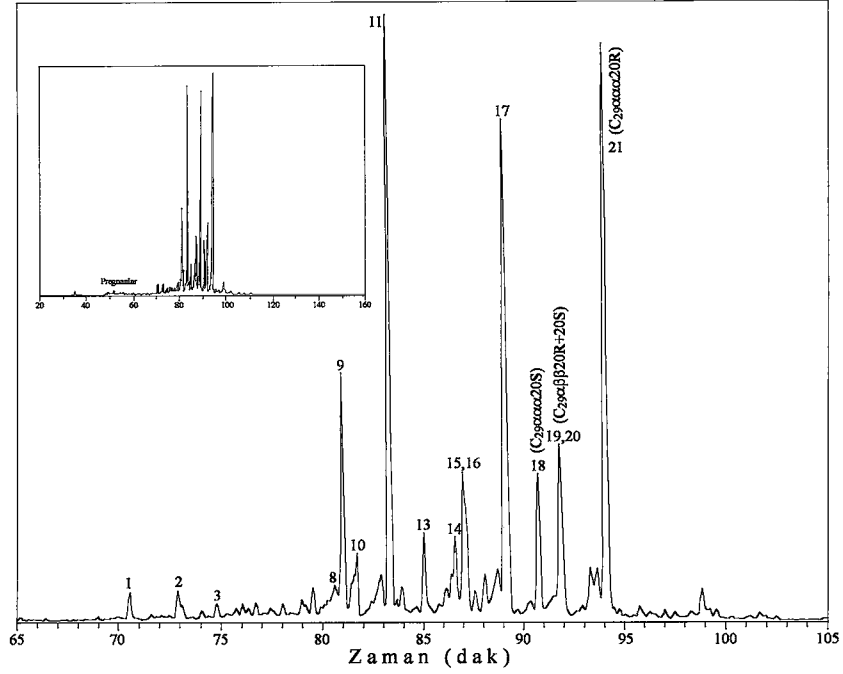
Şekil 72. Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> diyagramında (Mehrotra vd., 1987) Hatıldağ bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün çökelme ortamı tayini

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

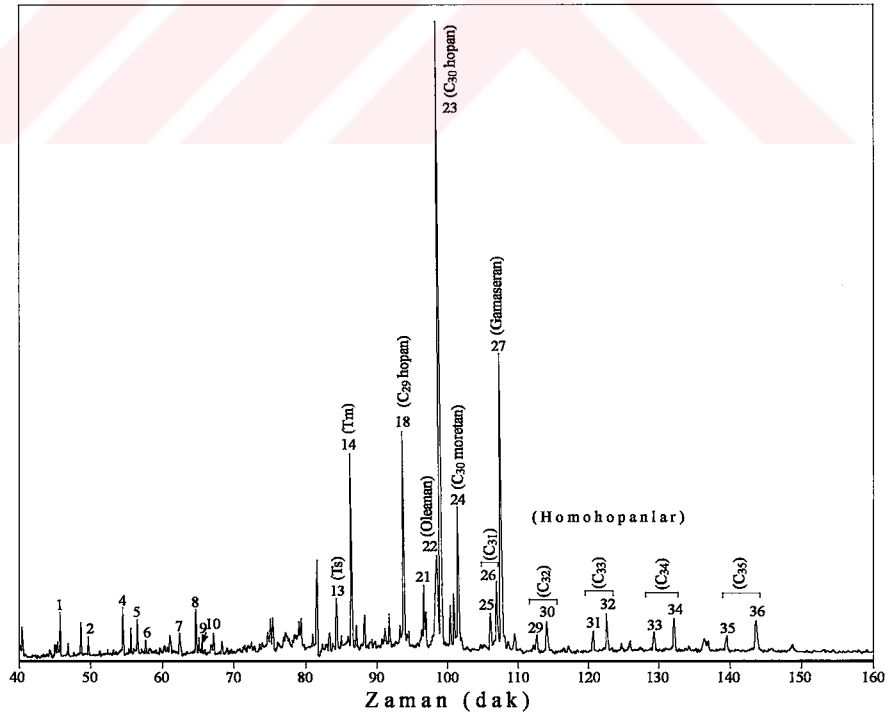
Hatıldağ bitümlü şeyl örneğinden elde edilen bitüm örneğinin GC-MS analizi sonucunda m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramları elde edilmiştir (Şekil 73,74). Bu kromatogramlar kullanılarak bitümlü şeyl içerisinde bulunan organik maddenin ve çökelme ortamının çeşitli özelliklerini belirlemede kullanılan biyomarker oranları hesaplanmıştır (Tablo 16).

#### 3.2.7.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı

Hatıldağ bitümlü şeyl örneğine ait bitümün m/z 217 kütle kromatogramında C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> steranların birbirlerine göre bollukları tespit edilmiştir. Bu steran oranları sırasıyla % 37, % 28, % 35 olarak belirlenmiştir ve bu oranlara göre C<sub>27</sub>>C<sub>29</sub>>C<sub>28</sub> şeklinde bir sıralama söz konusudur. Bu sonuçlara göre baskın steranın C<sub>27</sub> olduğu fakat genel olarak üç steranın da oranlarının birbirine yakın olduğu ve çok belirgin bir fark olmadığı gözlenmektedir (Şekil 75). m/z 217 kütle kromatogramında C<sub>27</sub> steranlar diasteranlarla birlikte kaydedilmiştir. Diasteranlar da dikkate alındığında baskın steranın C<sub>27</sub> değil C<sub>29</sub> olduğu söylenebilir. m/z 217 kütle kromatogramında C<sub>30</sub> steran kaydedilmemiştir. m/z 217 kütle



Şekil 73. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 217 kütle kromatogramı



Şekil 74. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarının Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi sonucunda elde edilen m/z 191 kütle kromatogramı

Tablo 18. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özütün m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramından elde edilen biyomarker parametreleri

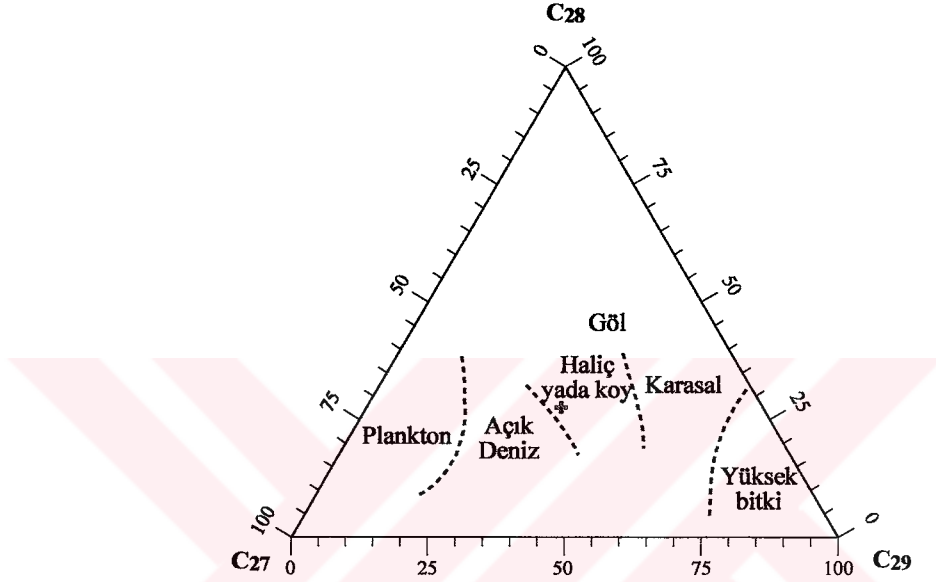
<i>Org.Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri</i>	<i>Olgunluk Parametreleri</i>
C <sub>35</sub> /(C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> ) Homohopan İndeksi	%15.5
Gamaseran İndeksi	0.47
Gamaseran/C <sub>30</sub> Hopan	20S(20S+20R) Steran Oranı (C <sub>29</sub> )
Oleanan İndeksi	0.19
[(Oleanan/C <sub>30</sub> Hopan)x100]	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C <sub>29</sub> )
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan Oranı	0.34
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan Oranı	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C <sub>31</sub> )
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> Homohopan Oranı	0.91
C <sub>27</sub> ,C <sub>28</sub> ,C <sub>29</sub> Steran Bollukları	Ts/(Ts+Tm)
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	% 37, % 28, % 35
Diasteran/Steran Oranı	Moretan/Hopan Oranı
Steran/Hopan Oranı	% 70, % 22, % 6
C <sub>23</sub> tri.ter./(C <sub>23</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan)	9.6
C <sub>29</sub> tri.ter./(C <sub>29</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan)	2.49
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> trisiklik terpan	0.05
C <sub>25</sub> /C <sub>26</sub> trisiklik terpan	TE
	1.83
	0.82

**C<sub>35</sub>/(C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>) Homohopan İndeksi:**  $C_{31}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R = (35+36) / (25+26+29+30+31+32+33+34+35+36)$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)  
**C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub> Homohopan Oranı:**  $C_{34}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R = (35+36)/(33+34)$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)  
**Diasteran/Steran Oranı:**  $C_{27} 13\beta(H), 17\alpha(H) - (20S+20R)$  diasteran  
 $C_{27} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) - (20S+20R)$  steran =  $[(1+2)/(8+11)] \times 100$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)  
**Steran/Hopan Oranı:**  $C_{27}-C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ -steran (20S+20R);  $C_{29}-C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)$  hopan,  $C_{31}-C_{33} 17\alpha(H), 21\beta(H) - (22S+22R)$  homohopan =  $(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)(m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)(m/z 191)$  piklerinin yüksekliği  
**20S(20S+20R) Steran Oranı:**  $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) = 18/(18+21)$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)  
 $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  Steran Oranı:  $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H) - (20S+20R)$ ;  $C_{29} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H) - (20S+20R) = (19+20)/(19+20+18+21)$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)  
**22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi:**  $C_{31} 17\alpha(H), 21\beta(H) = 25/(25+26)$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)  
**Moretan/Hopan Oranı:**  $C_{30}$  moretan ve hopan =  $24/23$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)  
TE: Tayin edilemedi

kromatogramlarından normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steran oranları sırasıyla % 70, % 22 ve % 6 olarak hesaplanmıştır. Diasteran/steran oranı ise 9,6 olarak tespit edilmiştir. m/z 217 kütle kromatogramında çok az oranda tuzluluk belirteci olan pregnanlar (Peters ve Moldowan, 1993) kaydedilmiştir.

Karbonatlılığın bir ölçütü olarak kullanılan C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> hopan oranı m/z 191 kütle kromatogramından 0.34 olarak hesaplanmıştır. Böyle bir oran kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993). m/z 191 kütle kromatogramında homohopan dağılımları dikkate alındığında C<sub>31</sub> homohopanın diğerlerine göre daha baskın olduğu gözlenmektedir. C<sub>32</sub>, C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub>, C<sub>35</sub> homohopan dağılımları arasında belirgin fark yoktur, birbirlerine yakın değerlerde bulunmaktadır (Şekil 76). C<sub>35</sub>/(C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>) homohopan

oranı % 15.5 (0.155) olarak hesaplanmıştır.  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranı 0.91 olarak hesaplanmıştır ve böyle bir oran tuzlu ortamı işaret etmektedir. Genel olarak bakıldığında düşük karbon numaralı homohopanların ( $C_{31}, C_{32}$ ) baskın olduğu bir durumda % 15 gibi düşük bir indeks Hatıldağ bitümlü şeyllerinin suboksik bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Hunt, 1995).

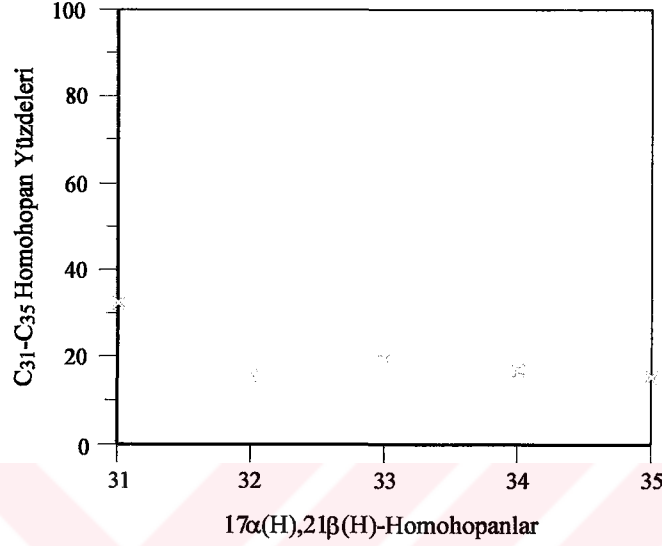


Şekil 75. Hatıldağ bitümlü şeyl örneğinden (BHD-10) elde edilen özüte ait doymuş fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki  $C_{27}$ ,  $C_{28}, C_{29}$  steranların [ $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)-20S+20R$ ;  $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)-20S+20R$ ] bolluklarını ve çökeltme ortamlarını gösteren üçgen diyagram (Huang ve Meinschein, 1979).

$C_{23}$  trisiklik terpan/ $(C_{23}$  trisiklik terpan+ $C_{30}$  hopan) oranı m/z 191 kütle kromatogramından 0.05 olarak hesaplanmıştır.  $(C_{19}$  trisiklik terpan+ $C_{20}$  trisiklik terpan)/ $C_{23}$  trisiklik terpan oranı 1.83 olarak tespit edilmiştir.  $C_{25}/C_{26}$  trisiklik terpan oranı ise 0.82 olarak hesaplanmıştır.  $C_{26}$  trisiklik terpanın baskın olduğunu gösteren böyle bir oran denizel olmayan bir ortamı işaret etmektedir (Burwood vd., 1992).

m/z 191 kütle kromatogramından oldukça bol miktarda gamaseran ve önemli oranda oleanan kaydedilmiştir. Gamaserane indeksi 0.47 olarak tespit edilmiştir. Böyle bir değer Hatıldağ bitümlü şeyllerinin tuzlu bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir. Oleanan İndeksi ise % 14 olarak hesaplanmıştır. Oleanan İndeksi değerlerine göre yapılan sınıflamaya (Hunt, 1995) göre Hatıldağ bitümlü şeyllerinin az oranda karasal organik

madde girdisine sahip olduğu söylenebilmektedir. Steran/hopan oranı 2.49 olarak hesaplanmıştır. Böyle bir oran algal organik maddeyi işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1985).



Şekil 76. Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeyl örneğine (BHD-10) ait özütün m/z 191 kütle kromatogramından tespit edilen C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-22S+22R homohopanların % dağılım grafiği

### 3.2.7.2.2. Organik Maddenin Olgunluğu

Hatıldağ bitümlü şeyl örneğinden elde edilen bitüme ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramlarından olgunluk hakkında fikir veren biyomarker parametreleri elde edilmiştir.

m/z 217 kütle kromatogramından yararlanarak  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  Steran Oranı ve 20S(20S+20R) Steran Oranı sırasıyla 0.19 ve 0.19 olarak hesaplanmıştır.  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  ve 20S(20S+20R) steran oranlarının böylesine düşük değerleri organik maddenin olgunlaşmamış düzeyini göstermektedir. 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi 0.34 olarak hesaplanmıştır ve böyle bir Homohopan İndeksi değeri de yine olgunlaşmamış düzeyi işaret etmektedir. Ts/(Ts+Tm) oranı 0.21 olarak tespit edilmiştir. Moretan/Hopan oranı ise 0.22 olarak belirlenmiştir.



### 3.2.7.3. İrdeme

Hatıldağ sahasında yer alan bitümlü şeyller ortalama % 4.75'lik bir TOK değerine ve ortalama 37.49 mgHC/gkaya'lık bir Potansiyel Ürün değerine sahiptir. Hatıldağ bitümlü şeyllerinin Piroliz/TOK sonuçlarına göre baskın olarak Tip I ve çok az oranda Tip II kerojen içerdikleri, Gaz kromatogramındaki n-alkan dağılımlarına göre baskın olarak algal organik madde içerdikleri tespit edilmiştir.

BHD-10 nolu örnek üzerinde Piroliz/TOK analizlerine ilaveten GC ve GC-MS analizleri uygulanmıştır. Piroliz analizi ile bu örneğin  $T_{max}$  değeri 437°C olarak ölçülmüş ve bu değere göre yaklaşık petrol penceresine girişi ifade eden bir olgunluktan söz etmek mümkündür (Peters ve Moldowan, 1993). Fakat baskın Tip I kerojen özelliği dikkate alındığında 437°C'lik bir  $T_{max}$  değerinin olgunlaşmamış düzeyi yansıttığı söylenebilir. 20S/(20S+20R),  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran ve 22S/(22S+22R) homohopan oranları oldukça düşük değerlere sahiptir ve bu düşük değerler de olgunlaşmamış düzeyi desteklemektedir. Bu örneğe ait gaz kromatogramında gözlenen belirgin UCM, biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu ve CPI değerinin belirgin olarak 1'den büyük olması organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğu yorumunu desteklemektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993). Hatıldağ bitümlü şeyllerinden seçilen 6 adet örneğe ait ortalama  $T_{max}$  değeri 436°C olarak hesaplanmıştır ve bu değer, genel olarak Hatıldağ bitümlü şeyllerinin içerdiği organik maddenin olgunlaşmamış düzeyde olduğunu bir başka deyişle petrol türümü gerçekleştirmediğini ortaya koymaktadır.

Hatıldağ bitümlü şeyllerinin sahip olduğu yüksek TOK, Potansiyel Ürün,  $S_2/S_3$  değerleri ve kerojen tipi özellikleri bu bitümlü şeyllerin kaynak kaya özelliği taşıyabileceğini işaret etmektedir. Fakat Hatıldağ bitümlü şeylleri düşük olgunluğa sahip olmalarından dolayı herhangi bir petrol türümü gerçekleştirmemişlerdir. Hatıldağ bitümlü şeylleri uygun olgunluk düzeyine ulaşmaları durumunda önemli ölçüde petrol türetebilecek potansiyel kaynak kayalardır.

Şener ve Şengüler (1992b, 1997) Hatıldağ bitümlü şeyllerinin gölsel bir havzanın ürünü olduğunu ileri sürmüşlerdir. m/z 217 kütle kromatogramında denizel ortam belirteci olan  $C_{30}$  steran (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998) kaydedilmemiştir.  $C_{30}$  steranın yokluğu genellikle denizel olmayan bir kökene karşılık gelmektedir (Peters ve Moldowan, 1993), fakat bu kesin bir sonuç olarak kullanılmamalı

diğer parametrelerle desteklemelidir. 0.82 olarak tespit edilen  $C_{25}/C_{26}$  trisiklik terpan oranı 1'den düşük olması nedeniyle denizel olmayan bir ortama karşılık gelmekte (Burwood vd., 1992) ve çökelme ortamının göl olduğu yorumu ile uyumluluk göstermektedir. Fitane/Pristan-pristan/n- $C_{17}$  çökelme ortamı belirleme diyagramında Hatıldağ bitümlü şeyl örneği kömür bataklığı alanında yer almaktadır.  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  üçgen diyagramında ise haliç/koy alanında yer almaktadır.

Hatıldağ bitümlü şeylleri için Pr/Ph oranı 0,93 olarak hesaplanmıştır. Bu oran Hatıldağ bitümlü şeylllerinin anoksik bir ortamın ürünü olduğunu işaret etmektedir (Didky vd., 1978; Peters ve Moldowan, 1993).

m/z 191 kütle kromatogramında yüksek oranda gamaseran kaydedilmiştir (Gamaseran İndisi =0.47). Gamaseranın varlığı ortamın tuzlu olduğunu işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Tuzluluğun diğer bir göstergesi olan pregnanlar (Peters ve Moldowan, 1993) ise m/z 217 kütle kromatogramlarında iz miktarda kaydedilmiştir.

m/z 191 kütle kromatogramında orta bollukta oleanan kaydedilmiştir. % 14 olarak hesaplanan Oleanan İndeksi Hunt (1995)'in sınıflamasına göre az oranda bir karasal katkıyı işaret etmektedir. Oleananın varlığı ayrıca bitümlü şeyllerin yaşını (Tersiyer) da teyit etmektedir. Çünkü oleanan yalnızca Kretase ya da daha genç birimlerde bulunmaktadır (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993). % 35 oranında bulunan  $C_{29}$  steran da yine karasal girdiyi işaret etmektedir. Fakat Gaz kromatogramında algal kaynağı işaret eden düşük numaralı n-alkanlar karasal girdiyi işaret eden büyük numaralılara göre daha baskın olarak bulunmaktadır. Ayrıca Hatıldağ bitümlü şeylleri için tespit edilen kerojen özellikleri de baskın olarak algal kaynağı işaret etmektedir.

Sonuç olarak Hatıldağ bitümlü şeylllerinin anoksik, tuzluluk oranı yüksek ve baskın olarak algal organik madde girdisinin ve çok az oranda da karasal organik madde girdisinin olduğu bir gölde çökeldeği söylenebilir. Hatıldağ bitümlü şeylleri olgunlaşmamış özellikleri nedeni ile petrol türümü gerçekleştirmemiştir. Fakat bu bitümlü şeyllere uygun olgunluğa eriştikleri durumda önemli derecede petrol türetebilecek potansiyel kaynak kayalardır.

### 3.2.8. Gölpaazarı (Bilecik) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri

#### 3.2.8.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Gölpaazarı bitümlü şeyl istifinin ölçülü stratigrafik kesiti çıkarılmış ve bitümlü şeyller bu kesitten örneklendirilmiştir. Bu sahadaki bitümlü şeyllere ait 6 adet örnek üzerinde Piroliz (Rock-Eval)/TOK analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 19'de verilmiştir.

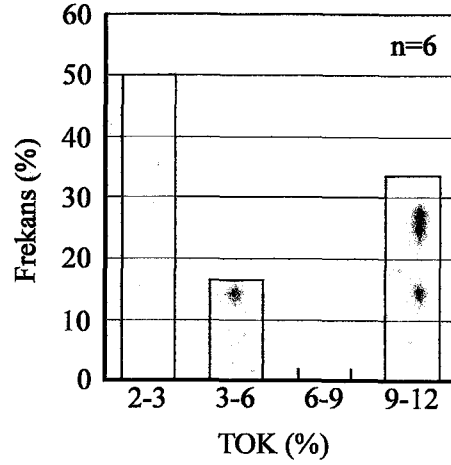
Tablo 19. Gölpaazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneklerine ait Piroliz (Rock-Eval)/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan hesaplanan parametreler

Örnek No	Kalınlık (m)	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHC/g)	S <sub>2</sub> (mgHC/g)	S <sub>3</sub> (mgHC/g)	Kerojen Tipi S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	(PÜ) S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> (mgHC/g)	(Üİ) S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	T <sub>max</sub> (°C)	(HI) S <sub>2</sub> /TOK (mgHC/g)	(OI) S <sub>3</sub> /TOK (mgHC/g)	KK
Gölpaazarı ölçülü stratigrafik kesiti												
BG-8	44.7	3.21	0.63	23.46	1.60	14.66	24.09	0.03	432	730	49	1.21
BG-7	35.6	2.54	0.77	20.36	0.77	26.44	21.13	0.04	428	801	30	0.78
BG-6	31.25	2.06	0.53	14.00	1.38	10.14	14.53	0.04	426	679	66	0.85
BG-4	20	10.16	3.56	92.04	2.82	32.64	95.6	0.04	442	905	27	2.2
BG-2	10.15	10.34	3.25	83.33	3.13	26.62	86.58	0.04	435	805	30	3.13
BG-1	4.55	2.71	1.15	20.79	1.44	14.44	21.94	0.05	420	767	53	0.89
<b>Ortalama</b>		<b>5.17</b>	<b>1.65</b>	<b>42.33</b>	<b>1.86</b>	<b>20.82</b>	<b>43.98</b>	<b>0.04</b>	<b>431</b>	<b>781</b>	<b>43</b>	<b>1.51</b>

##### 3.2.8.1.1. Organik Madde Miktarı

Gölpaazarı (Bilecik) bitümlü şeyllerinin Toplam Organik Karbon miktarı % 2.06-% 10.34 arasında değişmektedir. Ortalama TOK miktarı ise % 5.17 olarak hesaplanmıştır. TOK değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiğinde Gölpaazarı bitümlü şeyllerinin % 2-3 TOK değerleri arasında yoğunlaştığı görülmektedir (Şekil 77).

TOK değerlerinin kalınlığa bağlı değişim grafiğinde 10.15. metreden ve 20. metreden alınan bitümlü şeyl örneklerinin istif içerisinde maksimum TOK değerlerine sahip oldukları, diğerlerinin ise yaklaşık olarak yakın değerler gösterdikleri gözlenmektedir (Şekil 81). Genel olarak bakıldığında tabandan itibaren ikinci ve üçüncü bitümlü şeyl bantlarının organik maddece daha zengin olduğu diğer bitümlü şeyl seviyelerinin daha az organik madde içerdiği gözlenmektedir.



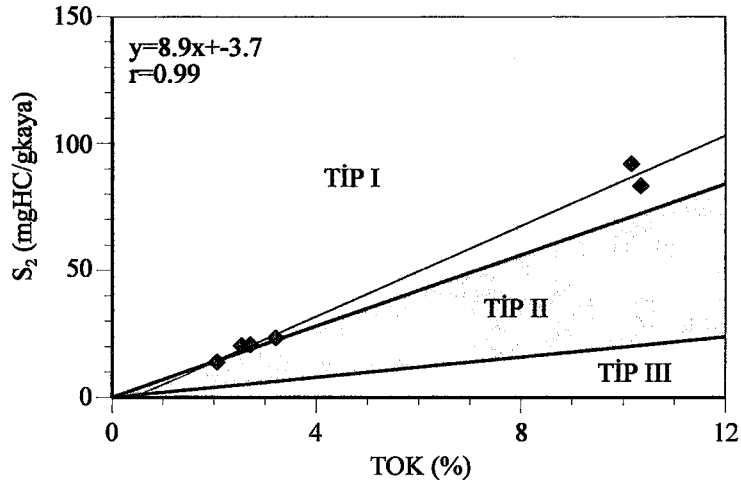
Şekil 77. Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyllere ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılımı (n: Örnek Sayısı).

### 3.2.8.1.2. Organik Madde Tipi

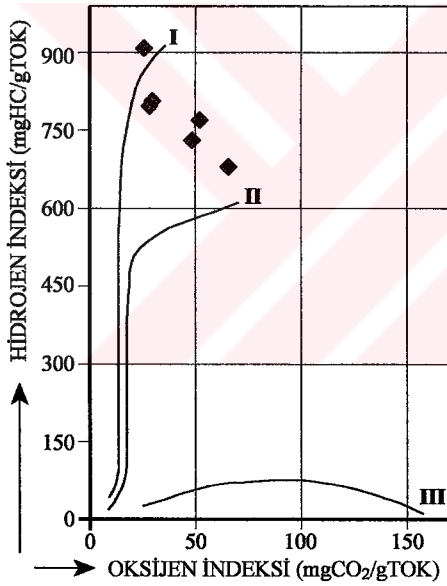
Gölpazarı bitümlü şeyllerin organik madde tipi,  $S_2$ -TOK,  $H\bar{I}$ -O $\bar{I}$  ve  $H\bar{I}$ -T $_{max}$  kerojen sınıflama grafikleri kullanılarak tespit edilmiştir.  $S_2$ -TOK grafiğinde Gölpazarı bitümlü şeyllere ait 1 örneğin Tip I-Tip II kerojen sınırında, 3 örneğin Tip I alanında fakat Tip II sınırına çok yakın bir konumda bulunduğu ve 2 örneğin ise Tip I kerojen alanında yer aldığı gözlenmektedir (Şekil 78). Bu grafikte örneklerin regresyon çizgisinin eğimi 8.9 olarak tespit edilmiştir ve bu eğim dikkate alındığında Gölpazarı bitümlü şeyllerin % 89 piroliz edilebilir hidrokarbon oranına sahip oldukları ifade edilebilir.

Gölpazarı bitümlü şeylleri yüksek Hidrojen İndeksi ve düşük Oksijen İndeksi değerlerine sahiptir. Hidrojen İndeksi değerleri 679-905 mgHC/gTOK arasında değişmektedir. Ortalama  $H\bar{I}$  değeri ise 781 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Oksijen İndeksi değerleri ise 27-66 mgHC/gTOK arasında değişmektedir. Ortalama Oksijen İndeksi değeri ise 43 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Düşük Oksijen İndeksi değerleri ortamın oksidasyondan korunduğunu işaret etmektedir. Gölpazarı bitümlü şeyl örneklerinin tamamının  $H\bar{I}$ -O $\bar{I}$  kerojen sınıflama grafiğinde Tip I kerojen alanında yer aldığı gözlenmektedir (Şekil 79).  $H\bar{I}$ -T $_{max}$  kerojen belirleme grafiğinde de yine bütün bitümlü şeyl örnekleri Tip I kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 80).

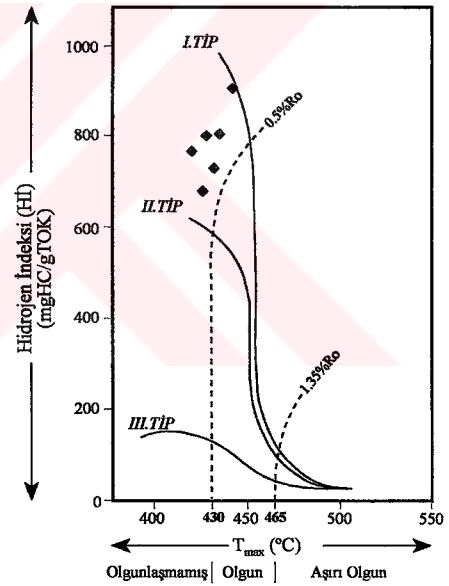
$S_2/S_3$  Kerojen Tipi parametresi 10.4-32.64 arasında değişmektedir ve ortalama  $S_2/S_3$  değeri ise 20.82 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Merrill (1991) sınıflamasına göre petrol türetebilecek özellikteki bir kerojeni işaret etmektedir.



Şekil 78. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama grafiği (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) ve Gölpaazarı bitümlü şeyllerin bu diyagramdaki konumları



Şekil 79. Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde (Espitalie vd., 1977) Gölpaazarı bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı



Şekil 80. Hİ-T<sub>max</sub> kerojen sınıflama grafiğinde (Mukhopadyay vd., 1995) Gölpaazarı bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

### 3.2.8.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Gölpaazarı bitümlü şeylleri 420-442°C arasında değişen T<sub>max</sub> değerlerine sahiptir. Ortalama T<sub>max</sub> değeri ise 431°C olarak hesaplanmıştır. T<sub>max</sub> değerleri dikkate alındığında 2 bitümlü şeyl örneğinin yaklaşık petrol penceresine girişi, 4 örneğin ise olgunlaşmamış

düzeyi yansıttığı görülmektedir. Ortalama  $T_{max}$  değerine göre değerlendirme yapıldığında Gölpazarı bitümlü şeyllerinin genel olarak olgunlaşmamış özeliğe sahip olduğu gözlenmektedir. Gölpazarı bitümlü şeyllerinin Üretim İndeksi değerleri 0.03-0.05 arasında değişmektedir ve ortalama değer ise 0.04 olarak hesaplanmıştır. Üretim İndeksi değerleri dikkate alındığında Gölpazarı bitümlü şeyl örneklerinin yine olgunlaşmamış özelliğe sahip oldukları gözlenmektedir.

$T_{max}$  değerleri ölçülü stratigrafik kesitte kalınlığın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve olgunluğun kalınlığa bağlı değişimi gözlenmiştir (Şekil 81).  $T_{max}$  değerleri kalınlığa bağlı olarak sistematik bir değişim göstermemektedir. Tabanda yer alan bitümlü şeyl örneği en düşük  $T_{max}$  değerine sahiptir ve düzensiz bir dağılım söz konusudur.

#### **3.2.8.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli**

Gölpazarı bitümlü şeyllerinin Poatansiyel Ürün değerleri 14.53-95.6 mgHC/gkaya arasında değişmektedir ve ortalama Potansiyel Ürün değeri ise 43.98 mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Gölpazarı bitümlü şeyllerinin hidrokarbon potansiyellerinin yüksek olduğunu işaret etmektedir. Bu, Gölpazarı bitümlü şeyllerinin uygun olgunluğa eriştiklerinde önemli derecede petrol türetebilecek potansiyel kaynak kayalar olduğunu göstermektedir.

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

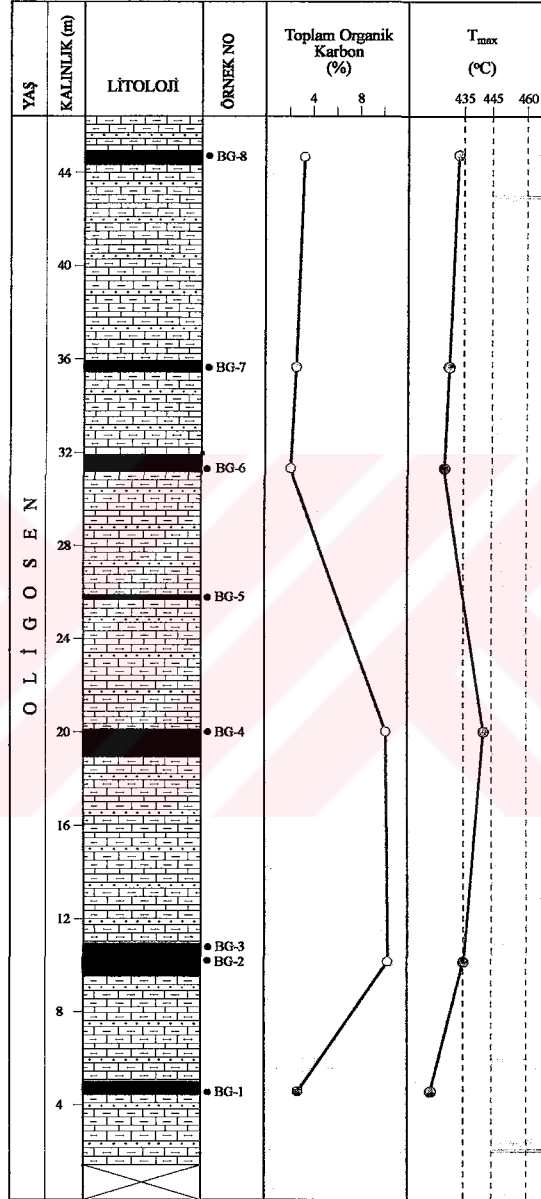
Gölpazarı Ölçülü Stratigrafik Kesitinden Seçilen BG-4 nolu örnekten elde edilen özütün doygun fraksiyonları üzerinde GC ve GC-MS analizlerine gerçekleştirilmiştir.

##### **3.2.8.2.1. Gaz Kromatografi Analizi**

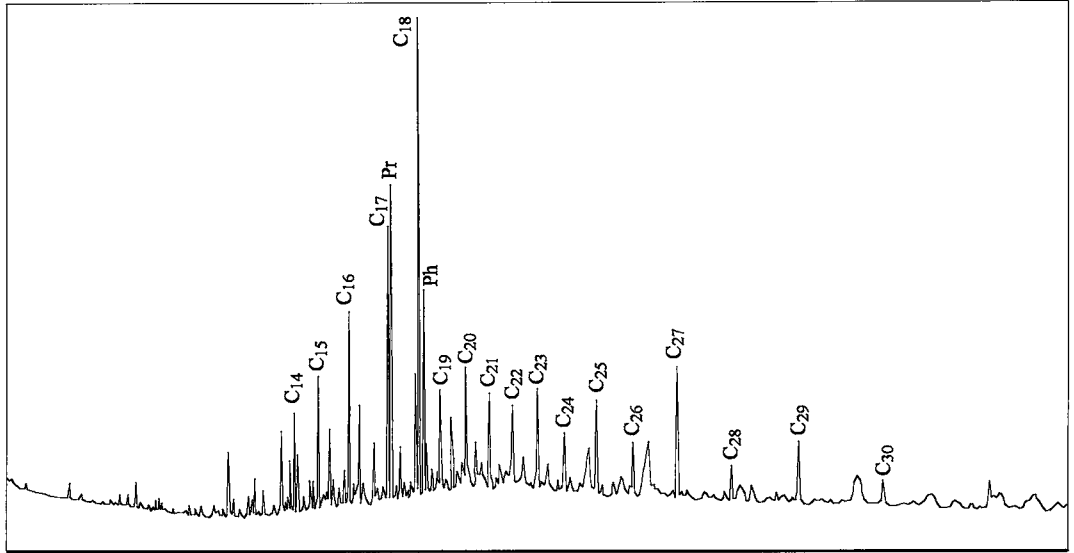
Gaz kromatogramlarında  $C_{14}$ - $C_{30}$  dizisindeki n-alkanlar kaydedilmiştir (Şekil 82). Kromatogramlarındaki baskın bileşenler n-alkanlardır. Gaz kromatogramlarında maksimum pik veren n-alkan  $C_{18}$ 'dir. Genel olarak bakıldığında  $C_{18}$  ve  $C_{27}$ 'nin maksimumlarını oluşturduğu bimodal bir dağılım söz konusudur (Şekil 83). Kısa zincirli n-



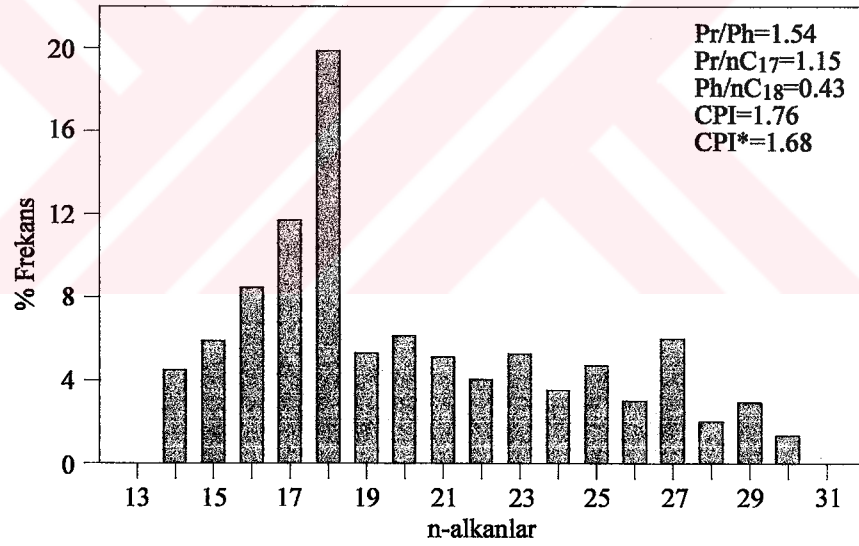
alkanlar, uzun zincirliere göre baskındırlar. Böyle bir dağılım baskın olarak algal kaynağı ve çok az oranda bir karasal kaynağı yansıtmaktadır (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 81. Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl istifine ait ölçülü stratigrafik kesit ve bu kesitte Toplam Organik Karbon (TOK) ve T<sub>max</sub> değerlerinin kalınlığa bağlı değişim grafiği



Şekil 82. Gölpaazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı



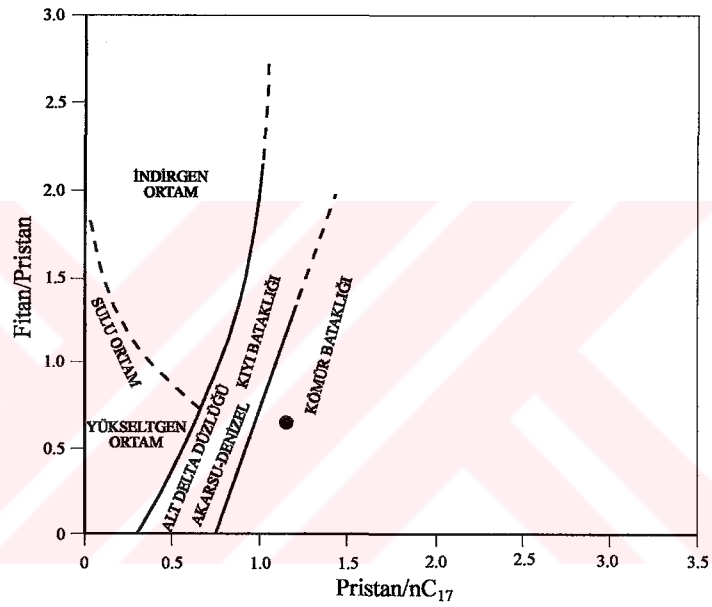
Şekil 83. Gölpaazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramından tespit edilen n-alkanların % dağılım grafiği

Gölpaazarı bitümlü şeyllere ait Pr/Ph oranı 1.54 olarak belirlenmiştir. Bu oran çökleme ortamının suboksik bir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Pr/n-C<sub>17</sub> ve Ph/n-C<sub>17</sub> izopirenoit oranları sırasıyla 1.15 ve 0.43 olarak tespit edilmiştir (Tablo 20). Gölpaazarı bitümlü şeylinden elde edilen bitüm Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> çökelme ortamı sınıflama grafiğine uygulandığında kömür bataklığı işaret ettiği gözlenmektedir (Şekil 84). Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub>

kerojen sınıflama diyagramında ise Gölpezarı bitümlü şeyllere ait özüt karışık kerojen alanında yer almaktadır (Şekil 85).

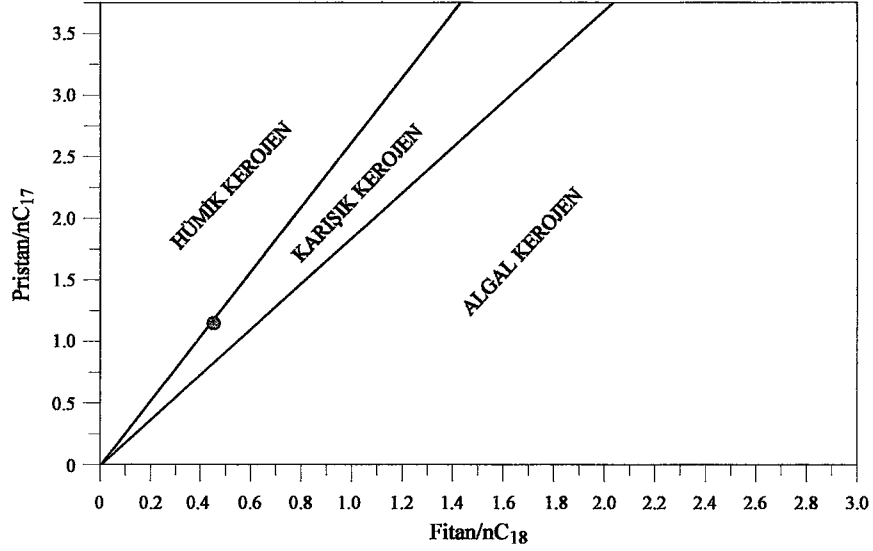
Tablo 20. Gölpezarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün Gaz Kromatografi (GC) analizi sonucunda elde edilen parametreler

Örnek No	Pr/Ph	Pr/n-C <sub>17</sub>	Ph/n-C <sub>18</sub>	CPI(C <sub>24</sub> -C <sub>34</sub> )	CPI*(C <sub>22</sub> -C <sub>30</sub> )
BHD-10	1.54	1.15	0.43	1.76	1.68



Şekil 84. Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> diyagramında (Mehrotra vd., 1987) Gölpezarı bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün çökeltme ortamı tayini

C<sub>24</sub>-C<sub>32</sub> n-alkan aralığında CPI değeri 1.76 ve C<sub>22</sub>-C<sub>30</sub> aralığında ise CPI değeri 1.68 olarak hesaplanmıştır. CPI değerleri hesaplandıkları aralıklarda tek numaralı n-alkanların baskın olduğunu işaret etmektedir. 1'in belirgin olarak üstünde hesaplanan bu CPI değerleri organik maddenin olgunlaşmamış düzeyini işaret etmektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 85. Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında (Chaula vd., 1987) Gölpezarı bitümlü şeyl örneğine ait özütün kerojen tipi tayini

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

Gölpezarı bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özütün doymuş fraksiyonları üzerinde GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. GC-MS analizi sonucunda bitüm örneğine ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramları elde edilmiştir (Şekil 86, 87). Bu kromatogramlarda tespit edilen steran ve triterpan dağılımlarından yararlanılarak organik maddenin ve çökelme ortamının değişik özelliklerini tespit etmede kullanılan biyomarker parametreleri elde edilmiştir (Tablo 21).

#### 3.2.8.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı

Gölpezarı bitümlü şeyl örneğinden elde edilen bitüme ait m/z 217 kromatogramından steran dağılımları tespit edilmiştir. C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> steranların birbirlerine göre bollukları sırasıyla % 37, % 25, % 38 olarak hesaplanmıştır. Bu oranlara göre C<sub>29</sub>>C<sub>27</sub>>C<sub>28</sub> şeklinde bir sıralama söz konusudur. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi C<sub>27</sub> ve C<sub>29</sub> steran oranları birbirine çok yakın C<sub>28</sub> steran ise bunlara göre biraz daha düşüktür (Şekil 88). m/z 217 kütle kromatogramında denizel ortamı karakterize eden C<sub>30</sub> steran (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995; Mann vd., 1988)



Tablo 21. Gölpezari (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özütün m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramı kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

<i>Org.Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri</i>	<i>Olgunluk Parametreleri</i>
C <sub>35</sub> /(C <sub>31</sub> -C <sub>35</sub> ) Homohopan İndeksi	TE
Gamaseran/C <sub>30</sub> Hopan (Gamaseran İndeksi)	0.18
Oleanan/C <sub>30</sub> Hopan (Oleanan İndeksi)	%7
C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> Hopan Oranı	0.24
C <sub>35</sub> /C <sub>34</sub> Homohopan Oranı	TE
C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> , C <sub>29</sub> Steran Bollukları	% 37, % 25, % 38
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	% 80, % 16, % 4
Diasteran/Steran Oranı	4.3
Steran/Hopan Oranı	1.91
C <sub>23</sub> tri.ter./ (C <sub>23</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan)	TE
C <sub>29</sub> tri.ter./ (C <sub>29</sub> tri.ter.+C <sub>30</sub> hopan)	TE
(C <sub>19</sub> +C <sub>20</sub> )/C <sub>23</sub> trisiklik terpan	TE
C <sub>25</sub> /C <sub>26</sub> trisiklik terpan	TE

**C<sub>35</sub>/(C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>) Homohopan İndeksi:** C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-22S+22R=  
(35+36) / (25+26+29+30+31+32+33+34+35+36) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub> Homohopan Oranı:** C<sub>34</sub>-C<sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-22S+22R= (35+36)/(33+34) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**Diasteran/Steran Oranı:** C<sub>27</sub> 13 $\beta$ (H), 17 $\alpha$ (H)- (20S+20R) diasteran

C<sub>27</sub> 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)- (20S+20R) steran=[(1+2)/(8+11)]x100 piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**Steran/Hopan Oranı:** C<sub>27</sub>-C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-steran (20S+20R); C<sub>29</sub>-C<sub>30</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) hopan, C<sub>31</sub>-C<sub>33</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)- (22S+22R) homohopan= (8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)(m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)(m/z191) piklerinin yüksekliği

**20S(20S+20R) Steran Oranı:** C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)= 18/(18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  Steran Oranı:** C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H), 14 $\alpha$ (H), 17 $\alpha$ (H)-(20S+20R); C<sub>29</sub> 5 $\alpha$ (H), 14 $\beta$ (H), 17 $\beta$ (H)-(20S+20R)= (19+20)/(19+20+18+21) piklerinin yüksekliği (m/z 217)

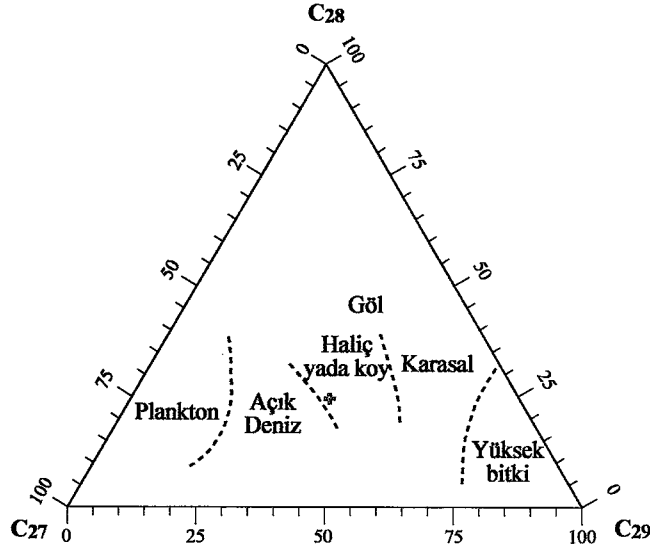
**22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi:** C<sub>31</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)=25/(25+26) piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**Moretan/Hopan Oranı:** C<sub>30</sub> moretan ve hopan = 24/23 piklerinin yüksekliği (m/z 191)

TE: Tayin Edilemedi

kaydedilmemiştir. m/z 217 kütle kromatogramlarından yararlanılarak normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steranların birbirlerine göre bollukları sırasıyla % 80, % 16, % 4 olarak tespit edilmiştir. Diasteran/steran oranı 4.3 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca m/z 217 kütle kromatogramlarında tuzlu ortamı işaret eden pregnanlar (Peters ve Moldowan, 1993) önemli oranda kaydedilmiştir.

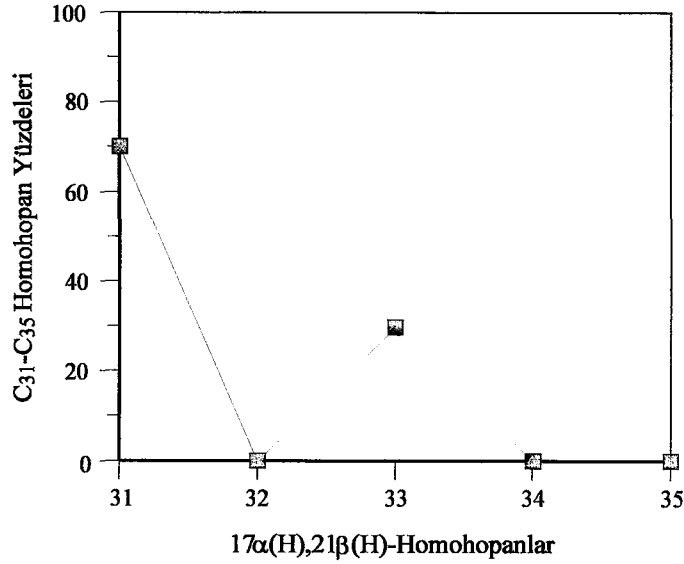




Şekil 88. Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğinden (BG-4) elde edilen özüte ait doymun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  steranların  $[5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)-20S+20R; 5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)-20S+20R]$  bolluklarını ve çökme ortamını gösteren üçgen diyagram (Huang ve Meinschein, 1979).

m/z 191 kütle kromatogramında karbonatlılığı ifade eden  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranı 0.24 olarak hesaplanmıştır. 1'den düşük olan böyle bir oran kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993). Homohopan dağılımlarına bakıldığında sadece  $C_{31}$  ve  $C_{33}$  homohopanların kaydedildiği  $C_{32}$ ,  $C_{34}$ ,  $C_{35}$  homohopanların bulunmadığı gözlenmektedir.  $C_{31}$  homohopan oranı oldukça yüksektir (Şekil 89). Gölpazarı bitümlü şeyllere ait bitümün m/z 191 kütle kromatogramında  $C_{35}$  homohopan kaydedilmediği için  $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$  oranı ve  $C_{35}$ ,  $C_{34}$  homohopanlar kaydedilmediği için  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranı tespit edilememiştir.

m/z 191 kütle kromatogramında önemli oranda gamaseran ve çok az oranda da olaenan kaydedilmiştir. Gamaseran İndeksi 0.18 olarak hesaplanmıştır. Oleanan İndeksi ise % 7 olarak tespit edilmiştir. Bu değer, Oleanan İndeksi dikkate alınarak yapılan karasal girdi sınıflamasına (Hunt, 1995) tabi tutulduğunda çok önemsiz bir karasal organik madde girdisinin söz konusu olduğu sonucunu vermektedir. Ayrıca oleananın varlığı Gölpazarı bitümlü şeyllerinin Kretase ya da daha genç bir dönemde çöktüğünü işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Gölpazarı bitümlü şeylleri için steran/hopan oranı 1.91 olarak hesaplanmıştır. Böyle bir oran algal organik maddeyi işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1985).



Şekil 89. Gölpaazarı (Bilecik) bitümlü şeyl örneğine ait özütün doygun fraksiyonlarının m/z 191 kütle kromatogramlarından tespit edilen C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-22S+22R homohopanların % dağılım grafiği

#### 3.2.8.2.2. Organik Madde Olgunluğu

GC-MS analizi sonucunda elde edilen m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramlarından organik maddenin olgunluğunu yorumlamada yardımcı olan parametreler hesaplanmıştır.

20S/(20S+20R) ve ββ/(ββ+αα) steran oranları sırasıyla 0.04 ve 0.16 olarak tespit edilmiştir. 22S/(22S+22R) Homohopane İndeksi 0.51 olarak hesaplanmıştır. Oldukça düşük olduğu gözlenen bu oranlar, organik maddenin olgunlaşmamış düzeyini yansıtmaktadır (Peters ve Moldovan, 1993). Ts/(Ts+Tm) oranı 0.17 olarak tespit edilmiştir. Moretan/hopane oranı ise 0.32 olarak hesaplanmıştır ve bu oran da olgunlaşmamış düzeyi doğrulamaktadır.

#### 3.2.8.3. İrdeleme

Gölpaazarı (Bilecik) sahasında yer alan bitümlü şeyller ortalama % 5.17'lik bir Toplam Organik Karbon (TOK) ve 43.98 mgHC/gkaya'lık bir Potansiyel Ürün değerine sahiptir. Piroliz/TOK analiz sonuçlarına göre Tip I kerojen, Gaz kromatografi sonuçlarına göre de karışık kerojen özelliği tespit edilmiştir.

Gölpazarı ölçütlü stratigrafik kesitinden seçilen BG-4 nolu örnek üzerinde Piroliz/TOK analizlerine ilaveten Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri de uygulanmıştır. Piroliz analizinde bu örneğe ait  $T_{max}$  değeri 442°C olarak ölçülmüştür ve bu değere göre yaklaşık petrol penceresine giriş olgunluğundan bahsetmek mümkündür (Peters ve Moldowan, 1993). Fakat baskın olarak Tip I kerojenin varlığı dikkate alındığında bu örneğin olgunlaşmamış özellik taşıdığı sonucuna varılabilir. Çünkü Tip I kerojen içeren organik maddeler için petrol penceresine giriş yaklaşık % 0.7'lik bir  $R_o$  ( $T_{max}= 445^{\circ}C$ ) değerinde gerçekleşmektedir (Tissot ve Welte, 1984).  $20S/(20S+20R)$ ,  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran oranları,  $22S/(22S+22R)$  homohopan oranı ve moretan/hopan oranları da organik maddenin olgunlaşmamış özelliğini desteklemektedir. Bu örneğe ait gaz kromatogramında 1'den belirgin olarak yüksek olan CPI değerleri de yine olgunlaşmamış özelliği yansıtmaktadır (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993). Bu bitümlü şeyllere ait 6 örneğin ortalama  $T_{max}$  değerleri 431°C olarak belirlenmiştir ve bu değer genel olarak Gölpazarı bitümlü şeyllerinin olgunlaşmamış özellikte olduğunu işaret etmektedir.

Gölpazarı bitümlü şeyllerinin sahip olduğu yüksek TOK, Potansiyel Ürün,  $S_2/S_3$  değerleri ve sahip oldukları kerojen tipi özelliği bu bitümlü şeyllerin ideal bir petrol kaynak kaysı olabileceğini işaret etmektedir. Ancak  $T_{max}$  değerlerine dayanılarak tespit edilen olgunlaşmamış özellik bu bitümlü şeyllerin her hangi bir petrol türümü gerçekleştirmediğini yani potansiyel bir kaynak kaya olduğunu ortaya koymaktadır.

Yanılmaz vd (1980), Gölpazarı bitümlü şeyllerinin gölsel bir ortamda çökeldiğini ileri sürmüşlerdir.  $m/z$  217 kütle kromatogramında  $C_{30}$  steran kaydedilmemiştir ve denizel ortamın belirteci olan  $C_{30}$  steranın yokluğu genellikle denizel olmayan ortamlara karşılık gelmekte (Peters ve Moldowan, 1993) ve çökeltme ortamının göl olduğu yorumu ile uyumluluk göstermektedir. Fitan/pristan-pristan/ $nC_{17}$  çökeltme ortamı belirleme diyagramında Gölpazarı bitümlü şeyl örneği kömür bataklığı alanında yer almaktadır.  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında haliç/koy alanını işaret etmektedir.

Gölpazarı bitümlü şeylleri için Pr/Ph oranı 1.54 olarak tespit edilmiştir. Böyle bir oran suboksik çökeltme ortamını işaret etmektedir.  $m/z$  191 kütle kromatogramında  $C_{34}$  ve  $C_{35}$  homohopanların yokluğu ve düşük karbon numaralı homohopanların baskın olması çökeltme ortamının suboksik olduğu yorumunu desteklemektedir (Hunt, 1995).  $m/z$  191 kütle kromatogramında orta bollukta gamaseran kaydedilmiştir (Gamaseran İndisi=0.18).

Gamaseranın varlığı çökeltme ortamının tuzlu olduğunu işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Ortam tuzluluğunu yansıtan diğer bir parametre olan pregnanlar (Peters ve Moldowan, 1993) da m/z 217 kütle kromatogramında önemli miktarda kaydedilmiştir.

m/z 191 kütle kromatogramında az oranda oleanan kaydedilmiştir. 7 olarak hesaplanan Oleanan İndeksi Hunt'ın (1995) sınıflamasına göre Gölpazarı bitümlü şeyllerinin çok az (önemsiz) oranda bir karasal organik madde içerdiğini işaret etmektedir. C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> steran bollukları birbirine oldukça yakın ve çok az bir farkla C<sub>29</sub> steran daha baskındır. C<sub>29</sub> steran genellikle karasal organik maddeden kaynaklanmaktadır (Huang ve Meinschein, 1979; Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985; Robinson, 1987; Czochaska vd., 1988; Abrams vd., 1999) fakat farklı kaynakları da olabilmektedir (Volkman, 1986, 1988). Gaz kromatogramında bakıldığında algal organik maddeyi temsil eden düşük numaralı n-alkanların, karasal organik madde girdisini gösteren yüksek numaralı n-alkanlara göre daha baskın olarak bulunduğu gözlenmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985). Ayrıca bu bitümlü şeyllerin piroliz analizi sonucunda belirlenen Tip I kerojen özelliği de algal organik maddeyi işaret etmektedir. Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında belirlenen karışık kerojen özelliği önemli derecede bir karasal katkıyı işaret etmektedir. Fakat genel olarak parametreler bir arada değerlendirildiğinde Gölpazarı bitümlü şeyllerinin baskın olarak algal, az oranda da karasal organik madde içerdiği söylenebilmektedir.

Sonuç olarak, Gölpazarı bitümlü şeyllerinin suboksik, tuzlu ve çoğunlukla algal organik maddenin daha az oranda karasal organik maddenin bulunduğu gölssel bir ortamda çökeldiği ve olgunlaşmamış özelliğinden dolayı petrol türetmediği söylenebilir. Ancak Gölpazarı bitümlü şeyllerinin yeterli olgunluğa erişmeleri durumunda önemli oranda petrol türümü gerçekleştirilecek potansiyel kaynak kayalar olduğu sonucuna varılabilir.

### **3.2.9. Bahçecik (İzmit) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Özellikleri**

#### **3.2.9.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri**

Bahçecik sahasında bitümlü şeyl içeren istifin tamamı, arazi örtülü olduğu için tespit edilememiştir. İstifin yol yarmasında gözlenen bölümünün ölçülü stratigrafik kesiti çıkarılmış ve örneklendirilmiştir. Seçilen 6 adet bitümlü şeyl örneği üzerinde Piroliz

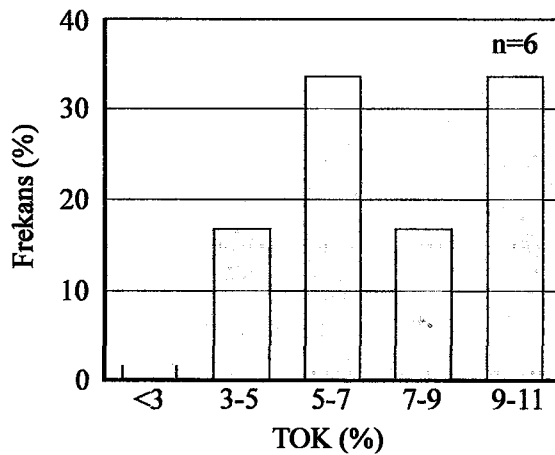
(Rock-Eval)/TOK analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonuçları ve elde edilen parametreler Tablo 22'de verilmiştir.

Tablo 22. Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve bu sonuçlardan hesaplanan parametreler

Örnek No	Kalınlık (m)	TOK (%C)	S <sub>1</sub> (mgHC/g)	S <sub>2</sub> (mgHC/g)	S <sub>3</sub> (mgHC/g)	Kerojen Tipi S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	(PÜ) S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> (mgHC/g)	(Üİ) S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> +S <sub>2</sub> )	T <sub>max</sub> (°C)	(HI) S <sub>2</sub> /TOK (mgHC/g)	(OI) S <sub>3</sub> /TOK (mgHC/g)	KK
Bahçecik ölçülü stratigrafik kesiti												
İB-12	33.5	6.26	1.73	46.82	1.20	39.02	48.55	0.04	440	747	19	2.22
İB-8	21.7	7.24	2.49	58.50	0.85	68.82	60.99	0.04	443	808	11	2.16
İB-7	19.1	9.19	2.37	66.94	1.75	38.25	69.31	0.03	436	728	19	3.42
İB-5	9.9	9.20	2.51	76.35	1.13	67.57	78.86	0.03	442	829	12	2.63
İB-2	4.6	6.27	1.50	57.31	0.78	73.47	58.81	0.03	448	914	12	1.37
İB-1	3.4	4.72	0.71	40.00	0.86	46.51	40.71	0.02	444	847	18	1.33
<b>Ortalama</b>		<b>7.15</b>	<b>1.89</b>	<b>57.65</b>	<b>1.10</b>	<b>55.61</b>	<b>59.54</b>	<b>0.03</b>	<b>442</b>	<b>812</b>	<b>15</b>	<b>2.19</b>

### 3.2.9.1.1. Organik Madde Miktarı

Bahçecik bitümlü şeyllerinin Toplam Organik Karbon (TOK) değerleri % 4.72-9.20 arasında değişmektedir. Ortalama TOK değeri ise % 7.15 olarak tespit edilmiştir. TOK değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiğinde Bahçecik bitümlü şeyllerinin, % 5-7 ve % 9-11 TOK aralıklarında yoğunlaştıkları gözlenmektedir (Şekil 90).

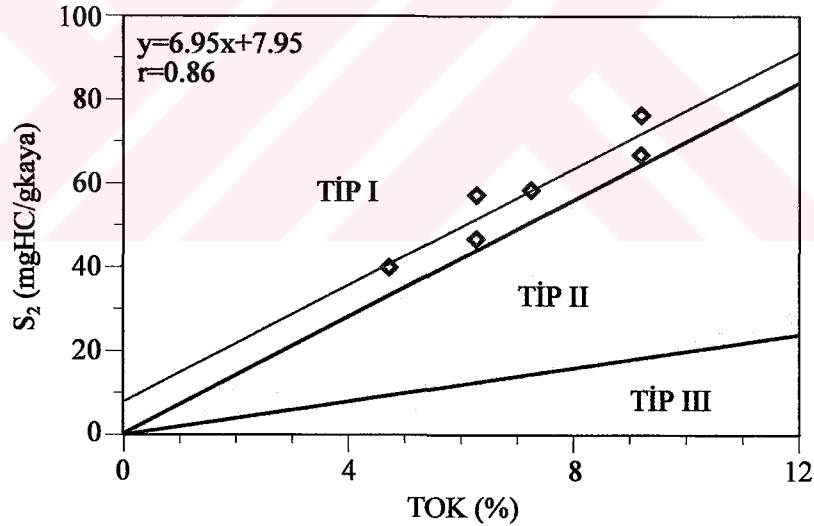


Şekil 90. Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği

TOK değerleri ölçümlü stratigrafik kesitte kalınlığın bir fonksiyonu olarak çizilmiş ve değişimi gözlenmiştir (Şekil 94). Grafikte de görüldüğü gibi TOK değerleri tabanda daha düşük olup yukarıya doğru bir artış gözlenmektedir. TOK değeri istifin tavanına doğru tekrar azalmaktadır.

### 3.2.9.1.2. Organik Madde Tipi

Bahçecik bitümlü şeyllerin organik madde tiplerinin belirlenmesi amacıyla  $S_2$ -TOK,  $H_I$ - $O_I$  ve  $H_I$ - $T_{max}$  kerojen sınıflama grafikleri kullanılmıştır (Şekil 91).  $S_2$ -TOK grafiğinde bütün bitümlü şeyl örnekleri Tip I kerojen alanında yer almaktadır. Bu grafikte bitümlü şeyllere ait regresyon çizgisinin eğimi 6.95 olarak tespit edilmiştir ve bu, Bahçecik bitümlü şeyllerin % 69.5 piroliz edilebilir hidrokarbon oranına sahip olduklarını işaret etmektedir.

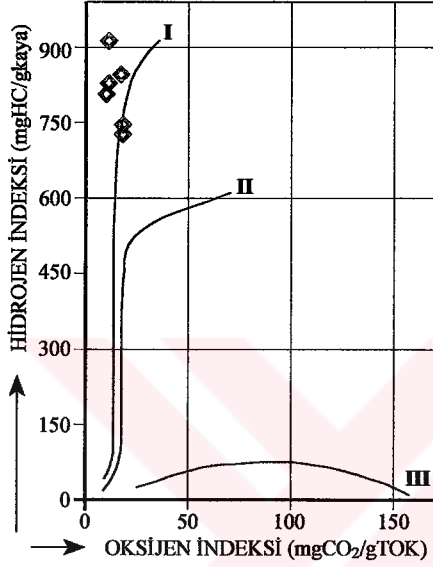


Şekil 91.  $S_2$ -TOK kerojen sınıflama grafiğinde (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

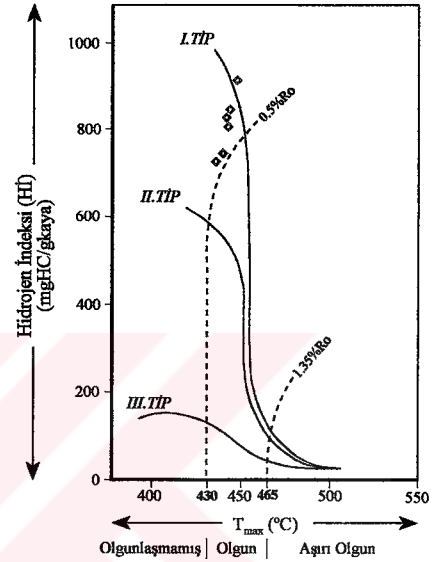
Bahçecik bitümlü şeylleri oldukça yüksek Hidrojen İndeksi ve çok düşük Oksijen İndeksi değerlerine sahiptir. Hidrojen İndeksi değerleri 728-914 mgHC/gTOK arasında değişmektedir ve ortalama Hidrojen İndeksi değeri ise 812 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Oksijen İndeksi değerleri ise 11-19 mgHC/gTOK arasında değişmektedir ve ortalama değer 15 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Bu derece düşük Oksijen İndeksi



değerleri ortamın oksidasyondan korunduğunu işaret etmektedir. Böylesine yüksek Hidrojen İndeksi ve düşük Oksijen İndeksi değerleri Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğine uygulandığında bütün bitümlü şeyl örneklerinin Tip I kerojen alanında yer aldığı gözlenmektedir (Şekil 92). Aynı şekilde Hİ- $T_{max}$  kerojen sınıflama grafiğinde de bütün bitümlü şeyl örnekleri Tip I kerojeni işaret etmektedir (Şekil 93).



Şekil 92. Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde (Espitalie vd., 1977) Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı



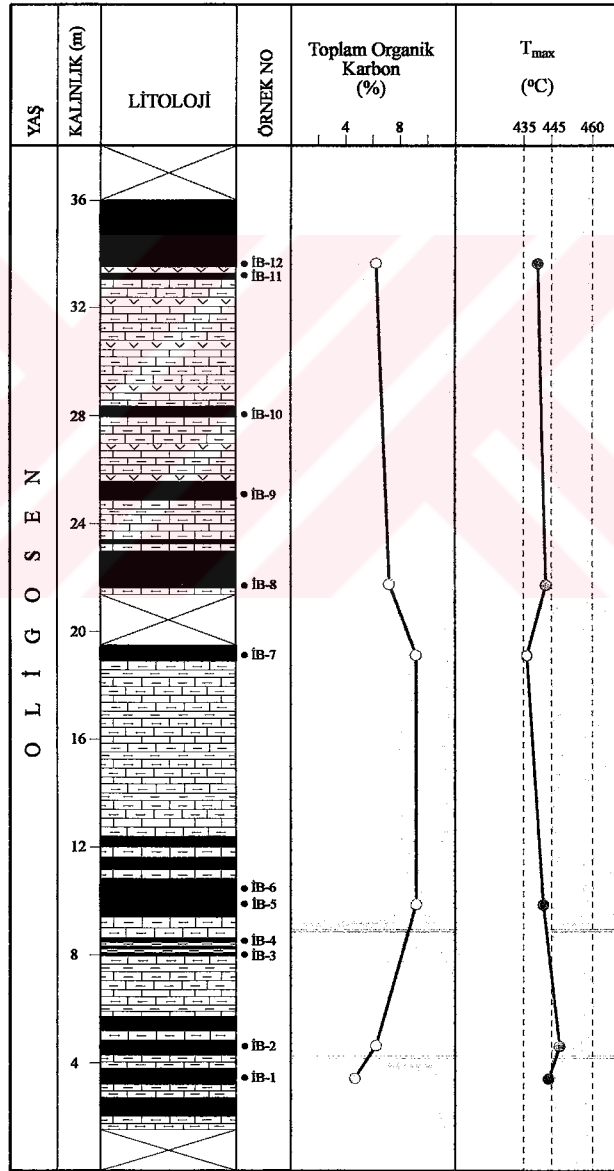
Şekil 93. Hİ- $T_{max}$  kerojen sınıflama grafiğinde (Mukhopadhyay vd., 1995) Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

### 3.2.9.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Bahçecik bitümlü şeyllere ait  $T_{max}$  değerleri 436-448°C arasında değişmektedir.  $T_{max}$  değerlerine göre olgunluk sınıflaması dikkate alındığında 5 bitümlü şeyl örneğinin petrol penceresine giriş ve 1 örneğin ise petrol penceresine denk gelen bir olgunluğa sahip olduğu gözlenmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Ortalama  $T_{max}$  değeri ise 442°C olarak hesaplanmıştır. Ortalama  $T_{max}$  değerine göre Bahçecik bitümlü şeyllerin genel olarak petrol penceresine giriş olgunluğuna sahip oldukları söylenebilir. Fakat bu bitümlü şeyllerin Tip I kerojen içerdikleri hesaba katıldığında henüz petrol türümü gerçekleştiremedikleri, bir başka deyişle olgunlaşmamış oldukları sonucuna varılabilir. Bahçecik bitümlü şeyllerin Üretim İndeksi değerleri 0.02-0.04 arasında değişmektedir ve

ortalama değer ise 0.03 olarak hesaplanmıştır. Üretim indeksi değerlerine göre olgunluk sınıflaması dikkate alındığında bütün bitümlü şeyl örneklerinin olgunlaşmamış özellik taşıdığı ortaya çıkmaktadır.

$T_{max}$  değerleri ölçümlü stratigrafik kesitte derinliğin fonksiyonu olarak çizilmiş ve olgunluğun kalınlığa göre değişimi gözlenmiştir (şekil 94).  $T_{max}$  değerleri derinliğe bağlı olarak düzenli bir değişime sahip olmayıp, gelişi güzel bir dağılım göstermektedir. Bu muhtemelen sedimantasyona eşlik eden volkanizmadan kaynaklanmaktadır.



şekil 94. Bahçecik ölçümlü stratigrafik kesiti ve TOK ile  $T_{max}$  değerlerinin derinliğe göre değişim grafikleri

#### 3.2.9.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli

Bahçecik bitümlü şeyllerinin Potansiyel Ürün değerleri 40.71-78.86 mgHC/gkaya arasında değişmektedir. Ortalama Potansiyel Ürün değeri ise 59.54 mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır. Bu Potansiyel Ürün değerleri Bahçecik bitümlü şeyllerinin önemli bir hidrokarbon potansiyeline sahip olduğunu işaret etmektedir.

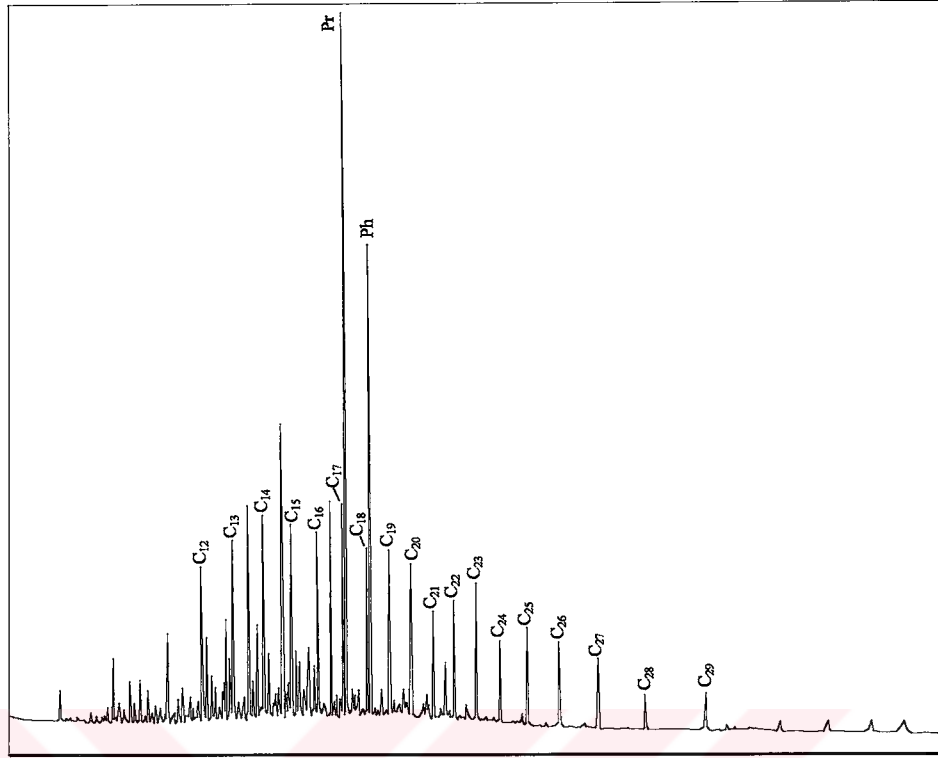
#### 3.2.9.2. Özüt (Bitüm) Analizleri

Bahçecik bitümlü şeyllere ait 1 örnek üzerinde özütleme analizi gerçekleştirilmiştir. Ölçülü stratigrafik kesitten alınan İB-8 nolu örnekten elde edilen özütün doygun fraksiyonları üzerinde GC ve GC-MS analizleri uygulanmıştır.

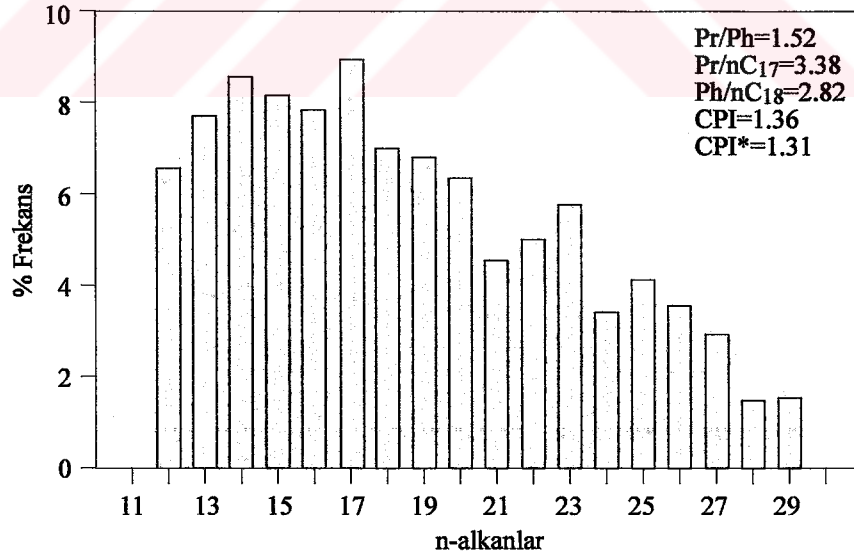
##### 3.2.9.2.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Bahçecik bitümlü şeyllere ait gaz kromatogramında baskın bileşen n-alkanlardır. n-alkanlar kromatogramda C<sub>14</sub>-C<sub>30</sub> aralığında kaydedilmiştir (Şekil 95). Çok belirgin bir bimodal dağılım olmasa da C<sub>17</sub> ve C<sub>23</sub> n-alkan bileşenlerinin maksimumlarını oluşturduğu bir bimodal dağılımdan söz etmek mümkündür (Şekil 96). Kromatograma bakıldığında kısa zincirli n-alkanların baskın olduğu bir dağılım gözlenmektedir. Böyle bir dağılım çoğunlukla algal kaynağı, az oranda da karasal kaynağı işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).

Gaz kromatogramlarından değişik parametreler hesaplanmış ve bunlar Tablo 23'de verilmiştir. Bahçecik bitümlü şeyllerinin Pr/Ph oranı 1.52 olarak hesaplanmıştır. Pr/n-C<sub>17</sub> ve Ph/n-C<sub>18</sub> izopirenoit oranları sırasıyla 3.38 ve 2.82 olarak hesaplanmıştır. Bahçecik bitümlü şeylinden elde edilen bitüm Ph/Pr-nC<sub>17</sub> çökelme ortamı sınıflama diyagramında kömür bataklığı alanında yer almaktadır (Şekil 97). Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> kerojen sınıflama grafiğinde ise algal kerojen özelliği tespit edilmiştir (Şekil 98).



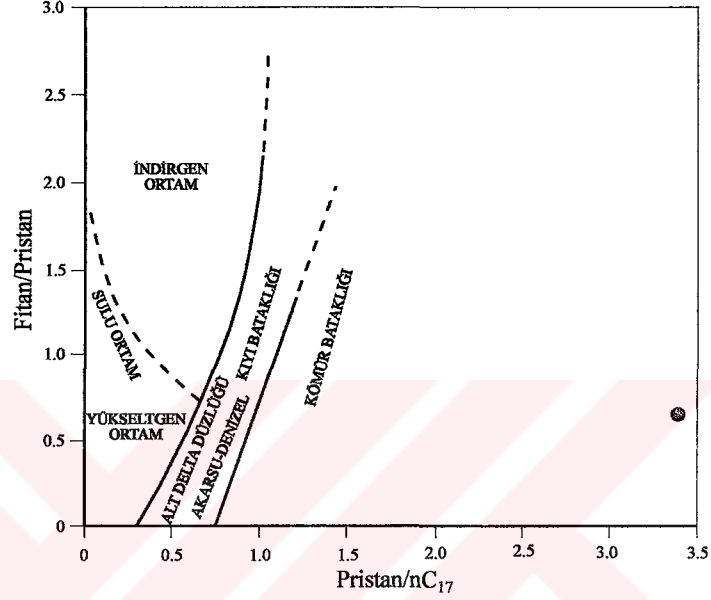
Şekil 95. Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramı



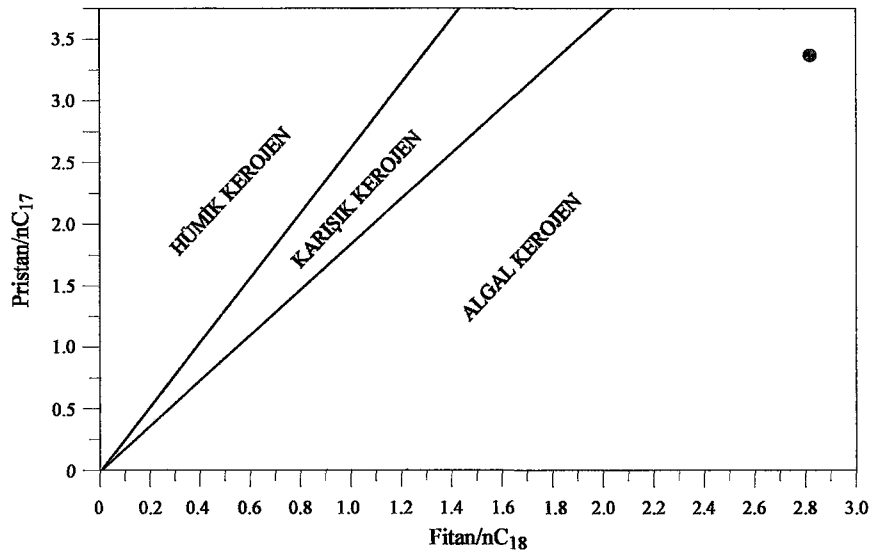
Şekil 96. Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait gaz kromatogramından tespit edilen n-alkanların yüzde dağılım grafiği

Tablo 23. Bahçecik bitümlü şeyl örneğine (İB-8) ait gaz kromatogramından hesaplanan parametreler

Örnek No	Pr/Ph	Pr/n-C <sub>17</sub>	Ph/n-C <sub>18</sub>	CPI(C <sub>24</sub> -C <sub>34</sub> )	CPI*(C <sub>27</sub> -C <sub>30</sub> )
İB-8	1.52	3.38	2.82	1.36	1.31



Şekil 97. Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> diyagramında (Mehrotra vd., 1987) Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden elde edilen özütün çökeltme ortamı tayini

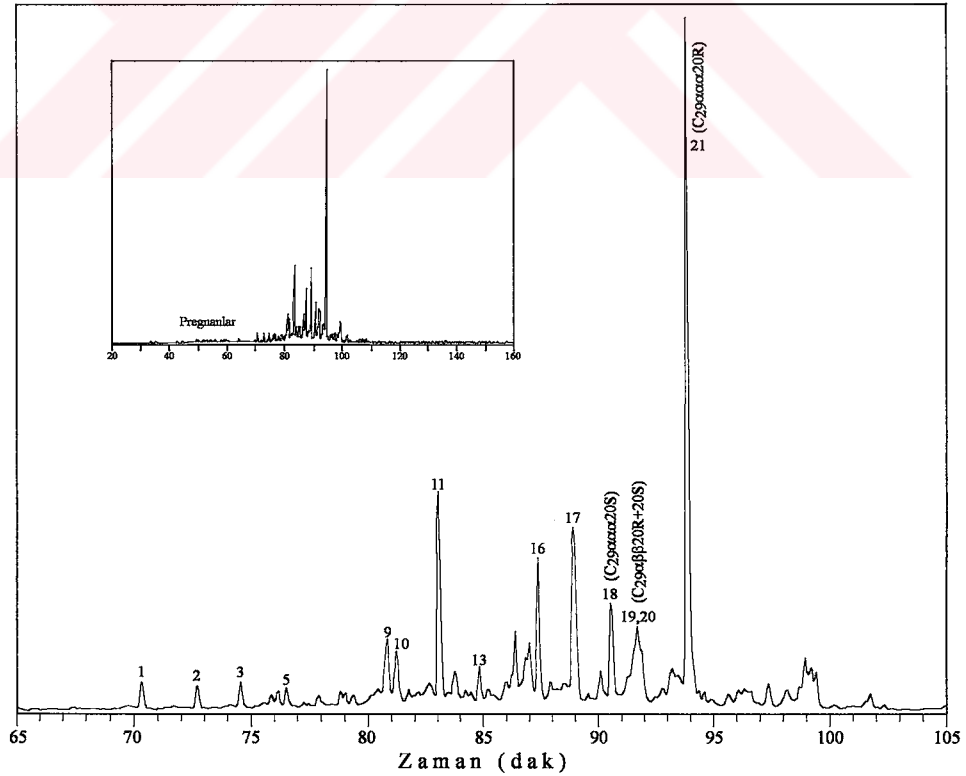


Şekil 98. Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında (Chaula vd., 1987) Bahçecik bitümlü şeyl örneğine (İB-8) ait özütün kerojen tipi tayini

CPI indeksi ise  $C_{24}$ - $C_{34}$  n-alkan aralığında 1.36 ve  $C_{22}$ - $C_{30}$  aralığında ise 1.31 olarak hesaplanmıştır. Bu CPI değerleri hesaplandıkları aralıkta tek numaralı n-alkanların baskın olduğunu işaret etmektedir. Ayrıca 1'den büyük olan bu CPI değerleri bitümlü şeyl örneğinin düşük olgunluğa sahip olduğunu işaret etmektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).

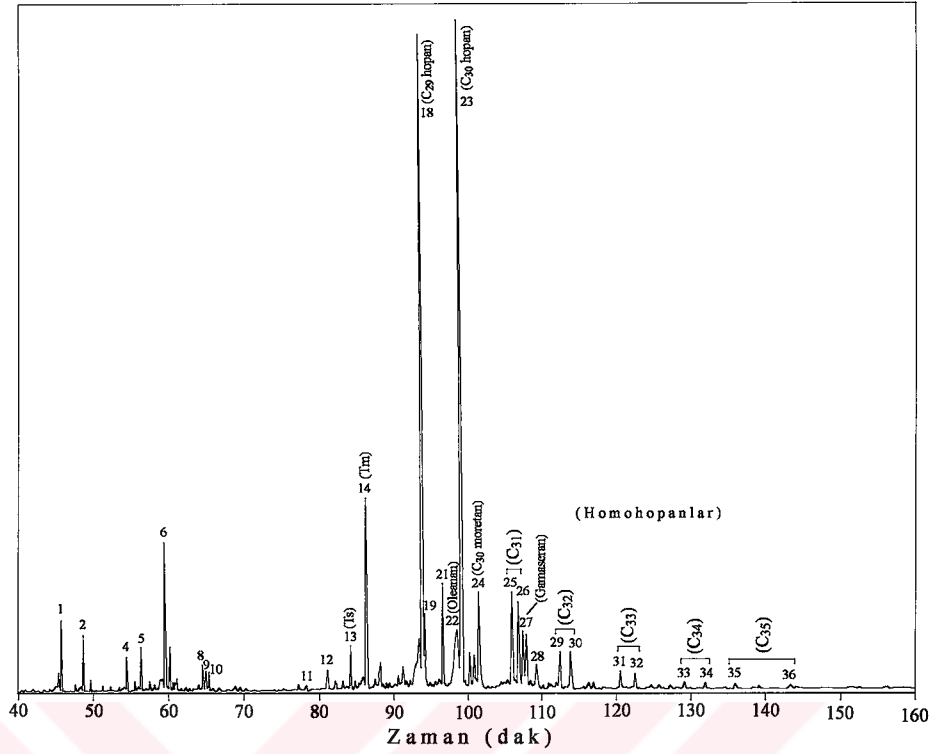
### 3.2.9.2.2. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi

Bahçecik bitümlü şeyl örneğine ait bitümün doymun fraksiyonları üzerinde Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizi gerçekleştirilmiştir ve bu analiz sonucunda bitüm örneğine ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramları elde edilmiştir (Şekil 99,100). Bu kütle kromatogramlarındaki steran ve triterpan dağılımlarından ve bu dağılımlardan hesaplanan parametrelerden yararlanarak organik maddenin ve çökeltme ortamının çeşitli özellikleri yorumlanmıştır (Tablo 24).



Şekil 99. Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doymun fraksiyonlarına ait m/z 217 kütle kromatogramı





Şekil 100. Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramı

### 3.2.9.2.2.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı

m/z 217 kütle kromatogramında kaydedilen steran dağılımlarından yararlanarak  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steranların birbirlerine oranları sırasıyla % 20.11, % 21.49, % 58.4 olarak hesaplanmıştır (Şekil 101). Bu sonuçlara göre  $C_{29} > C_{28} > C_{27}$  şeklinde bir sıralama söz konusudur. Genellikle karasal organik maddeden kaynaklandığı ileri sürülen  $C_{29}$  steran (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987; Czochanska vd., 1988; Abrams vd., 1999),  $C_{27}$  ve  $C_{28}$  sterana göre oldukça bol miktarda bulunmaktadır.  $C_{27}$  ve  $C_{28}$  steranlar birbirlerine yakın değerler göstermektedir. Bahçecik bitümlü şeyline ait özütün m/z 217 kütle kromatografisinde denizel ortamı işaret eden  $C_{30}$  steran (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998) kaydedilmemiştir.  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında Bahçecik bitümlü şeyl örneği karasal alanda bulunmaktadır (Şekil 101). m/z 217 kütle kromatogramından normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steranların birbirlerine göre bollukları sırasıyla % 71, % 21 ve % 8 olarak hesaplanmıştır. Diasteran/steran oranı ise 25 olarak tespit edilmiştir. Bahçecik bitümlü şeyllere ait m/z 217 kütle

kromatogramında tuzluluğu işaret eden pregnanlar (Peters ve Moldowan, 1993) iz miktarlarda kaydedilmiştir.

Tablo 24. Bahçecik bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramı kullanılarak hesaplanan biyomarker parametreleri

<i>Org.Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri</i>	<i>Org. Fas. ve Çök. Ort. Parametreleri</i>	<i>Olgunluk Parametreleri</i>	<i>Olgunluk Parametreleri</i>
$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ Homohopan İndeksi	% 2.7		
Gamaseran/ $C_{30}$ Hopan (Gamaseran İndeksi)	0.08	20S(20S+20R) Steran Oranı ( $C_{29}$ )	0.12
Oleanan/ $C_{30}$ Hopan (Oleanan İndeksi)	% 8	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı ( $C_{29}$ )	0.08
$C_{29}/C_{30}$ Hopan Oranı	0.98	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi ( $C_{31}$ )	0.53
$C_{35}/C_{34}$ Homohopan Oranı	0.59	Ts/(Ts+Tm)	0.19
$C_{27}, C_{28}, C_{29}$ Steran Bollukları	% 20.11, % 21.49, % 58.44	Moretan/Hopan Oranı	0.14
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	%71, %21, %8		
Diasteran/Steran	25		
Steran/Hopan	0.89		
$C_{23}$ tri.ter./( $C_{23}$ tri.ter.+ $C_{30}$ hopan)	0.06		
$C_{29}$ tri.ter./( $C_{29}$ tri.ter.+ $C_{30}$ hopan)	0.03		
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ trisiklik terpan	2.84		
$C_{25}/C_{26}$ trisiklik terpan	TE		

**$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$  Homohopan İndeksi:**  $C_{31}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R=$

$(35+36) / (25+26+29+30+31+32+33+34+35+36)$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**$C_{35}/C_{34}$  Homohopan Oranı:**  $C_{34}-C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)-22S+22R= (35+36)/(33+34)$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**Diasteran/Steran Oranı:**  $C_{27} 13\beta(H), 17\alpha(H)- (20S+20R)$  diasteran

$C_{27} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)- (20S+20R)$  steran= $[(1+2)/(8+11)] \times 100$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**Steran/Hopan Oranı:**  $C_{27}-C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)-steran (20S+20R); C_{29}-C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)$  hopan,  $C_{31}-C_{33} 17\alpha(H), 21\beta(H)- (22S+22R)$  homohopan= $(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)(m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32)(m/z 191)$  piklerinin yüksekliği

**20S(20S+20R) Steran Oranı:**  $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)= 18/(18+21)$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)

**$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  Steran Oranı:**  $C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-(20S+20R); C_{29} 5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)-(20S+20R)= (19+20)/(19+20+18+21)$  piklerinin yüksekliği (m/z 217)

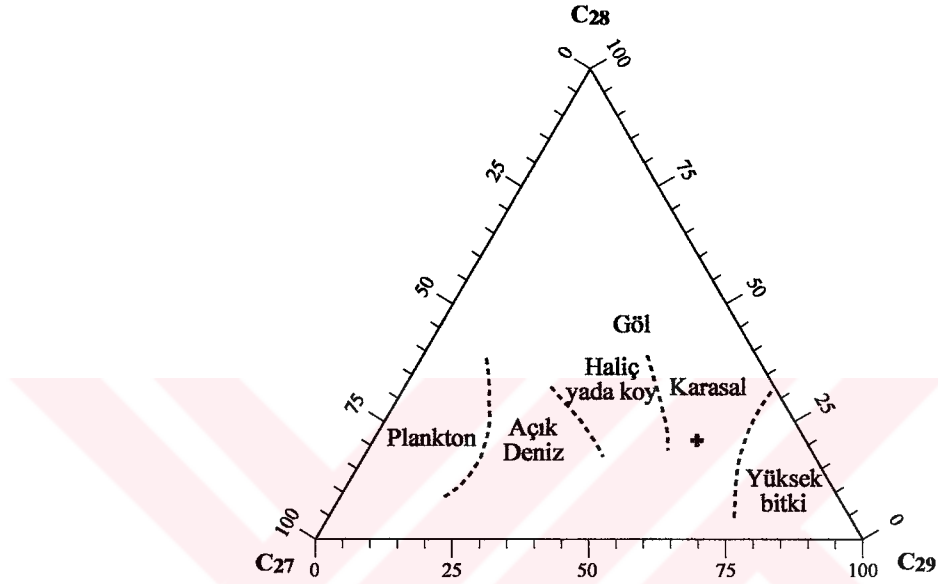
**22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi:**  $C_{31} 17\alpha(H), 21\beta(H)=25/(25+26)$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)

**Moretan/Hopan Oranı:**  $C_{30}$  moretan ve hopan =  $24/23$  piklerinin yüksekliği (m/z 191)

TE: Tayin Edilemedi

Bahçecik bitümlü şeyllere ait bitümün m/z 191 kütle kromatogramında karbonatlılığı yansıtan  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranı 0.98 olarak hesaplanmıştır. 1'e yakın olan bu oran  $C_{30}$  hopanın biraz daha baskın olduğunu göstermekte ve kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993). Bu kromatogramda homohopan dağılımlarına bakıldığında  $C_{31}$ 'in baskın homohopan olduğu ve  $C_{35}$ 'e doğru homohopan oranında düzenli bir azalmanın olduğu gözlenmektedir (Şekil 102). Bu özellik de yine kırıntılı kaynak kayayı işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991).  $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$

homohopan indeksi % 2.7 (0.027) olarak hesaplanmıştır.  $C_{35}/C_{34}$  homohopan oranı ise 0.59 olarak hesaplanmıştır.  $C_{31}$ ,  $C_{32}$  gibi düşük karbon numaralı homohopanların baskın olması ve buna düşük bir  $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$  homohopan indeksinin eşlik etmesi durumu suboksik bir çökelme ortamını yansıtmaktadır (Hunt, 1995).

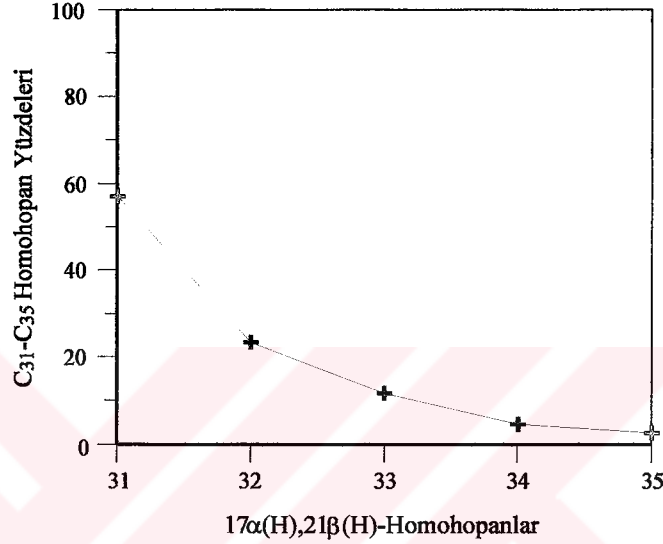


Şekil 101. Bahçecik (İzmit) bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün ait doymun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  steranların  $[5\alpha(H),14\alpha(H),17\alpha(H)-20S+20R;$   $5\alpha(H),14\beta(H),17\beta(H)-20S+20R]$  bolluklarını ve çökelme ortamlarını gösteren üçgen diyagram (Huang ve Meischein, 1979).

$C_{23}$  trisiklik terpan/ $(C_{23}$  trisiklik terpan+ $C_{30}$  hopan) oranı m/z 191 kütle kromatogramından 0.06 olarak hesaplanmıştır. Bahçecik bitümlü şeylleri için  $C_{29}$  trisiklik terpan/ $(C_{29}$  trisiklik terpan+ $C_{30}$  hopan) oranı 0.03,  $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$  trisiklik terpan oranı ise 2.84 olarak hesaplanmıştır.

m/z 191 kütle kromatogramında tuzluluğu işaret eden gamaseran (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995) az oranda kaydedilmiştir. Gamaseran İndeksi (gamaseran/ $C_{30}$  hopan) 0.08 olarak hesaplanmıştır. m/z 191 kütle kromatogramında karasal organik madde girdisinin belirteci olan oleanan (Ekweozor ve Udo, 1988; Riva vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1991; Hunt, 1995) yine az oranda kaydedilmiş ve Oleanane İndeksi (oleanan/ $C_{30}$  hopan % 8 olarak hesaplanmıştır. 8 değerindeki bir Oleanane İndeksi, yapılan sınıflamaya (Hunt, 1995) göre önemsiz bir

karasal girdiyi işaret etmektedir. Oleananın varlığı Bahçecik bitümlü şeyllerinin yaşının Kretase ya da daha genç olduğunu işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Bahçecik bitümlü şeylleri için steran/hopan oranı 0.89 olarak hesaplanmıştır. Böyle bir oran mikrobiyal organik madde katkısını işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1985) .



Şekil 102. Bahçecik (İzmit) bitümlü şeyl örneğinden (İB-8) elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kürtle kromatogramından tespit edilen C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17α(H),21β(H)-22S+22R homohopanlara ait % dağılım grafiği

### 3.2.9.2.2.2. Organik Maddenin Olgunluğu

Organik maddenin olgunluğu değişik biyomarker oranları kullanılarak yorumlanabilmektedir.

20S/(20S+20R) Steran Oranı (C<sub>29</sub>) ve ββ/(ββ+αα) Steran Oranı (C<sub>29</sub>) m/z 217 kütle kromatogramından sırasıyla 0.12 ve 0.08 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler oldukça düşük olup, bu değerler dikkate alındığında olgunlaşmamış özellik ortaya çıkmaktadır. 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C<sub>31</sub>) oranı 0.53 olarak hesaplanmıştır. Bu oran da yine olgunlaşmamış düzeyi ifade etmektedir. Ts/(Ts+Tm) oranı m/z 191 kütle kromatogramından 0.19 olarak hesaplanmıştır. Moretan/hopan oranı ise 0.14 olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.9.3. İrdeleme

Bahçecik (İzmit) sahasında yer alan bitümlü şeyller ortalama % 7.5'lik bir TOK değerine ve 59.54 mgHC/gkaya'lık bir Potansiyel Ürün değerine sahiptir. Piroliz/TOK analizi sonuçlarına göre Bahçecik bitümlü şeyllerinin Tip I kerojen içerdikleri belirlenmiştir. Gaz kromatografi sonuçlarına göre de algal kerojen özelliği tespit edilmiştir.

Bahçecik bitümlü şeyllerinden seçilen İB-8 nolu örnek üzerinde Piroliz/TOK analizine ilaveten Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Piroliz analizinde bu örneğe ait  $T_{max}$  değeri 443°C olarak ölçülmüştür ve bu değer yaklaşık olarak petrol penceresine girişi yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Fakat Tip I kerojen özelliği düşünüldüğünde henüz petrol penceresine girilmediği ve herhangi bir petrol türümü gerçekleştirmediği sonucuna varılmaktadır.  $20S/(20S+20R)$  ve  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran oranları ve  $22S/(22S+22R)$  Homohopan İndeksi değerleri de yine olgunlaşmamış organik maddeyi işaret etmektedir. Bu örneğe ait gaz kromatogramından hesaplanan CPI değerleri de yine olgunlaşmamış düzeyi yansıtmaktadır. Bahçecik bitümlü şeyllerinden alınan örneklerden seçilen 6 adet örneğin ortalama  $T_{max}$  değerleri 442°C olarak hesaplanmıştır ve bu değer dikkate alındığında Bahçecik bitümlü şeyllerinin genel olarak petrol türetebilecek olgunluğa erişmedikleri sonucuna varılmaktadır.

Bahçecik bitümlü şeyllerinin sahip olduğu yüksek TOK, Potansiyel Ürün ve  $S_2/S_3$  değerleri ile tespit edilen kerojen tipleri bu bitümlü şeyllerin ideal bir petrol kaynak kayası olabileceğini işaret etmektedir. Bu bitümlü şeyllerin sahip oldukları düşük olgunluk değerleri herhangi bir petrol türümünün gerçekleştirmediğini fakat yeterli olgunluğa eriştikleri durumda Bahçecik bitümlü şeyllerinin önemli oranda petrol türetebilecek potansiyel kaynak kayalar olduğunu göstermektedir.

Talu (1967) Bahçecik bitümlü şeyllerinin görsel bir ortamda çökeldiğini ileri sürmüştür. m/z 217 kütle kromatogramında denizel ortamın belirteci olan  $C_{30}$  steran kaydedilmemiştir ve  $C_{30}$  steranın yokluğu kesin olmamakla birlikte genellikle denizel olmayan ortamlara karşılık gelmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Fitan/pristan-pristan/ $nC_{17}$  diyagramında bitümlü şeyl örneği kömür bataklığı ortamını işaret etmektedir.  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steran üçgen diyagramında ise Bahçecik bitümlü şeyl örneği karasal ortamı temsil eden alanda yer almaktadır.

Ortamın oksikliği ya da anoksikliği hakkında bilgi veren pristan/fitan oranı 1.44 olarak hesaplanmıştır.  $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$  homohopan oranı ise % 2.7 olarak hesaplanmıştır. 1'den yüksek Pr/Ph oranı, düşük  $C_{35}/(C_{31}-C_{35})$  Homohopan Oranı ve düşük karbon numaralı homohopanların baskın olması ve  $C_{34}$ ,  $C_{35}$  homohopanların iz miktarlarda bulunması Bahçecik bitümlü şeyllerinin suboksik bir ortamın ürünü olduğunu işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

Kaynak kaya litolojisi hakkında fikir veren  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranı 0.98 olarak hesaplanmıştır ve bu değer kırıntılı bir kayayı işaret etmektedir (Riva vd., 1989; Peters ve Moldowan, 1993). Ayrıca düşük numaralı homohopanların daha bol olduğu ve yüksek numaralıya doğru düzenli bir azalmanın gözlemlendiği homohopan dağılımı da kırıntılı kaya özelliği ile uyumluluk göstermektedir (Waples ve Machihara, 1991).

Talu (1967), Bahçecik bitümlü şeyllerinin tatlı sulu bir ortamın ürünü olduğunu ileri sürmüştür. m/z 191 kütle kromatogramında ortam tuzluluğunu işaret eden gamaseran (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995) az oranda kaydedilmiştir. Gamaseran İndeksi 0.08 olarak hesaplanmıştır. Tuzluluğun bir başka belirteci olan pregnanlar (Peters ve Moldowan, 1993) iz miktarlarda kaydedilmiştir. Çok düşük Gamaseran İndeksi ve iz miktardaki pregnan varlığı ortamın muhtemelen çok az oranda tuzlu özelliğe sahip olduğunu işaret etmektedir.

m/z 191 kütle kromatogramında karasal organik madde girdisini yansıtan oleanan düşük oranda kaydedilmiştir. Oleanan İndeksi 8 olarak hesaplanmış ve bu değer Hunt'ın (1995) sınıflmasına göre çok az (önemsiz) bir organik madde girdisini işaret etmektedir. Karasal organik maddenin diğer bir belirteci olan  $C_{29}$  steran bol olarak bulunmakta ve baskın steranı oluşturmaktadır.  $C_{29}$  steranın farklı kaynaklarının olabileceği ileri sürülmüştür (Volkman, 1986-1988; Hunt, 1995) ve dolayısıyla diğer parametrelerle de desteklenmesi gerekmektedir. Gaz kromatogramında algal organik madde girdisinden kaynaklanan düşük numaralı n-alkanlar, karasal organik madde girdisinden kaynaklanan yüksek numaralı n-alkanlardan daha bol olarak bulunmaktadır. Bahçecik bitümlü şeylleri için tespit edilen Tip I ve algal kerojen özelliği de dikkate alındığında bu bitümlü şeyllerin genel olarak algal organik materyal, çok az oranda da karasal organik materyal içerdikleri söylenebilmektedir.

Sonuç olarak; Bahçecik bitümlü şeyllerinin suboksik, muhtemelen çok az oranda tuzlu ve baskın olarak algal organik materyal, çok az oranda karasal organik materyal



girdisinin bulunduğu bir göl ortamında çökelediği söylenebilir. Ayrıca Bahçecik bitümlü şeyllerinin olgunluk olarak henüz petrol türüm penceresine girmediği ve dolayısıyla bir türüm gerçekleştirmediği sonucuna varılabilir.

### 3.3. Bitümlü Şeyl Sahalarının Deneştirilmesi

Bu bölümde Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu), Bahçecik (İzmit) ve Gölpazarı (Bilecik) olmak üzere 6 ayrı sahada yer alan bitümlü şeyllerin birbirleri ile jeolojik ve organik jeokimyasal açıdan ilişkileri, benzerlikleri ya da farklılıkları irdelenecektir.

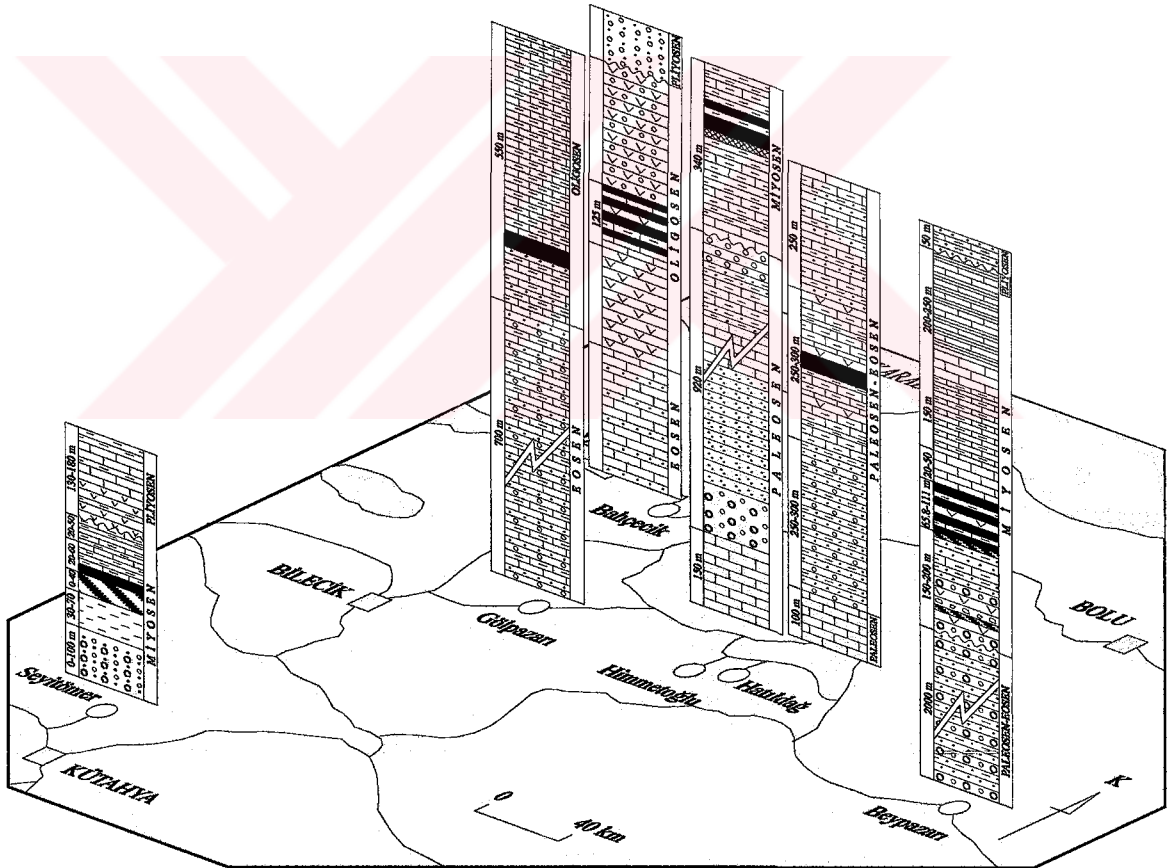
#### 3.3.1. Genel Jeoloji

Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu (Göynük-Bolu), Hatıldağ (Göynük-Bolu), Gölpazarı (Bilecik) ve Bahçecik (İzmit) bitümlü şeyllerinin birbirleri ile ilişkileri bu sahalarda yapılan çalışmalar ile önceki çalışmalar kullanılarak yorumlanmıştır.

Altı ayrı sahada yüzeyleme veren ve bu çalışmanın konusunu oluşturan bitümlü şeyllerin tamamı Tersiyer yaşlı çökeller içerisinde yer almaktadır (Yanılmaz vd.,1980; Talu, 1967; Taka ve Şener, 1988; Şener ve Şengüler, 1991; Şener ve Şengüler, 1992a; Şener ve Şengüler, 1992b). Hatıldağ (Göynük-Bolu) bitümlü şeylleri Paleosen-Eosen yaşlıdır (Şener ve Şengüler, 1992b). Bahçecik (İzmit) ve Gölpazarı (Bilecik) bitümlü şeylleri Oligosen istifi içerisinde yer almaktadır (Talu, 1967; Yanılmaz vd., 1980). Beypazarı (Ankara), Himmetoğlu (Göynük-Bolu) ve Seyitömer (Kütahya) sahasındaki bitümlü şeyller ise benzer olarak Miyosen yaşlı çökeller içerisinde bulunmaktadır (Taka ve Şener, 1988; Şener ve Şengüler, 1991; Şener ve Şengüler, 1992a).

Bitümlü şeyl sahalarna ait Tersiyer çökelleri dikkate alındığında; Paleosen-Eosen döneminin genellikle çok sığ denizel bir ortamdan karasala geçişi, karasal çökeltme ortamlarını ya da aşınma dönemlerini yansıttığı gözlenmektedir (Şekil 103). Paleosen-Eosen döneminde diğerlerinden farklı olarak Hatıldağ (Göynük-Bolu) sahasında muhtemelen küçük bir göl oluşmuş ve bu gölsel ortamda bu çalışmanın konusunu oluşturan bitümlü şeyller çökelmiştir (Şener ve Şengüler, 1992b). Oligosen dönemi,





Şekil 103. Beypazarı (Ankara), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu), Gölpaazarı (Bilecik), Bahçecik (İzmit) ve Seyitömer (Seyitömer) sahalarına ait lokasyon haritası ve bu sahalarda gözlenen Tersiyer istifleri (İstifler; Şener ve Şengüler (1991), Şener ve Şengüler (1992a), Taka ve Şener (1988), Şener ve Şengüler (1992b), Yanılmaz vd. (1980), Talu (1967)'den alınmıştır).

Bahçecik (İzmit) ve Gölpazarı (Bilecik) haricindeki diğer sahalalar için karasal (aşınma) bir süreci yansıtmaktadır. Oligosen'de Bahçecik (İzmit) ve Gölpazarı (Bilecik) sahalalarında gölssel çökeltme ortamı söz konusu olup bu göllerde bitümlü şeylleri de içeren istifler çökelmiştir (Talu, 1967; Yanılmaz vd., 1980). Bu iki ayrı sahada gözlenen Oligosen istifi kıyaslandığında Bahçecik bölgesinde yoğun bir volkanizmanın olduğu (Talu, 1967), buna karşılık Gölpazarı (Bilecik) sahasında volkanizmanın söz konusu olmadığı ortaya çıkmaktadır. (Yanılmaz vd., 1980). Miyosen'de ise Seyitömer, Himmetoğlu ve Beypazarı sahalalarında gölssel çökeltme ortamları bulunmaktadır. Bitümlü şeyller bu gölssel ortamların ürünüdür. Bu sahalara ait diğer bir benzerlik de bitümlü şeyllerin tabanında linyitlerin bulunmasıdır. Miyosen; Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bölgelerinde aşınma süreçlerine denk gelmektedir.

Genel olarak bakıldığında altı ayrı sahada gözlenen bitümlü şeyllerin çökeltme ortamı bakımından önemli benzerlikler gösterdiği ve gölssel çökeltme ortamlarının ürünü olduğu ortaya çıkmaktadır.

### **3.3.2. Organik Jeokimyasal Değerlendirmeler**

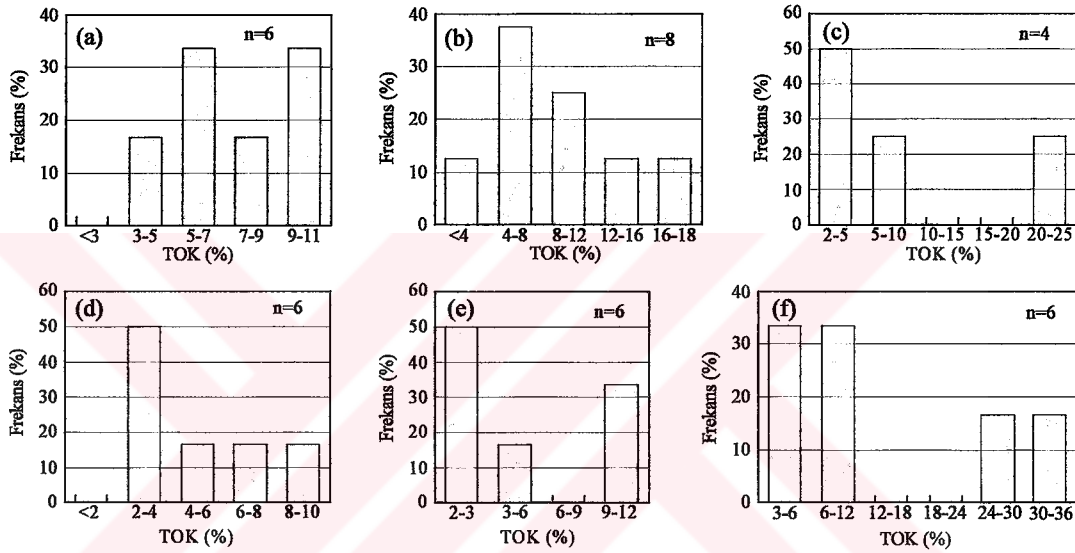
#### **3.3.2.1. Piroliz (Rock-Eval) /TOK Analizleri**

##### **3.3.2.1.1. Organik Madde Miktarı**

Bütün bitümlü şeyl sahalalarının TOK değerleri genellikle yüksektir. Beypazarı (Ankara), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Göynük-Bolu), Gölpazarı (Bilecik), Bahçecik (İzmit) ve Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyllerinin TOK değerleri sırasıyla % 18.01-1.85, % 3.02-35.58, % 2.04-8.26, % 2.06-10.34, % 4.72-9.20 ve % 2.22-24.92 arasında değişmektedir. Yine bu sahalara ait ortalama Toplam Organik Karbon (TOK) değerleri sırasıyla % 8.91, % 15.81, % 4.75, % 5.17, % 7.15 ve % 9.17 olarak tespit edilmiştir. Genel olarak bakıldığında bütün sahalara ait ortalama TOK değerlerinin % 4.75-15.81 arasında değiştiği gözlenmektedir. Ortalama değerler dikkate alındığında en düşük ortalama TOK değerine sahip olan sahanın Hatıldağ (Göynük-Bolu) ve en yüksek ortalama TOK değerine sahip sahanın ise Himmetoğlu (Göynük-Bolu) olduğu görülmektedir. Sahalar sahip oldukları

TOK değerlerine göre Himmetoğlu> Seyitömer> Beypazarı> Bahçecik> Gölpazarı> Hatıldağ şeklinde sıralanmaktadır.

TOK değerlerinin örnek sayısına göre % dağılım grafiklerinde Beypazarı bitümlü şeyllere daha çok % 4-8 TOK değeri aralığında, Himmetoğlu bitümlü şeyllerin % 3-6 ve % 6-12 aralığında, Hatıldağ bitümlü şeylleri % 2-4, Gölpazarı bitümlü şeylleri % 2-3, Bahçecik bitümlü şeylleri % 5-7 ile % 9-11 ve Seyitömer bitümlü şeylleri ise % 2-5 TOK değeri aralığında yer almaktadır (Şekil 104).



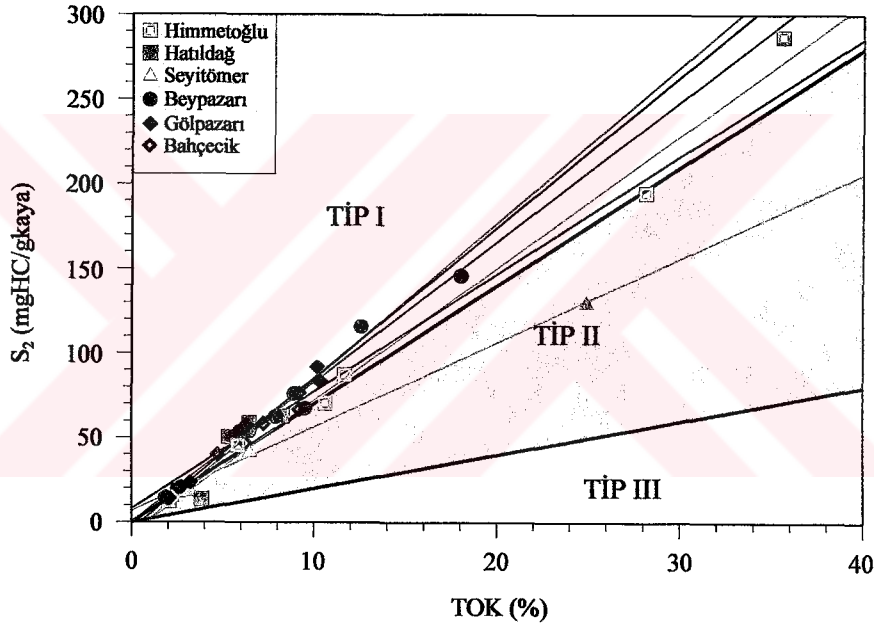
Şekil 104. Bahçecik (a), Beypazarı (b), Seyitömer (c), Hatıldağ (d), Gölpazarı (e) ve Himmetoğlu (f) bitümlü şeyl sahalara ait Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafikleri (n=örnek sayısı).

### 3.3.2.1.2. Organik Madde Tipi

Bitümlü şeyllerin organik madde tiplerinin belirlenmesi amacıyla kerojen tipi sınıflama grafikleri kullanılmıştır.  $S_2$ -TOK,  $H_I-O_I$  ve  $H_I-T_{max}$  kerojen tipi sınıflama grafiklerine bütün sahalara ait bitümlü şeyl örnekleri düşürülmüş ve karşılıklı ilişkiler gözlenmiştir.  $S_2$ -TOK grafiğinde Seyitömer (Kütahya) sahasına ait örnekler hariç diğer sahalara ait örnekler 7'den büyük eğime sahip regresyon çizgileri ile Tip I kerojeni işaret etmektedir. Genel olarak bakıldığında bütün sahalara ait örnekler benzer dağılım göstermektedir. Genellikle örneklerin çoğunluğu Tip I alanında ve Tip I-Tip II sınırına

yakın yer almaktadırlar. Seyitömer bitümlü şeyllere ait örnekler 7-2 arasında bir eğim değeri ile Tip II kerojeni işaret etmektedir (Şekil 105).

Hİ-Oİ kerojen sınıflama grafiğinde bütün sahalara ait bitümlü şeyllerin benzer dağılım gösterdiği ve Tip I kerojen alanını işaret ettiği gözlenmektedir (Şekil 106). Bu grafikte de görüldüğü gibi Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeyllere ait birer örneğin Tip II kerojen alanında yer aldığı gözlenmektedir. Hİ-T<sub>max</sub> grafiğinde de yine farklı sahalara ait bitümlü şeyllere ait örneklerin benzer dağılımlar gösterdiği ve Tip I kerojen alanını işaret ettikleri gözlenmektedir (Şekil 107). Seyitömer ve Hatıldağ Sahalarına ait birer örnek yine Tip II kerojen alanında yer almaktadır.

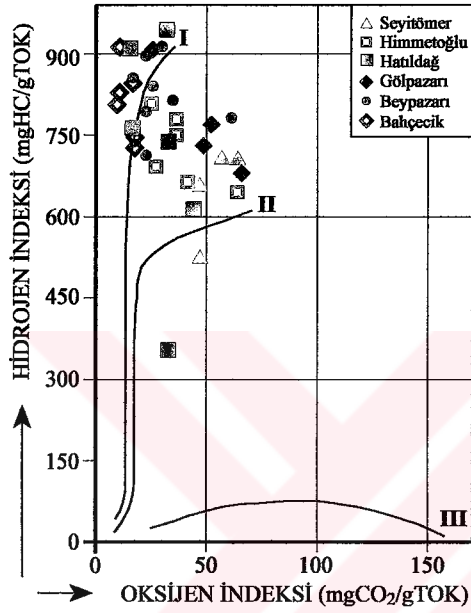


Şekil 105. S<sub>2</sub>-TOK kerojen sınıflama grafiğinde (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) farklı sahalara ait bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

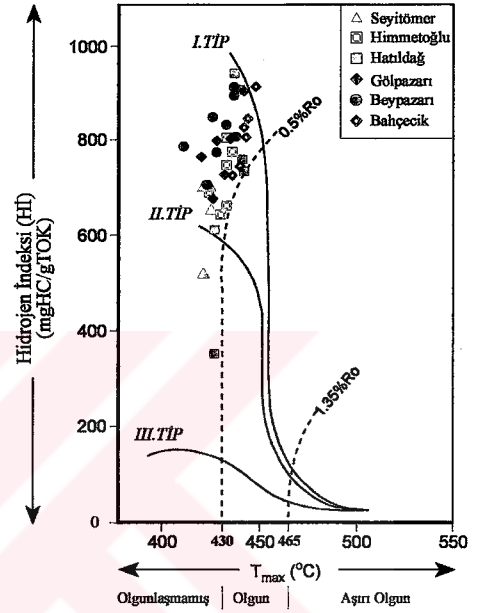
### 3.3.2.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Farklı bitümlü şeyl sahalalarında yer alan bitümlü şeyllerin olgunluğu piroliz analizi sonucunda elde edilen T<sub>max</sub> değeri kullanılarak yorumlanmıştır. Beypazarı, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı, Bahçecik ve Seyitömer yörelerinde yer alan bitümlü şeyllerin T<sub>max</sub> değerleri sırasıyla 411-438°C, 424-436°C, 427-442°C, 420-442°C, 436-448°C ve 421-425°C arasında değişmektedir. Ortalama T<sub>max</sub> değerleri ise yine sırasıyla 429 °C, 432 °C,

436 °C, 431 °C, 442 °C ve 423 °C olarak hesaplanmıştır. Bütün sahalar olgunluklarına göre sıralandığında Bahçecik> Hatıldağ> Gölpazarı> Himmetoğlu> Beypazarı> Seyitömer şeklinde bir durum ortaya çıkmaktadır. Sahip oldukları  $T_{max}$  değerlerine göre bütün sahalardaki bitümlü şeylerin olgunlaşmamış düzeyde olduğu ve petrol türümü gerçekleştirmediği ortaya çıkmaktadır.



Şekil 106. HI-OI kerojen sınıflama grafiğinde (Espitalie vd., 1977) farklı sahalara ait bitümlü şey örneklerinin dağılımı



Şekil 107. HI- $T_{max}$  kerojen sınıflama grafiğinde (Mukhopadhyay vd., 1995) farklı sahalara ait bitümlü şey örneklerinin dağılımı

#### 3.3.2.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli

Beypazarı, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı, Bahçecik ve Seyitömer sahalarna ait bitümlü şeylerin Potansiyel Ürün (PÜ) değerleri sırasıyla 16.53-153.38 mgHC/gkaya, 20.94-301.51 mgHC/gkaya, 13.48-64.02 mgHC/gkaya, 14.53-86.58 mgHC/gkaya, 40.71-78.86 mgHC/gkaya ve 16.86-114.77 mgHC/gkaya arasında değişmektedir. Ortalama PÜ değerleri ise sırasıyla 78.99 mgHC/gkaya, 124.07 mgHC/gkaya, 37.49 mgHC/gkaya, 43.98 mgHC/gkaya, 59.54 mgHC/gkaya ve 50.21 mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır. Değerlerden de görüldüğü gibi Himmetoğlu bitümlü şeyleri diğerlerine göre oldukça

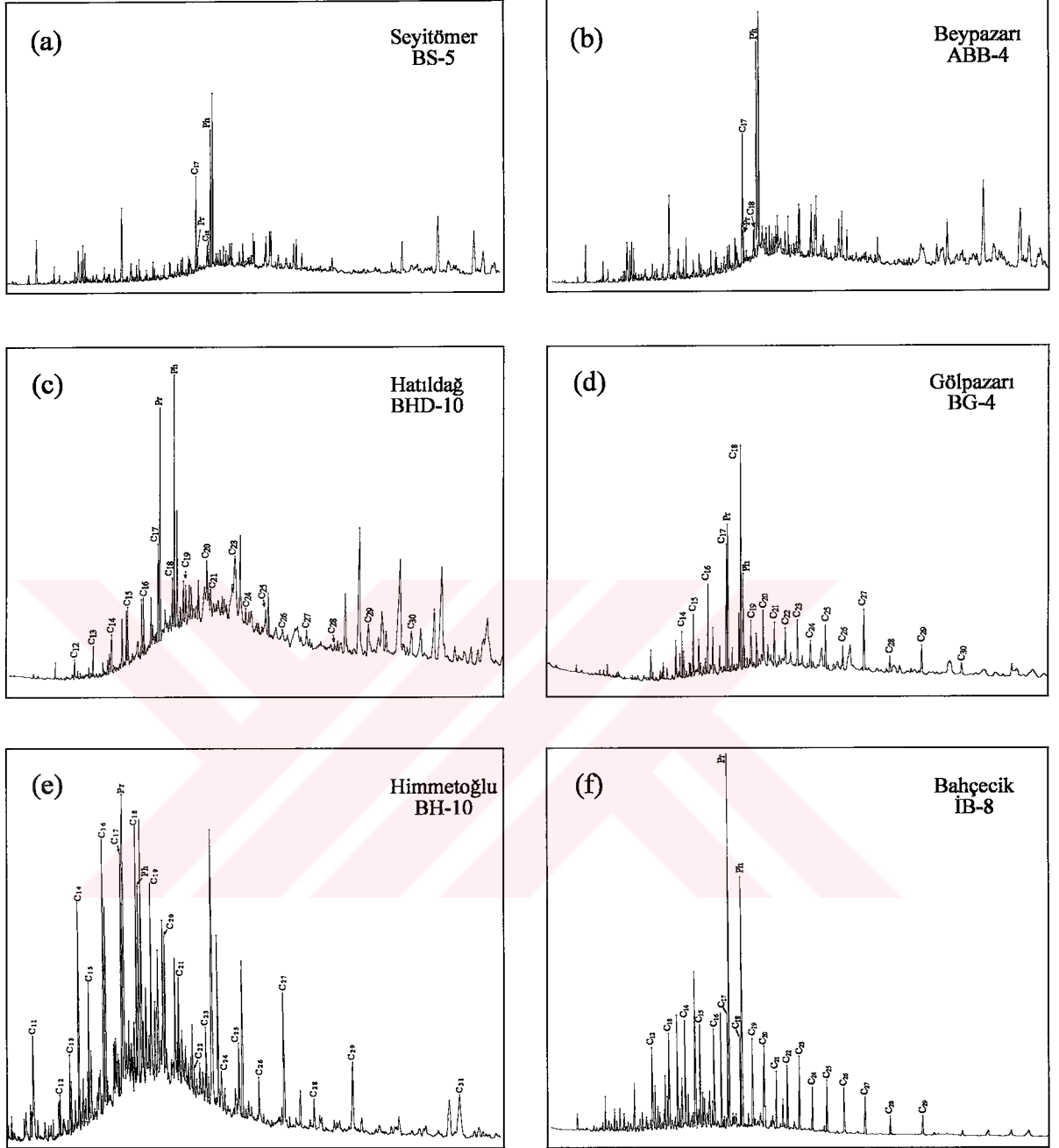
yüksek bir hidrokarbon potansiyeline sahiptirler. Genel olarak bakıldığında hidrokarbon potansiyellerine göre Himmetoğlu> Beypazarı> Bahçecik> Seyitömer> Gölpazarı> Hatıldağ şeklinde bir sıralama söz konusudur.

Sahip oldukları Potansiyel Ürün değerleri, altı ayrı sahada yer alan bitümlü şeyllerin önemli oranda petrol türetebilecek bir hidrokarbon potansiyeline sahip olduklarını göstermektedir.

### 3.3.2.2. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Farklı sahalarda yer alan bitümlü şeyllerin Gaz Kromatografi analiz sonucunda elde edilen gaz kromatogramları dikkate alındığında Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeyllerinin gaz kromatogramlarının benzer olduğu gözlenmektedir (Şekil 108). Bu iki sahaya ait bitümlü şeyllerin gaz kromatogramlarında n-alkan olarak yalnızca C<sub>17</sub> ve C<sub>18</sub> kaydedilmiştir. Gaz kromatogramlarında baskın olarak izopirenoidler bulunmaktadır. Ayrıca biyomarker bölgesinde de belirgin bir pik yoğunluğu gözlenmektedir. Bu özellikler dikkate alındığında hem Beypazarı ve hem de Seyitömer bitümlü şeyl örneklerinin olgunlaşmamış organik madde içerdiği söylenebilir (Tissot ve Welte, 1984; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinden elde edilen özüte ait gaz kromatogramlarında n-alkan dağılımlarına bakıldığında genellikle düşük karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu bimodal bir dağılıma sahip oldukları gözlenmektedir. Gölpazarı ve Himmetoğlu bitümlü şeyllerinden elde edilen özütün gaz kromatogramlarında maksimum n-alkan pikini C<sub>18</sub>'in oluşturduğu ve C<sub>18</sub> ile C<sub>23</sub>'ün merkezlerini oluşturduğu bimodal bir dağılım söz konusudur. Hatıldağ ve Bahçecik bitümlü şeyllerinden elde edilen bitüme ait gaz kromatogramlarında ise maksimum n-alkan pikini C<sub>17</sub> oluşturmaktadır ve C<sub>17</sub> ile C<sub>23</sub>'ün merkezinde bimodal bir dağılım söz konusudur (Şekil 108,109). Genel olarak, bu dört sahaya ait gaz kromatogramlarında düşük karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu bir dağılım söz konusudur ve böyle bir dağılım algal organik maddenin bolluğunu işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).

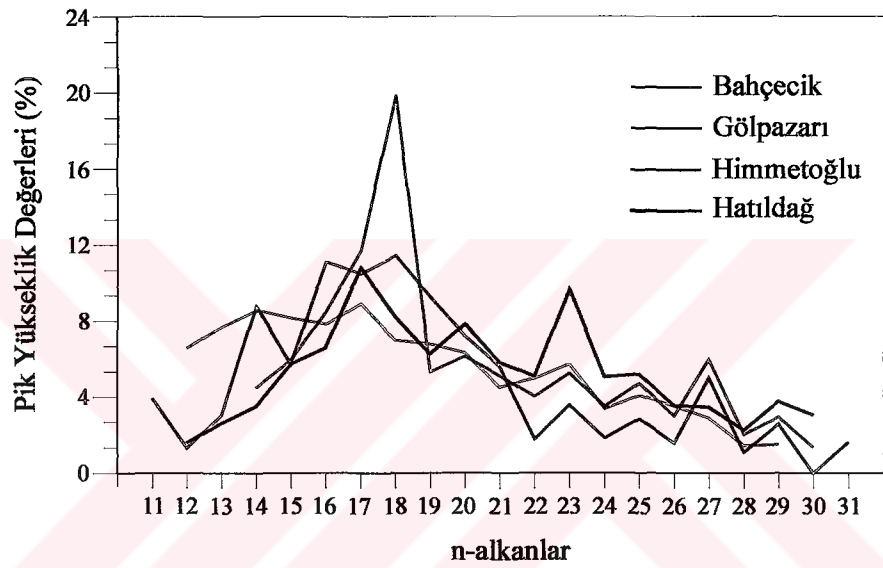


Şekil 108. Seyitömer (a), Beypazarı (b), Hatıldağ (c), Gölpazarı (d), Himmetoğlu (e) ve Bahçecik (f) bitümlü şeyllere ait özütlerden elde edilen gaz kromatogramları

Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylllerinin Pr/Ph oranları sırasıyla 0.14, 0.17, 1.47, 0.93, 1.54 ve 1.52 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre Beypazarı < Seyitömer < Hatıldağ < Himmetoğlu < Bahçecik < Gölpazarı şeklinde bir sıralama söz konusudur. Bu sonuçlara göre Beypazarı, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeylllerinin anoksik bir ortamda; Himmetoğlu, Gölpazarı ve

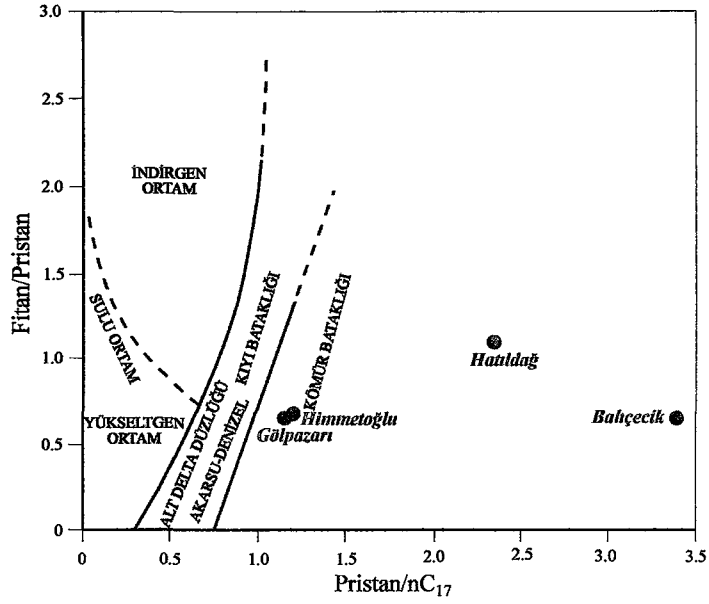


Bahçecik bitümlü şeyllerinin ise suboksik bir ortamda çökeldiği söylenebilmektedir (Didky vd., 1978; Peters ve Moldowan, 1993). Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllere ait bitüm Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> çökelme ortamı sınıflama diyagramına yerleştirildiğinde Gölpazarı, Hatıldağ, Himmetoğlu ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin kömür bataklığı ortamını işaret ettiği gözlenmektedir (Şekil 110). Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> kerojen tipi sınıflama diyagramında Himmetoğlu ve Bahçecik bitümlü şeyleri algal kerojen alanını, Gölpazarı bitümlü şeyli ise karışık kerojen alanını işaret etmektedir (Şekil 111).

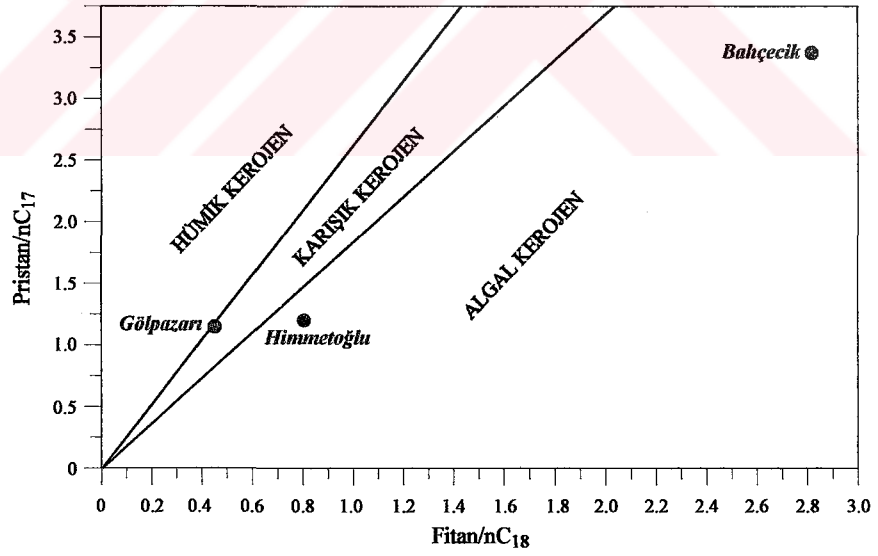


Şekil 109. Farklı bölgelerde yer alan bitümlü şey örneklerinden elde edilen bitümlere ait gaz kromatogramlarından tespit edilen n-alkanların yüzde dağılım grafiği

C<sub>25</sub> ve C<sub>33</sub> n-alkan aralığında CPI değeri Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik sahaları için sırasıyla 3.6, 2.29, 1.76 ve 1.36 olarak hesaplanmıştır. C<sub>23</sub> ve C<sub>30</sub> aralığında CPI değeri ise sırasıyla 1.55, 1.48, 1.68 ve 1.31 olarak hesaplanmıştır. Bu CPI değerlerine göre Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylerinde C<sub>25</sub>-C<sub>33</sub> ve C<sub>23</sub>-C<sub>30</sub> aralıklarında tek karbon numaralı n-alkanlar baskın olarak bulunmaktadır. Ayrıca 1'den yüksek olan bu CPI değerleri bitümlü şeylerin olgunlaşmamış organik madde içerdiklerini işaret etmektedir (Waples, 1985; Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 110. Ph/Pr-Pr/nC<sub>17</sub> diyagramında (Mehrotra vd., 1987) Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin çökeltme ortamı tayini



Şekil 111. Pr/nC<sub>17</sub>-Ph/nC<sub>18</sub> diyagramında (Chaula vd., 1987) Himmetoğlu, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin kerojen tayini

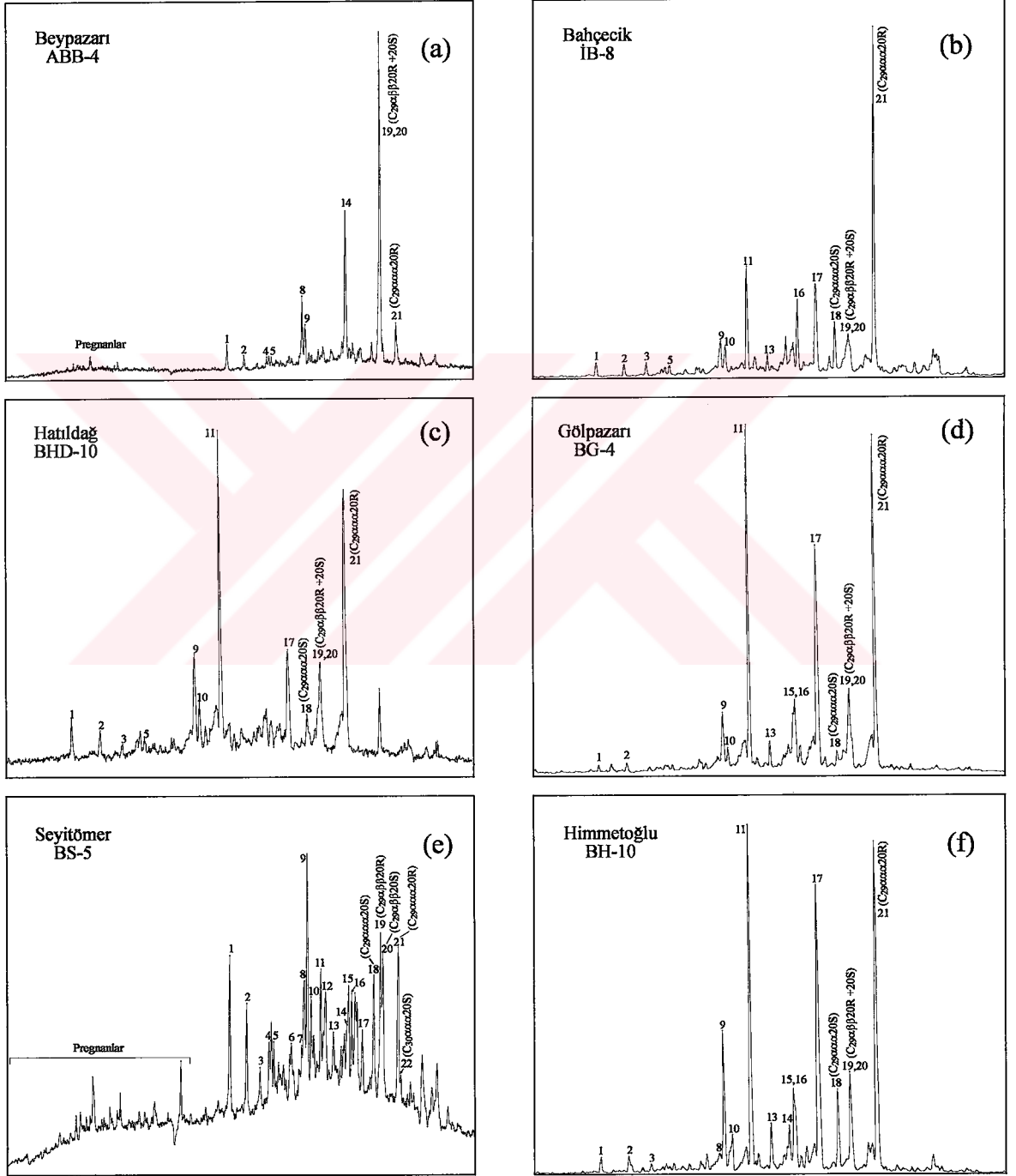
### 3.3.2.3. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) Analizi

Gaz kromatografi-Kütle Spektrometri analizi sonucunda elde edilen m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramlarında (Şekil 112, 113) kaydedilen steran ve triterpan dağılımlarından yararlanılarak farklı sahalarda yer alan bitümlü şeyller korele edilmiştir. Farklı sahalardaki bitümlü şeyllere elde edilen bitümün steran dağılımları dikkate alındığında Bahçecik ve Beypazarı bitümlü şeyllerinde belirgin bir farkla baskın steranın C<sub>29</sub> olduğu tespit edilmiştir. Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Seyitömer bitümlü şeyllerinde ise baskın steran olarak genelde C<sub>27</sub> gözlenmekte fakat C<sub>27</sub> ile C<sub>29</sub> steran dağılımlarının oranları birbirine oldukça yakın olduğu gözlenmektedir. Fakat m/z 217 kütle kromatogramında C<sub>27</sub> steranların diasteranlarla birlikte kaydedildiği hesaba katıldığında bu bitümlü şeyllerde de C<sub>29</sub> steranın biraz daha baskın olduğu sonucuna varılabilir. Üçgen diyagramda da görüldüğü gibi C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> steran dağılımları bakımından Bahçecik-Beypazarı ve Himmetoğlu-Hatıldağ-Gölpazarı-Seyitömer bitümlü şeylleri benzerlik göstermektedir (Şekil 114). Altı ayrı sahada yer alan bitümlü şeyllerden sadece Seyitömer bitümlü şeylleri içerisinde iz miktarda C<sub>30</sub> steran kaydedilmiştir. Diğer sahalardaki bitümlü şeyllerde C<sub>30</sub> steran kaydedilmemiştir. Normal, iso ve yeniden düzenlenmiş steran dağılımları bakımından farklı sahalarda yer alan bitümlü şeylleri kıyasladığımızda Gölpazarı-Bahçecik-Himmetoğlu-Hatıldağ bitümlü şeyllerinin yakın değerlere sahip oldukları gözlenmektedir.

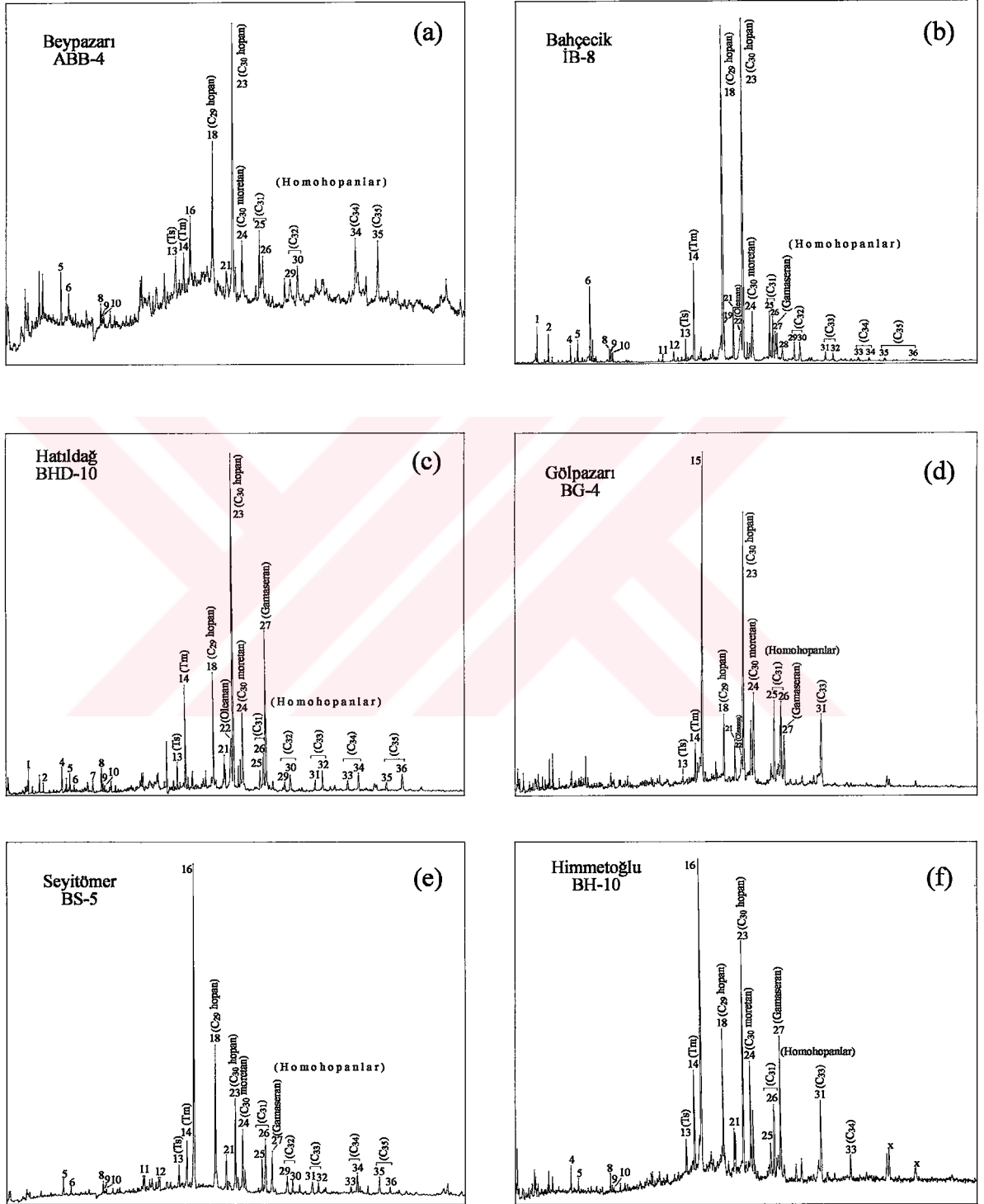
Homohopan dağılımlarına göre bütün bitümlü şeyllerin baskın olarak C<sub>31</sub> homohopan içerdiği görülmektedir. Genel olarak bakıldığında homohopan dağılımları benzerdir. Fakat homohopan dağılımları bakımından en uyumlu bitümlü şeyller Seyitömer, Hatıldağ ve Bahçecik bitümlü şeylleridir. Bu bitümlü şeyller tipik olarak küçük numaralı homohopanlardan büyük numaralılara doğru bolluğun azaldığı bir dağılım göstermektedirler (Şekil 115).

Gamaseran içeriğine bakıldığında Himmetoğlu ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinin yüksek oranda gamaseran içerdiği gözlenmektedir. Seyitömer, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllere ait bitümün m/z 191 kütle kromatogramında ise daha az oranda gamaseran kaydedilmiştir. Beypazarı bitümlü şeyllere ait kromatogramda ise gamaseran tespit edilmemiştir. Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllere ait Gamaseran İndeksi değerleri sırasıyla 0.41, 0.61, 0.47, 0.18 ve 0.08 olarak

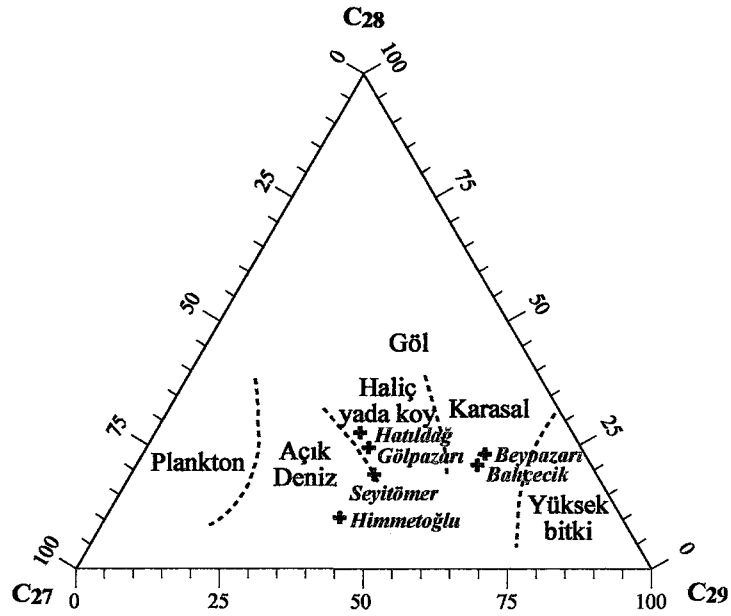
hesaplanmıştır. Gamaseran İndeksi değerleri Pr/Ph oranlarına karşı çizilmiş ve aradaki ilişki gözlenmiştir. Bu diyagramda Gamaseran İndeksi ve Pr/Ph oranı bakımından Bahçecik-Gölpazarı bitümlü şeyllerinin ve Himmetoğlu-Hatıldığ bitümlü şeyllerinin benzerlik gösterdiği görülmüştür (Şekil 116).



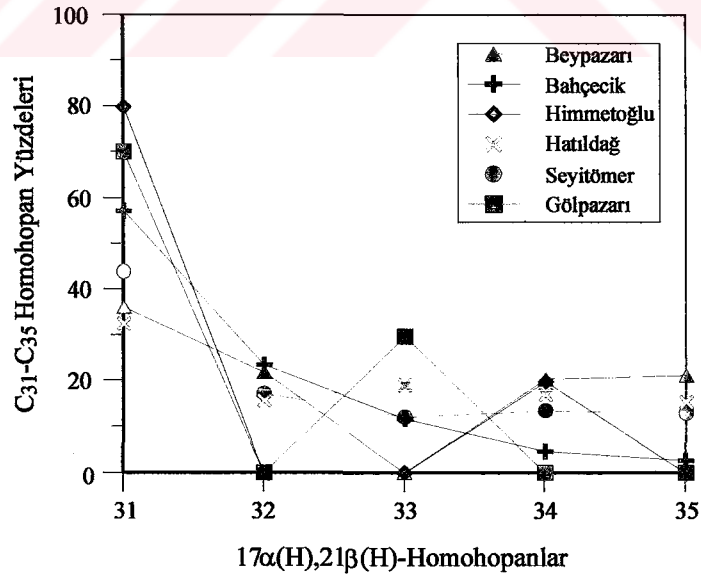
Şekil 112. Beypazarı (a), Bahçecik (b), Hatıldığ (c), Gölpazarı (d), Seyitömer (e) ve Himmetoğlu (f) bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütleri ait m/z 217 kütle kromatogramları



Şekil 113. Beypazarı (a), Bahçecik (b), Hatıldağ (c), Gölpezarı (d), Seyitömer (e) ve Himmetoğlu (f) bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütlere ait m/z 191 kütle kromatogramları

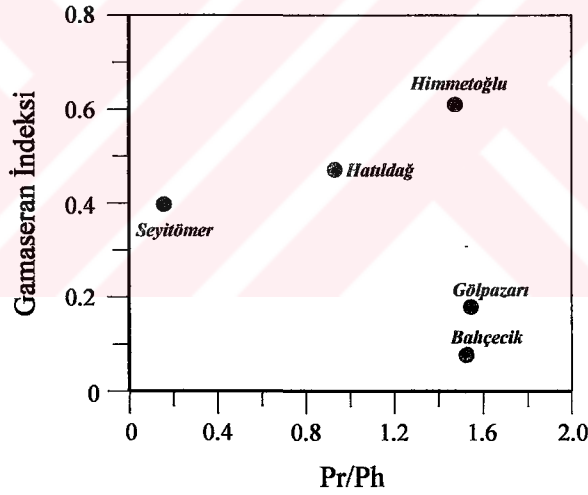


Şekil 114. Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaşarı ve Bahçecik sahalarında yer alan bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütlere ait doygun fraksiyonların GC-MS analizi ile tayin edilen m/z 217 kütle kromatogramındaki C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> steranların [5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)-20S+20R; 5 $\alpha$ (H),14 $\beta$ (H),17 $\beta$ (H)-20S+20R] bolluklarını ve çökeltme ortamlarını gösteren üçgen diyagram (Huang ve Meinschein, 1979).



Şekil 115. Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaşarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütlerin doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramından tespit edilen C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-22S+22R homohopanolara ait % dağılım grafiği

Farklı sahalarda yer alan bitümlü şeyllere ait  $20S/(20S+20R)$  steran oranları 0.035-0.45 arasında ve  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran oranları ise 0.08-0.51 arasında değişmektedir.  $20S/(20S+20R)$  steran oranı için denge değeri 0.55 (Mackenzie vd., 1980; Seifert ve Moldowan, 1981-1986; Spiro, 1984; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993);  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran oranı için denge değeri 0.7 (Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995) olarak belirlenmiştir. Bu değerler dikate alındığında bitümlü şeylerin hiçbiri için denge değerlerine ulaşılmadığı gözlenmektedir. Bitümlü şeylerinin sahip olduğu bu steran oranları bunların içerdiği organik maddenin olgunlaşmamış düzeyini yansıtmaktadır.  $20S/(20S+20R)$  steran oranının  $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran oranına karşı çizildiği diyagramda Himmetoğlu-Hatıldığ-Gölpazarı-Bahçecik bitümlü şeylerinin yakın değerlere sahip olduğu ve Seyitömer bitümlü şeylerinin ise daha yüksek değerlere sahip olduğu ve farklılık gösterdiği gözlenmektedir (Şekil 117).

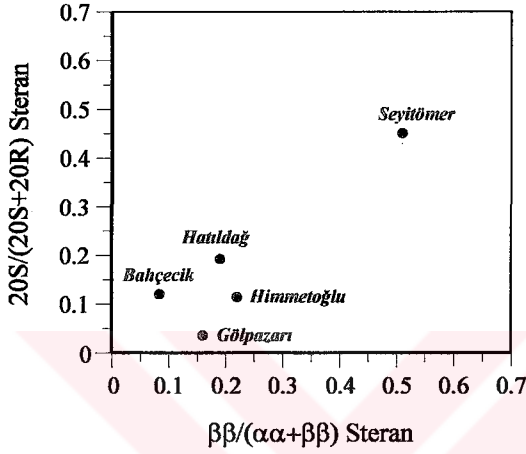


Şekil 116. Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldığ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait Gamaseran İndeksi-Pr/Ph diyagramı

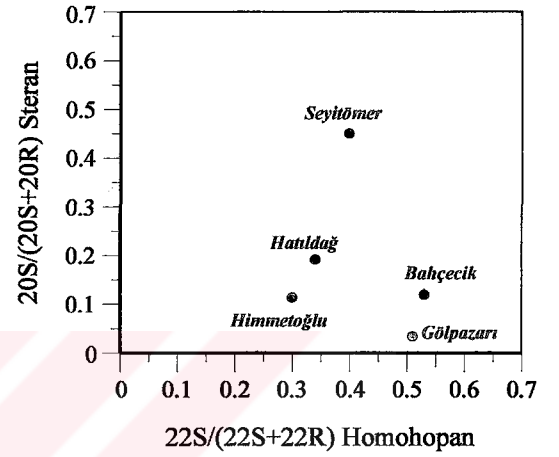
Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldığ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylerinin  $22S/(22S+22R)$  homohopan oranları sırasıyla 0.63, 0.48, 0.3, 0.34, 0.51 ve 0.53 olarak hesaplanmıştır. Beypazarı bitümlü şeyl örneği için hesaplanan 0.63'lük  $22S/(22S+22R)$  Homohopan Oranı bir yanlışlığı işaret etmektedir. Çünkü Homohopan oranı yaklaşık 0.57-0.62 değerlerinde dengeye ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1986). Muhtemelen aletsel bir hatadan dolayı bu değer 0.63 gibi yüksek bir değer olarak tespit



edilmiştir. Diğer sahalar için hesaplanan Homohopan oranı değerleri henüz dengeye ulaşılmadığını ve bu bitümlü şeylerin olgunlaşmamış organik madde içerdiklerini göstermektedir.  $20S/(20S+20R)$  steran oranı ve  $22S/(22S+22R)$  homohopan oranına göre çizilen diyagramda Bahçecik-Gölpazarı ve Himmetoğlu-Hatıldağ sahalarının benzer değerlere sahip olduğu gözlenmektedir (Şekil 118).



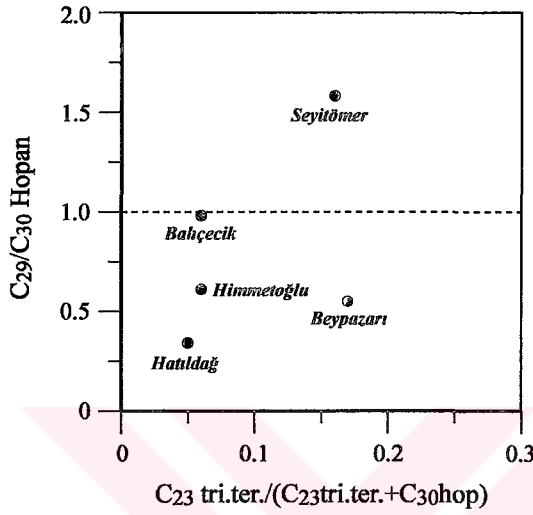
Şekil 117. Farklı sahalarda yer alan bitümlü şey örneklerine ait  $20S/(20S+20R)$ - $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  steran ( $C_{29}$ ) oranı diyagramı



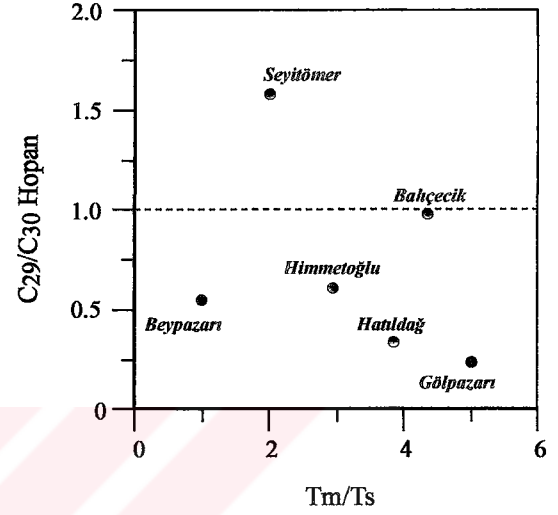
Şekil 118. Farklı sahalarda yer alan bitümlü şey örneklerine ait  $20S/(20S+20R)$  steran ( $C_{29}$ ) oranı- $22S/(22S+22R)$  homohopan ( $C_{31}$ ) oranı diyagramı

Farklı sahalarda yer alan bitümlü şeylerin birbirleri ile ilişkilerini görmek amacıyla  $C_{29}/C_{30}$  hopan- $C_{23}$  tri.ter./( $C_{23}$  tri.ter.+ $C_{30}$  hopan),  $C_{29}/C_{30}$  hopan-Tm/Ts ve  $C_{29}/(C_{29}-C_{27})$  steran-moretan/hopan diyagramları çizilmiştir (Şekil 119, 120, 121).  $C_{29}/C_{30}$  hopan- $C_{23}$  tri.ter./( $C_{23}$  tri.ter.+ $C_{30}$  hopan) diyagramında görüldüğü gibi Himmetoğlu, Beypazarı ve Hatıldağ bitümlü şeyleri 1'den belirgin bir şekilde düşük olan  $C_{29}/C_{30}$  hopan oranı ile benzerlik göstermektedirler. Bahçecik bitümlü şeyleri 1'e yakın ve Seyitömer bitümlü şeyleri ise oldukça yüksek bir değere sahiptir.  $C_{23}$  tri.ter./( $C_{23}$  tri.ter.+ $C_{30}$  hopan) oranına göre Hatıldağ-Himmetoğlu-Bahçecik bitümlü şeyleri ve Seyitömer-Beypazarı bitümlü şeyleri benzerlik göstermektedir. Genel olarak diyagrama bakıldığında bir gruplaşma görülmemektedir (Şekil 119).  $C_{29}/C_{30}$  hopan-Tm/Ts değerlerine göre çizilen diyagramda farklı sahalarda yer alan bitümlü şeylerin belirgin bir gruplaşması söz konusu değildir (Şekil 120).  $C_{29}/(C_{29}-C_{27})$  steran-moretan/hopan oranlarına göre çizilen diyagramda da

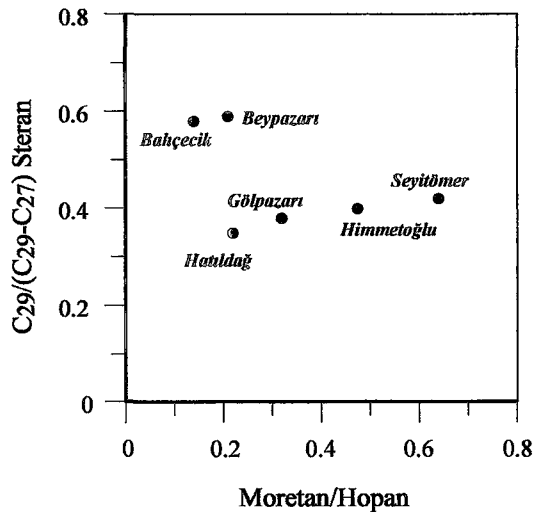
görüldüğü gibi Hatıldağ-Gölpazarı-Himmetoğlu-Seyitömer bitümlü şeylleri ve Bahçecik-Bey pazarı bitümlü şeylleri  $C_{29}/(C_{29}-C_{27})$  steran oranı bakımından benzerlik göstermektedirler. Diyagrama genel olarak bakıldığında Bahçecik-Bey pazarı bitümlü şeyllerin birbirlerine yakın değerler sahip oldukları gözlenmektedir (Şekil 121).



Şekil 119. Bey pazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ ve Bahçecik bitümlü şeylleri için  $C_{29}/C_{30}$  hopan- $C_{23}$  tri.ter./( $C_{23}$  tri.ter.+ $C_{30}$  hopan) diyagramı



Şekil 120. Bey pazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için  $C_{29}/C_{30}$  hopan-Tm/Ts diyagramı



Şekil 121. Bey pazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için  $C_{29}/(C_{29}-C_{27})$  steran-moretan/hopan diyagramı

### 3.3.3. İrdeleme

Bu çalışmanın konusunu oluşturan Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri Tersiyer yaşlı istifler içerisinde yer almaktadır. Hatıldağ bitümlü şeylleri Paleosen- Eosen yaşlıdır. Bahçecik-Gölpazarı bitümlü şeylleri benzer olarak Oligosen, Beypazarı-Seyitömer-Himmetoğlu bitümlü şeylleri benzer olarak Miyosen yaşlı çökeller içerisinde yer almaktadır.

Altı ayrı sahada yer alan bitümlü şeyller de oldukça yüksek TOK değerlerine sahiptir. TOK değerlerine göre Beypazarı (% 8.91)-Bahçecik (% 7.17)-Seyitömer (% 9.17) ve Hatıldağ (% 4.75)-Gölpazarı (% 5.17) bitümlü şeylleri benzerlik göstermektedir. Himmetoğlu bitümlü şeylleri ise oldukça yüksek TOK değeri (% 15.81) ile diğerlerinden farklılık göstermektedir. PÜ değerlerine göre Hatıldağ (37.49 mgHC/gkaya)-Gölpazarı (43.98 mgHC/gkaya) ve Bahçecik (59.54 mgHC/gkaya)-Seyitömer (50.21 mgHC/gkaya) bitümlü şeylleri benzerlik göstermektedir. Himmetoğlu 124.04 mgHC/gkaya'lık PÜ değeri ile diğerlerinden oldukça yüksek bir hidrokarbon içeriğine sahiptir. Beypazarı bitümlü şeylleri ise 78.99 mgHC/gkaya'lık bir PÜ değeri ile yine yüksek bir hidrokarbon içeriğine sahiptir.

Organik madde tipi bakımından bütün bitümlü şeyller birbirine benzer özellik göstermektedir. Bitümlü şeyller Tip I kerojen içermektedir, fakat Hatıldağ ve Seyitömer bitümlü şeylleri içerisinde çok az oranda Tip II kerojen bulunmaktadır. Baskın Tip I kerojen içeriği, gaz kromatogramları ve biyomarker parametreleri bütün sahalarda yer alan bitümlü şeylerin baskın olarak algal organik madde içerdikleri ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğunu göstermektedir.

Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri sırasıyla ortalama 429°C, 423°C, 432°C, 436°C, 431°C ve 442°C  $T_{max}$  değerlerine sahiptirler. Bu  $T_{max}$  değerleri ve diğer biyomarker olgunluk parametreleri de dikkate alındığında bu bitümlü şeyllerin benzer olarak petrol türüm penceresine girecek bir olgunlukta olmadığı ve olgunlaşmamış organik madde içerdiği ortaya çıkmaktadır.

Gaz kromatogramlarında Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeylleri; baskın olarak izopirenoidler içermesi, n-alkanların nadir olarak kaydedilmesi ve belirgin biyomarker bölgesine sahip olmaları bakımından benzerlik göstermektedirler. Himmetoğlu-Hatıldağ-Gölpazarı-Bahçecik bitümlü şeylleri ise benzer olarak düşük karbon numaralı n-alkanların

baskın olduğu bimodal bir dağılım göstermektedir. Bu bitümlü şeyllere ait CPI değerleri belirgin olarak 1'den büyük olarak tespit edilmiştir. Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için ortamın oksikliğini yansıtan Pr/Ph oranı sırasıyla 0.14, 0.17, 1.47, 0.93, 1.54 ve 1.52 olarak tespit edilmiştir ve bu Pr/Ph oranlarına göre Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeyllerinin benzer olarak yüksek anoksik, Hatıldağ anoksik ve Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri de benzer olarak suboksik bir ortamda çökelmiştir denebilir.

Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri ortamın tuzluluğuna işaret eden gamaseran içermektedirler. Hatıldağ ve Himmetoğlu bitümlü şeylleri benzer olarak yüksek bollukta gamaseran ve az bollukta pregnan içermektedir. Bu veriler tuzlu bir çökeltme ortamını işaret etmektedir. Seyitömer ve Gölpazarı bitümlü şeylleri ise orta bollukta gamaseran ve önemli oranda pregnan içermekte ve bu veriler bu bitümlü şeyllerin tuzlu bir çökeltme ortamında oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca Seyitömer bitümlü şeylleri çok düşük değerdeki Pr/Ph oranı da tuzlu ortam yorumunu desteklemektedir. Beypazarı bitümlü şeylleri gamaseran içermemekte, fakat az bollukta da olsa kaydedilen pregnanlar ve çok düşük Pr/Ph oranı Beypazarı bitümlü şeyllerinin muhtemelen tuzlu bir çökeltme ortamının ürünü olduğunu işaret etmektedir. Talu (1967), Bahçecik bitümlü şeyllerinin tatlı sulu bir ortamın ürünü olduğunu ileri sürmüştür. Fakat gamaseranın az bollukta ve pregnanların iz miktarlarda bulunması Bahçecik bitümlü şeyllerinin muhtemelen az da olsa tuzlu bir ortamın ürünü olduğunu işaret etmektedir.

Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl sahalarında yapılan önceki çalışmalarda bu bitümlü şeyllerin gölssel çökeltme ortamlarında oluştuğu ileri sürülmüştür. Bu çalışmada da bu yoruma ters düşecek bir veri bulunmamış ve bitümlü şeyllerin gölssel bir ortamın ürünü oldukları sonucuna varılmıştır. Fakat Seyitömer Bitümlü şeyllere ait m/z 217 kütle kromatogramlarında iz miktarda da olsa denizel ortamı işaret eden C<sub>30</sub> steran kaydedilmiştir. C<sub>30</sub> steranın varlığı Seyitömer bitümlü şeyllerinin zaman zaman denizel etkiye maruz kalan gölssel bir ortamda çökeldiği düşünülebilir.

Farklı sahalarda yer alan bitümlü şeyllere ait biyomarker parametreleri kullanılarak C<sub>27</sub>,C<sub>28</sub>,C<sub>29</sub> steran üçgen diyagramı, Gamaseran İndeksi-Pr/Ph oranı, 20S/(20S+20R)-ββ/(ββ+αα) steran oranı, 20S/(20S+20R) steran oranı-22S/(22S+22R) homohopan oranı, C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> hopan oranı-C<sub>23</sub> tri.ter./(C<sub>23</sub> tri.ter.+C<sub>30</sub> hopan) oranı, C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> hopan oranı- Tm/Ts

oranı ve  $C_{29}/(C_{29}-C_{27})$  steran oranı diyagramları çizilmiş ve bu diyagramlardan yararlanarak bitümlü şeylerin benzerlikleri irdelenmiştir. Bu diyagramlar genel olarak değerlendirildiğinde farklı sahalarda yer alan bitümlü şeylerin birbirleri ile belirgin bir gruplaşma göstermedikleri sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak; Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyleri genel olarak yüksek oranda TOK içermeleri ve hidrokarbon potansiyeline sahip olmaları, henüz olgunlaşmamış ve herhangi bir petrol türümü gerçekleştirmemiş olmaları bakımından benzerlik göstermektedirler. Ayrıca bu bitümlü şeyler genel olarak tuzlu ve anoksik-suboksik gölsel bir çökeltme ortamının ürünü olmaları, baskın olarak algal organik madde içermeleri bakımından da benzerlik göstermektedirler. Bu bitümlü şeylerin tamamı uygun olgunluğa erişmeleri durumunda önemli derecede petrol türetebilecek potansiyel kaynak kayalardır.



#### 4. SONUÇLAR

Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldığ, Gölpaazarı ve Bahçecik (KB Anadolu) sahalarında yer alan bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal araştırılmasını konu alan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1- Gölpaazarı (Bilecik) ve Bahçecik (İzmit) bitümlü şeyllere ait ölçülü stratigrafik kesit çıkarılmış ve Gölpaazarı bitümlü şeyllerinin kalınlıkları 20-150 cm arasında değişen bantlardan, Bahçecik bitümlü şeyllerinin kalınlıkları 20-250 cm arasında değişen bantlardan oluğu oluğu tespit edilmiştir.

2- Bitümlü şeyl örnekleri üzerinde Piroliz (Rock-Eval)/TOK analizleri gerçekleştirilmiş ve Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldığ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin ortalama TOK değerleri sırasıyla % 8.91, % 9.17, % 15.81, % 4.75, % 5.17 ve % 7.15 olarak tespit edilmiştir. Bu TOK değerleri bitümlü şeyllerin oldukça yüksek miktarda organik madde içerdiğini ve çok iyi kaynak kaya olabileceğini işaret etmektedir.

3- Potansiyel Ürün değerleri Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldığ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için sırasıyla 78.99 mgHC/gkaya, 50.21 mgHC/gkaya, 124.07 mgHC/gkaya, 37.49 mgHC/gkaya, 43.98 mgHC/gkaya ve 59.54 mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır. Bu Potansiyel Ürün değerleri bitümlü şeyllerin oldukça yüksek hidrokarbon potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

4- HI-OI, HI-T<sub>max</sub> ve S<sub>2</sub>-TOK kerojen tipi sınıflama grafiklerinde Beypazarı, Himmetoğlu, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin Tip I kerojen içerdikleri; Seyitömer ve Hatıldığ bitümlü şeyllerinin ise baskın olarak Tip I çok az oranda da Tip II kerojen içerdikleri tespit edilmiştir. Bu kerojen tipleri algal organik maddenin baskın olduğunu işaret etmektedir. Himmetoğlu, Hatıldığ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllere ait gaz kromatogramları düşük karbon numaralı n-alkanların daha baskın olduğu bimodal dağılım bu bitümlü şeyllerin baskın olarak algal çok az oranda karasal organik maddeden oluğuğunu göstermektedir. Hatıldığ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için Oleanan İndeksi sırasıyla % 14, % 7 ve % 8 olarak hesaplanmış ve bu veriler yine çok az bir karasal organik madde girdisinin olduğunu işaret etmektedir.

5- Piroliz analizinde T<sub>max</sub> değerleri Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldığ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için sırasıyla 429°C, 423°C, 432°C, 436°C, 431°C ve 442°C olarak tespit edilmiştir. Bu değere bitümlü şeyllerin petrol türüm penceresine



ve 442°C olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere bitümlü şeyllerin petrol türüm penceresine girmediklerini ve olgunlaşmamış özellik taşıdıklarını göstermektedir. Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeyllere ait gaz kromatogramlarında izopirenoidler baskın olarak bulunmakta ve biyomarker bölgesinde belirgin pikler içermektedir. Bu özellikler bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış olduğuna işaret etmektedir. Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için CPI değerlerinin 1'den belirgin bir şekilde büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu CPI değerleri bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış organik madde içerdiklerini göstermektedir. Ayrıca Hatıldağ bitümlü şeyllerinde izopirenoidler bol olarak bulunması ve biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu yine bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış organik madde içerdiklerine işaret etmektedir. Himmetoğlu bitümlü şeyllerinde de baskın olarak izopirenoidler kaydedilmiş olup, bu da yine bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmadığını göstermektedir. Organik maddenin olgunluğu hakkında fikir veren 20S/(20S+20R) steran (C<sub>29</sub>), ββ/(ββ+αα) steran, 22S/(22S+22R) homohopan (C<sub>31</sub>), Ts/(Ts+Tm) ve moretan/hopan oranları yine bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini doğrulamaktadır.

6- Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllere ait Pr/Ph oranları sırasıyla 0.14, 0.17, 1.47, 0.93, 1.54 ve 1.52 olarak hesaplanmış olup, bu değerler Beypazarı, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinin anoksik bir ortamda; Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin ise suboksik bir ortamda çökeldiğine işaret etmektedir.

7- Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için Gamaseran İndeksi sırasıyla 0.41, 0.61, 0.47, 0.18, ve 0.08 olarak hesaplanmıştır. Tuzluluğun diğer bir delili olan pregnanlar ise Bahçecik ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinde iz miktarlarda, Beypazarı bitümlü şeyllerinde ise önemli oranda kaydedilmişlerdir. Diğer sahalarda ise pregnanlar orta derecede mevcuttur. Bu veriler Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ ve Gölpazarı bitümlü şeyllerinin tuzlu bir çökeltme ortamına ait olduğunu göstermektedir. Beypazarı bitümlü şeyllerinde önemli oranda kaydedilen pregnanlar ve çok düşük değerdeki Pr/Ph oranı Beypazarı bitümlü şeyllerinin muhtemelen tuzlu bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir. Bahçecik bitümlü şeyllerinde ise gamaseran az oranda kaydedilmiştir. Pregnanlar da iz miktarda gözlenmektedir. Dolayısıyla Bahçecik bitümlü şeylleri için muhtemelen az tuzlu bir çökeltme ortamından bahsetmek mümkündür.



8- Denizel bir ortamın ya da denizel bir katkının kesin delili olan C<sub>30</sub> steranlar yalnızca Seyitömer bitümlü şeylerinde ve çok az oranda kaydedilmiştir. Dolayısıyla Seyitömer bitümlü şeylerinin denizel ortamla bağlantılı olduğu ortaya çıkmaktadır.

9- Beypazarı bitümlü şeyleri; anoksikliği yüksek, muhtemelen tuzlu ve çoğunlukla algal organik madde, çok az oranda da karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir çökelme ortamının ürünüdürler. Seyitömer bitümlü şeyleri; anoksikliği yüksek, tuzlu ve çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu, muhtemelen zaman zaman denizel etkiye maruz kalan gölssel bir ortamda çökelmişlerdir. Himmetoğlu bitümlü şeyleri; suboksik, tuzluluk oranı yüksek ve çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir ortamda çökelmişlerdir. Hatıldağ bitümlü şeyleri; anoksik, tuzluluk oranı yüksek ve çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir ortamın ürünüdürler. Gölpazarı bitümlü şeyleri; suboksik, tuzlu ve çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir ortamda çökelmiştir. Bahçecik bitümlü şeyleri; suboksik, muhtemelen az tuzlu çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir ortamda çökelmiştir.

10- Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyleri genel olarak yüksek oranda TOK içermeleri ve yüksek hidrokarbon türüm potansiyeline sahip olmaları, olgunlaşmamış ve herhangi bir petrol türümü gerçekleştirmemiş olmaları bakımından benzerdiler. Ayrıca bu bitümlü şeyler genel olarak tuzlu ve anoksik-suboksik gölssel bir çökelme ortamının ürünü olmaları bakımından da benzerdiler.

11- Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyleri uygun olgunluğa sahip olmaları durumunda önemli derecede petrol türetme kapasitesine sahip potansiyel kaynak kayalardır.

## 5. KAYNAKLAR

- Abdüsselamoğlu, M.Ş., 1958. Göynük-Gölpazarı Bölgesinde Denizel Miyosen Var mı, Derleme Rapor No: 2674, MTA, Ankara.
- Abrams, M.A., Apanel, A.M., Timoshenko, O.M. ve Kosenkova N.N., 1999. Oil Families and Their Potential Sources in the Northeastern Timan Pechora Basin, Russia, AAPG Bulletin, 83, 553-577.
- Akartuna, N., 1965. Armutlu Yarımadasının Jeolojik Etüdü Hakkında Derleme, Rapor No: 3499, MTA.
- Akkuş, İ., Sümer, İ., Şengüler, İ., Taka, M., Pekatan, R. ve Işık, A., 1982. Beypazarı-Çayırhan Yöresinin Jeolojisi ve Bitümlü Şeyl Olanakları, MTA Raporu.
- Aziz, A., 1976. Beypazarı, Yeni Çayırhan ve Karaköy Arasındaki Sahanın Jeolojisi ve Bitümlü Şeyl Olanakları, Rapor No: 5732, MTA.
- Barker, C., 1986. Organic Geochemistry in Petroleum Exploration, AAPG Bulletin, 10, 39-41.
- Bazhenova, O.K. ve Arefiev, O.A., 1990. Immature Oils as the products of Early Catagenetic Transformation of Bacterial-Algal Organic Matter, Organic Geochemistry, 16, 307-311.
- Behrens, A., Wilkes, H., Schaeffer, P., Clegg, H. ve Albrecht, 1998. Molecular Characterization of Organic Matter in Sediments from the Keg River Formation (Elk Point Group), Western Canada Sedimentary Basin, Organic Geochemistry, 29, 1905-1920.
- Bordenave, M.L., Espitalie, J., Leplat, P., Oudin, J.L. ve Vandenbroucke, M., 1993. Screening Techniques for Source Rock Evaluation, In: Applied Petroleum Geochemistry (M.L., Bordenave, eds.), Paris.
- Bray, E.E. ve Evans, E.D., 1961. Distribution of n-parafins as a Clue to Recognition of Source Beds. Geochimica et Cosmochimica Acta, 22, 2-15.
- Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B. ve Paulet, J., 1992. Rifted Margin Source Rock Depositon: A Carbon Isotope and Biomarker Study of a West African Lower Cretaceous "Lacustrine" Section. Organic Geochemistry, 19, 41-52.
- Chaula, B.R., Chopra, A.K. ve Shukla, R.K., 1987. Geochemistry of Sedimentary Organics of Jurassic of India. In Petroleum Geoghemistry and Exploration in the Afro-Asian Region, (Kumar vd. eds), Balkema, Rotterdam.

- Clark, J.P. ve Philp, R.P., 1989. Geochemical Characterization of Evaporite and Carbonate Depositional Environments and Correlation of Associated Crude Oils in the Black Creek Basin, Alberta, Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 37, 401-416.
- Connan, J., 1993. Molecular Geochemistry in Oil Exploration, In: Applied Petroleum Geochemistry (M.L., Bordenave, ed.), Paris.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D. ve Albrecht, P., 1986. The Microbial Input in Carbonate-Anhydrite Facies of a Sabkha Paleoenvironment from Guatemala: A Molecular Approach, In, Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds.), Oxford, Pergamon Press, 29-50.
- Cornford, C., Morrow, J.A., Turrington, A., Miles, J.A. ve Brooks, J., 1983. Some Geological Controls on Oil Composition in the U.K. North Sea. In, Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe (J. Brooks, ed.), Oxford, Blackwell, 35-50.
- Curiale, J.A., 1986. Origin of Solid Bitumens, with Emphasis on Biological Marker Results. In, Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds.), Oxford, Pergamon Press, 559-580.
- Czochanska, Z., Gilbert, T.D., Philp, R.P., Sheppard, C.M., Weston, R.J., Wood, T.A. ve Woolhouse, A.D., 1988. Geochemical Application of Sterane and Triterpan Biomarkers to a Description of Oils from the Taranaki Basin in New Zealand. Organic Gechemistry, 12, 123-135.
- Demaison, G. ve Huizinga, B.J., 1994. Genetic Calcification of Petroleum Systems Using Tree Factors: Charge, Migration and Entrapment. In L.B. Magoon and W.G. Dow, eds..The Petroleum Systems: From Source to Trap: AAPG Memoir 60, 73-80.
- Didky, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. ve Eglinton, G., 1978. Organic Geochemical Indicators of Paleoeoenvironmental Conditions of Sedimentation. Nature, 272, 216-222.
- Ekweozor, C.M. ve Udo, O.T., 1988. The Oleananes: Origin, Maturation and Limits of Occurrence in Southern Nigeria Sedimentary Basins. In: Advances in Organic Geochemistry 1987 (L. Mattavelli ve L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 131-140.
- Erol, O., 1955. Köroğlu-Işık Dağları Volkanik Kütlesinin Orta Bölümleri ile Beypazarı-Ayaş Arasındaki Neojen Havzasının Jeolojisi Hakkında Rapor, Rapor No:2279, MTA.
- Espitalie, J., Deroo, G. ve Marquis, F., 1985. La pyrolyse Rock-Eval et ses applications: Revue de l'Institut Français du Pétrole, 40, 139-1162.
- Espitalie, J., Madec, M. ve Tissot, B., 1977. Source Rock Characterization, 9<sup>th</sup> Offshore Technology Conference, 439-444.

- Fan Pu, King, J.D. ve Claypool, G.E., 1988, Characteristics of Biomarker Compounds in Chinese Crude Oils. In: Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region (R.K. Kumar, P. Dwivedi, V. Banerjee ve V. Gubta, eds.), Rotterdam, Balkema, 197-202.
- Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan, Brassell, S.C., Eglinton, G. ve Jiang Jigang, 1986. Peculiarities of Salt Lake Sediments as Potential Source Rocks in China, In: Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds.), Oxford, Pergamon Press, 119-126.
- Gökmen, V., 1965. Nallıhan-Beypazarı (Ankara) Civarındaki Linyit İhtiva Eden Neojen Sahasının Jeolojisi Hakkında Rapor, Rapor No: 3802, MTA.
- Göktunalı, K., 1963. Beypazarı Linyitlerinin Jeolojik Etüdüleri Hakkında Rapor, Rapor No: 3391, MTA.
- Grantham, P.J., 1986. Sterane Isomerisation and Moretane/Hopane Ratios in Crude Oils Derived from Tertiary Source Rocks. Organic Geochemistry, 9, 293-304.
- Hanson, A.D., 1999. Organic Geochemistry and Petroleum Geology, Tectonics and Basin Analysis of Southern Tarim and Northern Qaidam Basin, Northwest China: Ph.D. Dissertation, Stanford University, Stanford, California, 388s.
- Hanson, A.D., Ritts, B.D., Zinniker, D., Moldowan, J.M. ve Biffi, U., 2001. Upper Oligocene Lacustrine Source Rocks and Petroleum Systems of the Northern Qaidam Basin, Northwest China, AAPG Bulletin, 85, 601-619.
- Hanson, A.D., Zhang, C., Moldowan, J.M., Liang, D.G. ve Zhang, B.M., 2000. Molecular Organic Geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China, AAPG Bulletin, 84, 1109-1128.
- Harput, B., 1993. Kaynak Kaya Değerlendirmesi, Petrol Jeologları için Organik Jeokimya (S. Ediger ve C. Soylu, ed.), Ankara.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkötter, J. ve Sinninghe Damste, J.S., 1987. Restricted Utility of the Pristane/Phytane Ratio as a Paleoenvironmental Indicator. Nature, 330, 641-643.
- ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Sinninghe Damste, J.S., Schenck, P.A., Palmer, S.E. ve Zumberge, J.E., 1988. Application of Biological Markers in the Recognition of Paleo-Hypersaline Environments. In: Lacustrine Petroleum Source Rocks (K. Kelts, A. Fleet ve M. Talbot, eds.), Special Publication, Blackwell, Geological Society, 40, 123-130.
- Huang, W.-Y. ve Meinschein W.G., 1979. Sterols as Ecological Indicators. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 739-745.

- Hufnagel, H., Benda, L., Hildebrand, H.J., Köse, C., Schmitz, H.H., Şener, M., Şengiler, İ. ve Wehner, H., 1989. Investigation of Oil Shale Deposits in Western Turkey, Part I. Seyitömer and Beypazarı-Çayırhan, BGR Hannover.
- Hunt, J.M., 1995. Petroleum Geochemistry and Geology, New York.
- Isaksen G.H.; Wilkinson, D.R. ve Hitchen, K., 2000. Geochemistry of Organic-rich Cretaceous and Jurassic mudstones in the West Lewis and West Flannan Basins, Offshore North-west Scotland: Implications for Source Rock Presence in the North-East Rockall Trough, Marine and Petroleum Geology, 17, 27-42.
- İnan, S., Yalçın, M.N., Guliev, I.S., Kuliev, K ve Feizullayev, A.A., 1997. Deep Petroleum Occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azerbaijan: An OrganicGeochemical and Basin Modeling Study, Marine and Petroleum Geology, 14, 731-762.
- Jacobson, S.R., 1991. Petroleum Source Rocks and Organic Facies. (Merrill, R.K., ed.), Source and Migration Processesand Evaluation Techniques, Tulsa, American Association of Petroleum Geologists.
- Jarvie, D.M., 1991. Total Organic Carbon (TOC) Analysis. (Merrill, R.K., ed.), Source and Migration Processesand Evaluation Techniques, Tulsa, American Association of Petroleum Geologists.
- Jones, P.J. ve Philp, R.P., 1990. Oils and Source Rocks from Pauls Valley, Anadarko Basin, Oklahoma, U.S.A., Applied Geochemistry, 5, 429-448.
- Korkmaz, S., 1990. Sivas Havzasında Ana Kaya Fasiyesi ve Petrol Oluşumunun Organik Jeokimyasal Yötemlerle Araştırılması. Jeoloji Mühendisliği, 37, 61-68.
- Kvenvolden, K.A. ve Simoneit B.R.T., 1990. Hydrothermally derived petroleum examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escanaba Trough, northeast Pacific Ocean, Bulletin of American Association of Petroleum Geologists, 74, 223-237.
- Langford, F.F. ve Blanc-Valleron, 1990. Interpreting Rock-Eval Pyrolysis Data Using Graphs of Pyrozilable Hidrocarbons vs. Total Organic Carbon. AAPG Bultein, 74, 799-804.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M. ve Durand, B., 1980. Molecular Parameters of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin-1. Changes in the Configurations of Cyclic Isoprenoid Alkanes and Triterpanes. Geochimica Cosmochimica Acta 44, 1709-1721.
- Mann, A.L., Goodwin, N.S. ve Lowe, S., 1987. Geochemical Characteristics of Lacustrine Source Rocks: A Combined Palynological/Molecular Study of a Tertiary Sequence from Offshore China. In, Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, Sixteenth Annual Convention. Jakarta, Indonesian Petroleum Association, 1, 241-258.



- Mann, U., Korkmaz, S., Boreham, C.J., Hertle, M., Radke, M. ve Wilkes, H., 1998. Regional Geology, Depositional Environment and Maturity of Organic Matter of Early to Middle Jurassic Coals, Coaly Shales and Claystones from the Eastern Pontides, NE Turkey, International Journal of Coal Geology, 37, 257-286.
- Mehrotra, K.L., Pangtey, K.S, Lal, N., Parakash, S., Samanta, U., Gupta, P.K., Misra, C.S., ve Makar, P.S., 1987. Source Rock Potential of Sediments of Mahandi, India. In Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region, (Kumar vd., ed.), Balkema, Rotterdam.
- McKirdy, D.M., Alridge, A.K. ve Ypma, P.J.M., 1983. A Geochemical Comparison of some Crude Oils from Pre-Ordovician Carbonate Rocks. In: Advances in Organic Geochemistry 1981 (M. Bjorøy et al., eds.) J. Wiley and Sons, New York, 99-107.
- McKirdy, D.M., Kantsler, A.J., Emmett, J.K., ve Alridge, A.K., 1984. Hydrocarbon Genesis and Organic Facies in Cambrian Carbonates of the Eastern Officer Basin, South Australia, in: Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks (J.G. Palaces, eds.), American Associations of Petroleum Geologists, Studies in Geology, No.18, 13-31.
- Mello, M.R., Telnaes, N., Gaglianone, P.C., Chicarelli, M.I., Brassell, S.C. ve Maxwell, J.R., 1988. Organic Geochemical Characterisation of Depositional Paleoenvironments of Source Rocks and Oils in Brazilian Marginal Basins. In, Advances in Organic Geochemistry 1987 (L.Mattavelli ve L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 31-45.
- Merrill, R.K., 1991. Source and Migration Processes ve Evaluation Techniques (R.K. Merrill, ed.), Oklahoma.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K. ve Gallegos, E.J., 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists, 69, 1255-1268.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P. ve Schoell, M., 1986. Sensitivity of Biomarker Properties to Depositional Environment and/or Source input in the Lower Toarcian of SW-Germany, Organic Geochemistry, 10, 915-926.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A. ve Kruger, M.A., 1995. Organic Facies and Maturation of Jurassic/Cretaceous Rocks, and Possible Oil-Source Rock Correlation Based on Pyrolysis of Asphaltenes, Scotian Basin, Canada, Organic Geochemistry, 22(1), 85-104.
- Noble, R.A., 1991. Geochemical Techniques in the Relation to Organic Matter. In: Source and Migration Processes and Evaluation Techniques (R.K. Merrill, ed.), Oklahoma.
- Özçelik, O., 2002. Beypazarı (Ankara) Kuzeyinde Miyosen Yaşlı Bitümlü Birimlerin Organik Jeokimyasal Özellikleri, TJB, 45,1.

- Palacas, J.G., 1984. Carbonate Rocks as Sources of Petroleum: Geological and Chemical Characteristics and Oil-Source Correlations. Proceedings of the Eleventh World Petroleum Congress 1983, London, 2, 31-43.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Used Programmed Pyrolysis. AAPG Bulletin, 70, 318-329.
- Peters, K.E. ve Moldowan, J.M., 1991. Effects of Source, Thermal Maturity, and Biodegradation on the Distribution and Isomerization of Homohopanes in Petroleum, Organic Geochemistry, 17(1), 47-61.
- Peters, K.E. ve Moldowan, J.M., 1993. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Englewood Cliffs, N.J.:Prentice-Hall.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., Schoell, M. ve Hemphins, W.B., 1986. Petroleum Isotopic and Biomarker Composition related to Source Rock Organic Matter and Depositional Environment, Organic Geochemistry, 10, 17-27.
- Philp R.P. ve Gilbert, T.D., 1986. Biomarker Distributions in Oils Predominantly Derived from Terrigenous Source Material. In, Advances in Organic Geochemistry 1985 (D. Leythaeuser, J. Rullkötter, eds.), Oxford, Pergamon Press, 73-84.
- Philp, R.P. ve Galvez-Sinibaldi, 1991. Characterization of Organic Matter by Various Pyrolysis Techniques. In, Source and Migration Processes and Evaluation Techniques (R.K. Merrill, eds.), Oklahoma.
- Price, P.L., O'Sullivan, T. ve Alexander, R., 1987. the Nature and Occurrence of Oil in Seram, Indonesia, in: Proceedings of the Indonesian Petroleum Association. Sixteenth Annual Convention, , Indonesian Petroleum Association, Jakarta, 1, 141-173.
- Riediger, C.L., Fowler, M.G., Brooks, P.W. ve Snowdon, L.R., 1990. Triassic Oils and Potential Mesozoic Source Rocks, Peace River Arch Area, Western Canada Basin, Organic Geochemistry, 16, 295-305.
- Ritts, B.D., Hanson, A.D., Zinniker, D. ve Moldowan, J.M., 1999. Lower-Middle Jurassic Nonmarine Source Rocks and Petroleum Systems of the Northern Qaidam Basin, Northwest China, AAPG Bulletin, 83,12, 1980-2005.
- Riva, A., Caccialanza, P.G. ve Quagliaroli, F., 1988. Recognition of 18 $\beta$ (H) oleanan in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameters. In: Advances in Organic Geochemistry 1987 (L. Mattavelli ve L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 671-675.



- Riva, A., Riolo, J., Mycke, B., Ocampo, R., Callot, H.J., Albrecht, P. ve Nali, M., 1989. Molecular Parameters in Italian Carbonate Oils: Reconstruction of Past Depositional Environments, 14<sup>th</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18-22, Abstracts, Number 335.
- Robinson, K.M., 1987. An Overview of Source Rocks and Oils in Indonesia: Proceedings of the Indonesian Petroleum Association Sixteenth Annual Convention, Indonesian Petroleum Association, 1, 97-122.
- Rullkötter, J., Aizenshtat, Z., ve Spiro, B., 1984. Biological Markers in Bitumens and Pyrolysates of Upper Cretaceous bituminous Chalks from the Ghareb Formation (Israel), Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 151-157.
- Rullkötter, J. ve Marzi, R., 1988. Naturel and Artificial Maturation of Biological Markers in a Toarcian shale from Northern Germany, Organic Geochemistry, 13, 639-645.
- Rullkötter, J., Spiro, B. ve Nissenbaum, A., 1985. Biological Marker Characteristics of Oils and Asphalts from Carbonate Source Rocks in a rapidly Subsiding Graben, Dead Sea, Israel. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1357-1370.
- Sarı, A., Sonel, N. ve Ergin, M., 1998, Geochemistry of Organic Matter in Holocene Sediments of the Southern Marmara Sea Shelves, Türkiye 12. Petrol Kongresi Kitabı, 121-139.
- Schleicher, M., Köster, J., Kulke, H. ve Weil, 1998. Reservoir and Source-Rock Characterisation of the Early Palaeozoic Interval in the Peribaltic Syncline, Northern Poland, Journal of Petroleum Geology, 21, 33-56.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M., 1978. Applications of Steranes, Terpanes, and Monoaromatics to the Maturation, Migration, and Source of Crude Oils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 77-95.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M., 1980. The Effect of Thermal Stress on Source Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry. In, Advances in Organic Geochemistry (A.G. Douglas ve J.R. Maxwell, eds.), Oxford, Pergamon Press, 229-237.
- Seifert W.K. ve Moldowan J.M., 1981. Paleoconstruction by Biological Markers. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 783-794.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M., 1986. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. In: Methods in Geochemistry and Geophysics (P.B. Johns, ed.), 24, 261-290.
- Sonel, N., Kayabalı, K., Sarı, A. ve Tozlu, E., 1987. Ahmetbeyler-Göynük-Bolu Civarının Jeolojisi ve Yapısal Özellikleri, S.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, cilt:2, Konya.

- Spiro, B., 1984. Effects of the Mineral Matrix on the Distribution of Geochemical Markers in Thermally Affected Sedimentary Sequences, Organic Geochemistry, 6, 543-559.
- Sthepinsky, V., 1941. Beypazarı-Nallıhan-Bolu-Gerede Bölgesi Jeolojisi Hakkında Rapor, Rapor No:1363, MTA.
- Sümer, A., Işık, A., Filazi, F.C. ve Akkuş, İ., 1978. Beypazarı Bitümlü Şistlerinin Rezerv ve Kaliteleri Hakkında Ön Rapor, MTA Raporu.
- Şener, M., 1992. Himmetoğlu (Bolu-Göynük) Neojen Baseninin Jeolojik-Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, H.Ü., F.B.E., Doktora Tezi, Ankara.
- Şener, M. ve Şengüler, İ., 1991. Beypazarı Bitümlü Marnlarının Jeolojisi ve Ekonomik Kullanım Alanları, Rapor No: 9202, MTA, Ankara.
- Şener, M ve Şengüler, İ., 1992a. Seyitömer Bitümlü Marnlarının Jeolojisi, Kullanım Olanakları ve Akışkan Yatakta Yakma Test Sonuçları, Rapor No: 9441, MTA, Ankara.
- Şener, M. ve Şengüler, İ., 1992b. Hatıldağ (Bolu-Göynük) Bitümlü Şeyl Sahasının Jeolojisi ve Teknolojik Kullanım Olanakları, Rapor No: 9445, MTA, Ankara.
- Şener, M ve Şengüler, İ., 1997. Geological, Mineralogical Characteristics of Oil Shale Bearing Deposits in the Hatıldağ Oil Shale Field, Fuel, 77, 8, 871-880.
- Şener, M., Şengüler, İ., ve Kök, M.V., (1994). Geological Consideration for the Economic Evaluation of Oil Shale Deposits in Turkey, Fuel, 74, 7, 999-1003.
- Şengüler, İ., İpeksever, M. ve Sümer, A., 1982. Seyitömer (Kütahya) Bitümlü Marn Sahasının Jeolojisi ve Ekonomik Olanakları, Rapor No: 7324, MTA, Ankara.
- Taka, M. 1987. Göynük (Bolu) Hatıldağ Bitümlü Şist Sondajları Raporu, Rapor No: 9318, MTA, Ankara.
- Taka, M. ve Şener, M., 1988. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) Sahasının Bitümlü Şeyl Olanakları ve Sondajları, Rapor No: 8533, MTA, Ankara.
- Talu, S., 1967, Bahçecik (İzmit) Bitümlü Şeylleri, M.T.A. Rapor No: 4667, Ankara.
- Tissot, B.P. ve Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo.
- Tran, K.L. ve Philippe, B., 1993. Oil and Rock Extract Analysis, In: Applied Petroleum Geochemistry (M.L., Bordenave, eds.), Paris.

- Volkman, J.K. ve Maxwell, J.R., 1986. Acyclic Isoprenoids as Biological Markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record* (R.B. Johns, ed.). Elsevier, New York, 1-42.
- Volkman, J.K., 1986. A Review of Sterol Biomarkers for Marine and Terrigenous Organic Matter. *Organic Geochemistry*, 9, 83-89.
- Volkman, J.K., 1988. Biological Marker Compounds as Indicators of the Depositional Environments of Petroleum Source Rocks. In, *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (A.J. Fleet, K. Kelts and M.R. Talbot, eds.), Oxford, Blackwell, 103-122.
- Wang H.D. ve Philp, R.P., 1997. Geochemical Study of Potential Source Rocks and Crude Oils in the Anadorka Basin, Oklahoma, *AAPG Bulletin*, 81, 249-275.
- Waples, D.W., 1985. *Geochemisrty in Petroleum Exploration*, Boston.
- Waples, D.W. ve Machihara, T., 1991. Biomarkers for Geologists-A pratical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. *AAPG Bulletin*, Methods in Exploration Series, No:9.
- Yalçın, M.N., Littke, R. ve Sachsenhofer, R.F., 1997. Thermal History of Sedimentary Basins. *Petroleum and Basin Evolution* (D.H. Welte, B. Horsfield ve D.R. Baker, eds.). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- Yanılmaz, E., İpeksever, M. ve Aslan, N., 1980a. Gölpaazarı (Bilecik) Bitümlü Şist Sahası Hakkında Rapor, Rapor No: 7060, MTA, Ankara.
- Yanılmaz, E., Taka, M., Şengüler, İ. ve Sümer, A., 1980b. Göynük (Bolu) Hatıldağ Bitümlü Şist sahasının Jeolojisi, Rapor No: 6996, MTA, Ankara.
- Ziegler, K.G.J., 1939. Hırka (Beypazarı) ve Karaköy (Nallıhan) Havalisindeki Bitümlü Şistler, Rapor No: 984, MTA.
- Zumberge, J.E., 1987. Prediction of Source Rock Characterictics Based on Terpane Biomarkers in Crude Oils: A Multivariate Statistical Approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 1625-1637.

## 6. EKLER



Ek Tablo 1. Beypazarı (Ankara) sahasında yer alan BB-1 sondajından alınan ABB-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları

<i>Pik No</i>	<i>Pik Name</i>	<i>Result</i>	<i>Retention Time (min)</i>	<i>Time Offset (min)</i>	<i>Height (counts)</i>	<i>Sep.Cod.</i>	<i>Width I/1 (sec)</i>
1		0.1090	5.371		11566	BV	10.6
2		9.3865	7.419		996402	VV	29.4
3		9.3510	9.717		992637	VB	6.4
4		0.15.02	17.819		15942	BV	6.4
5		0.9478	19.691		100610	VB	6.4
6		0.5135	23.824		54512	BV	6.1
7		0.1336	24.992		14180	VB	15.7
8		0.2482	28.736		26349	BV	7.4
9		0.9711	29.637		103081	VV	9.9
10		0.7699	30.341		81723	VV	3.8
11		0.9871	30.715		104783	VV	6.7
12		0.8302	31.195		88130	VV	6.4
13		0.2227	31.611		23641	VV	22.7
14		0.1563	33.029		16589	VV	7.0
15		0.2637	33.984		27992	VP	15.0
16		0.4152	35.723		44076	PV	7.0
17		0.2916	36.880		30957	VV	7.7
18		0.3693	38.245		39198	VV	16.6
19		2.1316	39.813		226279	VV	10.2
20		0.1878	40.971		19939	VP	8.3
21		0.7623	42.011		80919	PV	10.6
22		0.2105	42.443		22348	VV	14.1
23		0.4954	43.221		52585	VV	5.1
24		1.0471	43.824		111156	VV	4.2
25		0.4541	45.584		48209	VV	10.6
26		0.6023	47.088		63935	VV	6.4
27		0.3219	47.451		34166	VV	8.3
28		0.1658	48.149		176605	VV	0.0
29		0.2085	48.955		22134	VV	9.9
30		0.6710	49.765		71229	VV	5.1
31		0.2061	51.040		21883	VV	0.0
32		0.2055	51.120		21817	VV	0.0
33		0.1748	51.499		18552	VV	0.0
34		0.3434	52.261		36452	VV	17.6
35		0.4818	52.859		51147	VV	0.0
36		0.1743	53.088		18498	VV	45.8
37		0.7155	53.771		75958	VV	10.6
38		0.7688	54.165		81607	VV	6.7
39		0.1937	54.539		20561	VV	0.0
40		0.3059	54.987		32469	VV	0.0
41		0.9117	55.547		96777	VV	8.0
42		0.5737	55.920		60900	VV	27.8
43		0.2559	56.405		27165	VV	0.0
44	n-C <sub>17</sub>	3.3051	57.275	-0.000	350844	VV	6.7
45	n-Pristane	0.2746	57.509	0.000	29146	VV	0.0
46		0.5986	58.261		63545	VV	0.0
47		0.4482	59.125		47582	VV	0.0
48		0.4973	60.085		52793	VV	0.0
49	n-C <sub>18</sub>	0.4970	60.181	0.000	52443	VV	0.0
50	n-Phytane	5.8681	60.683	-0.000	622921	VV	6.4

Ek Tablo 1'in devamı

51	6.5951	61.205	700093	VV	5.8
52	1.1895	62.043	126272	VV	0.0
53	0.8416	62.507	89337	VV	0.0
54	1.1213	62.992	119032	VV	0.0
55	1.1884	63.776	126151	VV	53.4
56	0.9613	64.336	102049	VV	12.8
57	0.8947	64.869	94977	VV	0.0
58	0.6416	65.323	68110	VV	0.0
59	1.4076	65.771	149423	VV	0.0
60	0.8329	66.448	88409	VV	10.6
61	0.5609	67.115	59536	VV	0.0
62	1.0056	67.579	106745	VV	0.0
63	1.3664	68.368	145043	VV	0.0
64	0.6428	69.077	68239	VV	9.6
65	0.5400	69.669	57319	VV	0.0
66	0.8647	70.267	91790	VV	0.0
67	1.6519	70.779	175352	VV	0.0
68	0.9160	70.848	97231	VV	0.0
69	0.4336	71.419	46024	VV	21.4
70	0.3940	73.152	41827	VV	0.0
71	1.6202	73.792	171991	VV	0.0
72	0.5091	74.187	54040	VV	9.0
73	1.4551	74.907	154464	VV	0.0
74	0.5664	76.043	60126	VV	28.5
75	0.8332	76.672	88452	VV	0.0
76	0.4950	77.344	52542	VV	0.0
77	0.3831	78.507	40671	VV	0.0
78	0.5178	79.547	54969	VV	0.0
79	1.2189	80.352	129394	VV	0.0
80	1.4062	81.024	149269	VV	23.7
81	0.9172	82.267	97364	VV	11.8
82	0.2666	83.067	28298	VV	14.7
83	0.2672	83.499	28361	VV	0.0
84	0.3391	84.437	35997	VV	0.0
85	0.2169	85.136	23030	VV	0.0
86	0.2486	85.771	26394	VV	0.0
87	0.2939	86.235	31203	VV	0.0
88	0.3349	86.688	35548	VV	0.0
89	0.1539	87.365	16338	VV	0.0
90	0.2606	87.797	27665	VV	0.0
91	0.2412	88.907	25602	VV	0.0
92	0.6822	89.467	72420	VV	17.6
93	0.2229	89.856	23661	VB	0.0
94	0.1382	94.480	14670	BV	28.2
95	0.1532	95.616	16261	VV	10.2
96	0.1321	96.288	14018	VP	11.5
97	0.2089	96.917	22176	PV	17.3
98	0.1757	97.749	18646	VV	14.1
99	0.5277	99.760	56018	VB	64.6
100	0.5012	103.371	53209	BV	14.1
101	0.4156	104.827	44113	VP	54.4
102	1.1155	105.899	118415	PB	18.6
103	0.2366	108.176	25116	BV	43.5

Ek Tablo 1'in devamı

104	0.3176	109.435	33718	VV	41.3
105	0.1708	110.043	18129	VB	22.4
106	0.1753	111.227	18608	BV	0.0
107	0.2849	111.973	30246	VV	0.0
108	0.2960	112.768	31417	VP	24.6
109	2.1699	114.464	230342	PV	27.2
110	0.5735	116.827	60881	VV	48.0
111	0.4122	118.112	43751	VV	24.6
112	0.3936	118.629	41784	VV	25.6
113	0.2603	119.232	27632	VV	0.0
114	0.1415	120.240	15017	VB	16.6
115	1.4733	123.067	156395	BV	31.7
116	0.2998	123.749	31821	VV	25.3
117	0.7952	125.147	84409	VV	31.7
118	0.3345	127.264	35511	VV	0.0
119	0.4647	127.808	49331	VV	41.0
120	0.1598	128.693	16959	VB	31.7
<b>Totals</b>	<b>100.0001</b>		<b>0.000</b>		<b>10615282</b>

Total Unidentified Counts: 9559930 counts

Detected Peaks: 120

Rejected Peaks: 0

Identified Peaks: 4

Amount Standart: 1.000000

Multiplier: 1.000000

Divisior: 1.000000

Noise: 345 microVolts/sec

Baseline Offset: -105 microVolts



Tablo 2. Seyitömer (Kütahya) sahasında yer alan BS-5 sondajından alınan KS-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları

<i>Pik No</i>	<i>Pik Name</i>	<i>Result</i>	<i>Retention Time (dak)</i>	<i>Time Offset (dak)</i>	<i>Height (Counts)</i>	<i>Sep. Code</i>	<i>Width ½ (sec)</i>
1		0.0676	5.387		6336	BV	12.2
2		0.0788	5.829		7394	VP	10.2
3		10.6635	7.365		999955	PV	29.4
4		10.6595	9.691		999583	VV	3.8
5		0.0127	11.535		1195	TS	0.0
6		0.0113	12.288		1064	TS	0.0
7		0.0138	13.291		1295	TS	0.0
8		0.0439	14.117		4115	TS	0.0
9		0.0476	14.731		4468	TS	0.0
10		0.0165	16.683		1543	TF	0.0
11		0.2870	17.840		26911	TF	0.0
12		0.0239	19.376		2238	TF	0.0
13		1.2137	19.717		113810	VP	3.8
14		0.0381	20.309		3576	TF	0.0
15		0.0287	20.688		2689	TF	0.0
16		0.0119	21.701		1114	PV	3.8
17		0.0133	22.101		1247	VV	0.0
18		0.0270	22.437		2529	VV	3.8
19		0.0487	22.768		4567	VV	3.8
20		0.1135	23.365		10641	VV	6.7
21		0.4895	23.861		45902	VV	7.4
22		0.0648	24.811		6074	VV	0.0
23		0.2261	25.040		21203	VV	7.0
24		0.0187	25.488		1757	VV	0.0
25		0.0872	26.277		8176	VV	7.7
26		0.0666	26.603		6243	VV	0.0
27		0.0149	26.683		1401	VP	14.7
28		0.0755	27.680		7083	VV	10.2
29		0.0842	28.117		7893	VV	22.4
30		0.3085	28.779		28930	VV	9.3
31		0.1987	29.152		18637	VV	7.4
32		0.9059	29.621		84948	VP	8.0
33		0.6079	30.384		57006	PV	5.4
34		1.0383	30.731		97367	VV	5.1
35		0.8328	31.227		78091	VV	5.4
36		0.1595	31.648		14959	VV	11.8
37		0.0732	32.347		6867	VV	0.0
38		0.0322	32.475		3023	VV	0.0
39		0.0576	32.619		5406	VV	0.0
40		0.1860	33.061		17439	VV	6.24
41		0.0922	33.392		8649	VV	22.4
42		0.2439	33.936		22867	VV	20.8
43		0.0961	34.261		9009	VV	0.0
44		0.0749	34.640		7028	VV	0.0
45		0.0475	35.051		4458	VV	0.0
46		0.4247	35.755		39822	VV	4.8
47		0.0196	36.016		1839	VV	0.0
48		0.0413	36.288		3870	VV	0.0
49		0.2330	36.757		21850	VV	14.7
50		0.0486	37.467		4561	VV	0.0

Ek Tablo 2'nin devamı

51		0.3948	38.187		37020	VV	13.4
52		0.0518	38.592		4860	VV	0.0
53		0.0597	38.944		5594	VV	0.0
54		0.0947	39.445		8877	VV	0.0
55		2.0843	39.808		195455	VV	9.6
56		0.0842	40.565		7893	VV	0.0
57		0.1040	41.083		9753	TF	0.0
58		0.5144	41.984		48237	TF	15.7
59		0.1736	42.437		16276	VV	18.2
60		0.1427	42.965		13384	VV	0.0
61		0.4696	43.216		44036	VV	5.4
62		0.0354	43.488		3317	VV	0.0
63		0.6266	43.856		58757	VV	7.0
64		0.1412	44.229		13237	VV	18.9
65		0.0513	44.517		4812	VV	0.0
66		0.3382	45.547		31714	VV	11.5
67		0.0870	46.352		8156	VV	0.0
68		0.1316	46.795		12339	VV	0.0
69		0.5490	47.109		51477	VV	6.4
70		0.3835	47.477		35960	VV	6.4
71		0.1947	48.149		18260	VV	0.0
72		0.0982	48.299		9207	VV	0.0
73		0.1014	48.400		9511	VV	61.1
74		0.1931	48.955		18109	VV	0.0
75		0.4485	49.792		42062	VV	8.0
76		0.1723	51.051		16158	VV	0.0
77		0.2229	51.515		20898	VV	0.0
78		0.1838	51.904		17236	VV	0.0
79		0.2861	52.277		26827	VV	0.0
80		0.4629	52.875		43407	VV	14.4
81		0.1958	53.120		18365	VV	0.0
82		0.5874	53.787		55080	VV	12.8
83		0.6520	54.187		61145	VV	7.7
84		0.2685	54.539		25176	VV	0.0
85		0.3281	55.008		30769	VV	0.0
86		0.7019	55.573		65824	VV	9.0
87		0.4881	55.941		45772	VV	0.0
88		0.3254	56.320		30516	VV	0.0
89	n-C <sub>17</sub>	2.9185	57.291	-0.000	273680	VV	6.1
90	n-Pristane	0.8877	57.627	-0.000	83247	VV	8.0
91		0.4034	58.288		37829	VV	0.0
92		0.4179	58.720		39184	VV	0.0
93		0.3804	59.109		35667	VV	0.0
94	n-C <sub>18</sub>	0.4197	60.096	0.000	39353	VV	0.0
95	n-Phytane	4.2205	60.693	0.000	395774	VV	7.4
96		5.2564	61.205		492911	VV	5.4
97		0.7501	62.064		70341	VV	0.0
98		0.7567	62.512		70960	VV	0.0
99		0.8238	63.003		77249	VV	0.0
100		0.9476	63.781		88864	VV	25.6
101		0.8198	64.352		76877	VV	0.0
102		0.6998	64.880		65622	VV	0.0
103		1.0089	65.312		94612	VV	0.0

Ek Tablo 2'nin devamı

104	1.0158	65.760	95259	VV	17.6
105	0.4158	66.000	38995	VV	0.0
106	0.5026	67.136	47129	VV	0.0
107	0.7820	67.589	73335	VV	0.0
108	1.0122	68.379	94915	VV	11.5
109	0.5424	69.083	50863	VV	0.0
110	0.5012	69.659	47002	VV	0.0
111	0.6846	70.272	64193	VV	0.0
112	1.2737	70.784	119442	VV	16.0
113	0.3828	71.429	35900	VV	0.0
114	0.3771	72.315	35364	VV	0.0
115	0.3766	72.544	35312	VV	0.0
116	0.4343	73.147	40721	VV	0.0
117	1.1968	73.781	112224	VV	11.5
118	0.4487	74.261	42078	VV	0.0
119	1.3339	74.672	125087	VV	0.0
120	1.2955	74.901	121485	VV	15.4
121	0.3551	75.259	33298	VV	0.0
122	0.4904	76.048	45986	VV	0.0
123	0.6410	76.672	60113	VV	0.0
124	0.4484	77.371	42044	VV	0.0
125	0.6010	78.555	56357	VV	0.0
126	0.4516	79.552	42351	VV	0.0
127	0.9823	80.347	92112	VV	26.2
128	1.0833	81.008	101585	VV	11.2
129	0.3072	81.250	28808	VV	0.0
130	0.2691	81.723	25238	VV	0.0
131	0.7049	82.261	66105	VV	0.0
132	0.2755	82.576	25833	VV	37.4
133	0.3343	83.045	31351	VV	0.0
134	0.3276	83.472	30719	VV	0.0
135	0.3614	84.448	33889	VV	0.0
136	0.2566	85.232	24059	VV	0.0
137	0.2960	85.733	27758	VV	0.0
138	0.3176	86.235	29785	VV	0.0
139	0.3525	86.672	33059	VV	0.0
140	0.2546	87.312	23878	VV	0.0
141	0.2840	87.808	26632	VV	0.0
142	0.3233	88.901	30321	VV	0.0
143	0.5430	89.440	50920	VV	0.0
144	0.3032	89.888	28429	VV	0.0
145	0.2162	91.680	20273	VV	0.0
146	0.1538	92.709	14426	VV	0.0
147	0.1836	93.408	17214	VV	0.0
148	0.2242	94.475	21027	VV	0.0
149	0.1859	95.029	17436	VV	0.0
150	0.1978	95.589	18545	VV	0.0
151	0.1775	96.267	16648	VV	0.0
152	0.2469	96.875	23150	VV	0.0
153	0.2231	97.744	20924	VV	0.0
154	0.1754	98.667	16446	VV	0.0
155	0.2805	99.637	26301	VV	0.0
156	0.2332	100.379	21868	VV	0.0

Ek Tablo 2'nin devamı

157	0.1330	101.344	12471	VV	0.0
158	0.1384	101.653	12981	VV	0.0
159	0.1646	102.379	15437	VV	0.0
160	0.3979	103.301	37315	VV	0.0
161	0.1687	103.861	15815	VV	0.0
162	0.2201	104.256	20644	VV	0.0
163	0.1548	104.875	14514	VV	0.0
164	0.9525	105.808	89323	VV	20.8
165	0.1978	106.341	18550	VV	0.0
166	0.1433	107.120	13437	VV	0.0
167	0.3069	108.048	28779	VV	0.0
168	0.2757	109.072	25853	VV	0.0
169	0.3319	109.365	31124	VV	0.0
170	0.2077	109.968	19479	VV	0.0
171	0.0911	110.421	8539	VV	0.0
172	0.2220	111.163	20814	VV	0.0
173	0.2179	111.931	20432	VV	0.0
174	0.2515	112.672	23583	VV	0.0
175	1.6578	114.256	155455	VV	27.5
176	0.1700	115.579	15938	VV	0.0
177	0.4165	116.640	39058	VV	0.0
178	0.1665	117.387	15612	VV	0.0
179	0.2959	117.947	27747	VV	0.0
180	0.2779	118.459	26060	VV	0.0
181	0.1826	119.051	17124	VV	0.0
182	0.1192	120.133	11181	VV	0.0
183	0.0581	121.125	5450	VV	0.0
184	0.0471	121.749	4416	VV	0.0
185	1.2325	122.805	115577	VV	30.7
186	0.1945	123.589	18241	VV	0.0
187	0.1322	124.128	12393	VV	0.0
188	0.6422	124.971	60220	VV	42.9
189	0.0373	126.160	3495	VV	0.0
190	0.2690	127.072	25224	VV	0.0
191	0.3425	127.621	32113	VV	0.0
192	0.1208	128.501	11330	VV	0.0
193	0.0124	129.355	1165	VB	0.0
<b>Totals</b>	<b>100.0000</b>		<b>-0.000</b>	<b>9377352</b>	

Total Unidentified Counts: 8585297

Detected Pik: 202

Rejected Pik: 9

Identified Pik: 4

Ek Tablo 3. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasında yer alan 88/3 sondajından alınan BH-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları

<i>Pik No</i>	<i>Pik Name</i>	<i>Result</i>	<i>Retention Time (min)</i>	<i>Time Offset (min)</i>	<i>Height (counts)</i>	<i>Sep.Code</i>	<i>Width ½ (Sec)</i>
1		5.58	7.739		971969	BB	218.2
2		0.43	23.109		74410	BB	6.7
3		0.40	29.573		69584	BB	7.0
4		0.39	37.733		67541	BP	12.5
5		0.50	38.645		86310	PV	11.8
6	n-C <sub>11</sub>	1.44	39.269	0.000	251491	VB	10.9
7	n-C <sub>12</sub>	0.48	44.107	-0.000	84016	BV	21.1
8	n-C <sub>13</sub>	1.12	46.267	-0.000	194240	VV	5.1
9		0.74	46.619		128910	VV	5.4
10		0.48	47.328		83234	VV	9.6
11	n-C <sub>14</sub>	3.22	48.059	-0.000	560971	VV	7.4
12		0.60	48.805		104025	VV	18.6
13	n-C <sub>15</sub>	2.10	50.059	-0.000	364965	VV	4.5
14		1.14	50.448		199029	VV	9.0
15		0.80	52.048		138493	VV	25.0
16	n-C <sub>16</sub>	4.07	52.907	-0.000	708360	VV	7.4
17		3.12	53.317		543021	VV	6.4
18		1.21	55.019		210168	VV	0.0
19		0.75	55.227		130967	VV	0.0
20		0.87	55.605		150987	VV	0.0
21		0.80	55.925		138592	VV	0.0
22	n-C <sub>17</sub>	3.85	56.432	0.000	669894	VV	7.7
23	Pristane	3.84	56.827	-0.000	668863	VV	15.0
24		1.20	57.312		209528	VV	0.0
25		1.53	57.808		266019	VV	30.7
26		0.83	58.272		144334	VV	0.0
27		1.48	58.853		258440	VV	17.3
28	n-C <sub>18</sub>	4.20	59.376	0.000	731539	VV	6.7
29	Phytane	3.37	59.781	0.000	587550	VV	8.3
30		4.59	60.368		746794	VV	7.4
31		1.95	61.195		339597	VV	19.5
32		1.16	61.728		202842	VV	0.0
33	n-C <sub>19</sub>	3.39	62.187	-0.000	590788	VV	8.6
34		1.74	62.923		303559	VV	16.6
35		2.47	63.520		430357	VV	15.0
36		2.87	64.485		499853	VV	14.4
37	n-C <sub>20</sub>	2.65	64.875	-0.000	460812	VV	8.3
38		2.33	66.720		406069	VV	10.9
39	n-C <sub>21</sub>	2.06	67.461	0.000	357905	VV	8.3
40		1.31	68.117		227607	VV	0.0
41		1.09	68.693		189088	VV	0.0
42		0.83	69.259		144350	VV	0.0
43		0.13	69.936		197137	VV	35.5
44	n-C <sub>22</sub>	0.66	70.379	0.048	114374	VV	0.0
45		0.82	71.419		142754	VV	0.0
46		0.69	71.979		120334	VV	0.0
47	n-C <sub>23</sub>	1.32	72.624	0.000	230042	VV	9.6
48		4.06	73.749		706172	VV	14.7
49		2.59	74.901		450573	VV	8.3
50	n-C <sub>24</sub>	0.68	75.536	0.000	118045	VV	30.4

Ek Tablo 3'ün devamı

51		0.44	76.085		75879	VV	0.0
52		0.33	78.229		58007	VV	0.0
53	n-C <sub>25</sub>	1.05	78.933	0.000	182282	VV	12.5
54		2.20	79.648		382695	VB	10.2
55	n-C <sub>26</sub>	0.58	82.821	0.000	101776	BB	9.0
56	n-C <sub>27</sub>	1.84	87.653	0.000	320760	BB	10.6
57		0.49	90.757		85315	BB	10.9
58	n-C <sub>28</sub>	0.40	93.376	0.000	70422	BB	11.5
59	n-C <sub>29</sub>	0.95	100.736	0.000	166080	BB	17.6
60		0.50	119.051		87915	BV	25.3
61	n-C31	0.60	121.008	0.000	104856	VB	31.7
<b>Totals</b>		<b>100.00</b>		<b>0.047</b>	<b>17412488</b>		

Toplam Unidentified Counts: 9772455 counts

Detected Pik: 61

Rejected Pik:0

Identified Pik:22

Amount Standart:1.000000

Multiplier:1.000000

Divisor: 1.000000

Noise: 33 microVolts/sec

Baseline Offset:-55 microVolts



Ek Tablo 4. Hatıldığ (Göynük-Bolu) sahasında yer alan G-2 sondajından alınan BHD-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları

<i>Pik No</i>	<i>Pik Namei</i>	<i>Result</i>	<i>Retention Time (min)</i>	<i>Time Offset (min)</i>	<i>Height (counts)</i>	<i>Sep.Code</i>	<i>Width ½ (Sec)</i>
1		6.57	6.965		998196	BB	75.2
2		0.06	30.395		8951	BB	0.3
3		0.28	34.928		41788	BB	4.2
4		0.09	38.651		13805	BV	9.3
5	n-C <sub>12</sub>	0.30	39.131	0.032	45124	VV	6.4
6		0.13	39.707		20146	VV	5.1
7		0.09	40.304		13528	VV	0.3
8		0.08	40.779		11648	VP	6.1
9		0.08	41.403		12220	PV	0.3
10		0.06	42.005		9764	VV	35.5
11		0.10	42.587		15120	VV	10.2
12	n-C <sub>13</sub>	0.50	42.981	0.016	75667	VV	5.4
13		0.07	43.499		10282	VV	9.0
14		0.04	44.272		3137	VV	0.0
15		0.25	44.923		37732	VV	8.0
16		0.29	45.904		44258	VV	5.4
17		0.38	46.309		57438	VV	7.7
18	n-C <sub>14</sub>	0.67	46.640	0.037	102103	VV	6.4
19		0.16	47.301		24394	VV	0.0
20		0.92	48.875		140104	VV	5.1
21		0.26	49.339		39470	VV	0.0
22		1.03	49.771		156655	VV	7.0
23	n-C <sub>15</sub>	1.09	50.053	0.010	166013	VV	5.8
24		0.36	51.088		54616	VV	0.0
25		0.45	52.069		68758	VV	0.0
26		0.33	52.405		49953	VV	0.0
27		1.21	52.891		183248	VV	6.7
28	n-C <sub>16</sub>	1.25	53.296	0.011	189666	VV	6.4
29		0.50	53.632		76081	VV	0.0
30		0.46	54.112		69878	VV	0.0
31		1.24	54.981		137655	VV	8.6
32		0.81	55.253		122352	VV	0.0
33		0.59	55.515		89121	VV	0.0
34		0.60	56.016		91738	VV	0.0
35	n-C <sub>17</sub>	2.06	56.421	0.058	313465	VV	7.7
36	Pristane	4.17	56.768	0.048	633776	VV	6.1
37		0.66	57.424		100267	VV	0.0
38		1.04	57.888		157561	VV	0.0
39		0.77	58.256		117649	VV	0.0
40		0.90	58.853		136841	VV	0.0
41	n-C <sub>18</sub>	1.56	59.392	0.101	237397	VV	0.0
42	Fitane	4.67	59.808	0.069	708780	VV	5.8
43		2.58	60.363		391659	VV	10.9
44		1.05	61.136		159269	VV	0.0
45		1.48	61.755		224133	VV	0.0
46	n-C <sub>19</sub>	1.19	62.251	0.166	180768	VV	0.0
47		1.41	62.965		213567	VV	0.0
48		1.39	63.424		210519	VV	0.0
49		1.06	64.000		160726	VV	0.0
50		1.09	64.533		165101	VV	0.0



Ek Tablo 4'ün devamı

51	n-C <sub>20</sub>	1.49	64.917	0.133	226311	VV	0.0
52		1.37	66.267		208552	VV	0.0
53		1.80	66.688		273021	VV	0.0
54		1.28	67.131		194051	VV	0.0
55	n-C <sub>21</sub>	1.11	67.531	0.160	168239	VV	0.0
56		1.05	68.165		159706	VV	0.0
57		1.11	68.736		168771	VV	0.0
58		1.16	69.115		176447	VV	0.0
59	n-C <sub>22</sub>	0.97	69.936	-0.005	147553	VV	0.0
60		1.19	70.363		180828	VV	0.0
61		1.09	70.747		165662	VV	0.0
62		1.37	72.160		207641	VV	0.0
63	n-C <sub>23</sub>	1.94	72.635	0.016	278916	VV	0.0
64		2.18	73.723		331145	VV	25.9
65		1.03	74.869		157153	VV	0.0
66	n-C <sub>24</sub>	0.96	75.605	0.090	146368	VV	0.0
67		0.88	76.053		133196	VV	0.0
68		0.78	77.184		118114	VV	0.0
69		0.77	77.472		117053	VV	0.0
70		0.72	78.331		109450	VV	0.0
71	n-C <sub>25</sub>	0.99	79.088	0.245	150698	VV	0.0
72		1.25	79.643		189753	VV	26.2
73		0.59	80.032		90.157	VV	0.0
74		0.71	81.216		108236	VV	0.0
75	n-C <sub>26</sub>	0.68	82.565	-0.171	103158	VV	0.0
76		0.58	83.701		87730	VV	0.0
77		0.70	85.755		106054	VV	0.0
78		0.56	86.528		84596	VV	0.0
79	n-C <sub>27</sub>	0.66	87.675	0.240	99760	VV	0.0
80		0.50	88.299		76647	VV	0.0
81		0.46	88.741		69284	VV	0.0
82		0.47	90.656		72037	VV	0.0
83		0.39	91.232		59100	VV	0.0
84		0.43	92.667		66020	VV	0.0
85	n-C <sub>28</sub>	0.43	93.531	0.363	64651	VV	0.0
86		0.48	94.144		73517	VV	0.0
87		0.45	94.752		68053	VV	0.0
88		1.21	95.803		183638	VV	21.4
89		0.32	96.832		48504	VV	0.0
90		0.34	97.643		52061	VV	0.0
91		2.03	98.731		308458	VV	26.6
92		0.31	99.936		46577	VV	0.0
93	n-C <sub>29</sub>	0.72	100.635	0.331	109522	VV	63.7
94		0.32	101.915		48876	VV	0.0
95		0.51	102.795		77489	VV	0.0
96		0.90	103.493		136581	VV	39.7
97		0.60	104.299		91740	VV	0.0
98		0.29	104.832		44102	VV	0.0
99		1.72	107.237		261588	VV	38.7
100		0.39	107.963		58887	VV	0.0
101		0.32	108.741		49055	VV	0.0
102	n-C <sub>30</sub>	0.58	109.589	0.277	88576	VV	49.0
103		0.22	110.165		33279	VV	0.0

Ek Tablo 4'ün devamı

104	0.62	111.467	94705	VV	53.4
105	0.24	112.363	36037	VV	0.0
106	0.93	114.283	141043	VV	31.7
107	1.58	115.904	239366	VV	36.8
108	0.18	117.099	27846	VV	0.0
109	0.33	118.635	50534	VV	0.0
110	0.17	119.413	26327	VV	0.0
111	0.25	120.581	37531	VV	0.0
112	0.30	121.920	44889	VV	60.8
113	0.27	123.435	40661	VV	0.0
114	0.43	124.565	64918	VV	0.0
115	0.75	125.397	113816	VV	72.6
116	0.10	127.147	15610	VV	0.0
117	0.16	128.619	25009	VP	0.0
118	0.03	129.760	4616	PB	0.0
<b>Totals</b>	<b>100</b>		<b>2.227</b>		<b>1518456</b>

Total Unidentified Counts: 10948043

Detected Pik: 118

Rejected Pik: 0

Identified Pik:21

Amount Standart: 1.000000

Multiplier: 1.000000

Divisor: 1.000000

Noise: 20 microVolts/sec

Baseline Offset: -398 microVolts

Ek Tablo 5. Gölpaazarı (Bilecik) sahasından alınan BG-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları

<i>Pik No</i>	<i>Pik Name</i>	<i>Result</i>	<i>Retention Time (min)</i>	<i>Time Ofset (min)</i>	<i>Height (counts)</i>	<i>Sep.Code</i>	<i>Width ½ (Sec)</i>
1		0.00	0.992		63	BV	15.0
2		0.00	1.963		95	VV	0.0
3		0.00	2.549		81	VV	0.0
4		0.00	3.072		57	VV	0.0
5		0.00	3.621		68	VV	0.0
6		0.00	3.957		74	VP	26.6
7		0.01	4.944		942	PV	17.3
8		0.02	5.392		1568	VP	15.4
9		10.61	7.205		999472	PV	132.2
10		0.04	15.605		4140	TS	0.0
11		0.09	17.125		8479	TS	0.0
12		0.02	19.195		1845	TS	0.0
13		0.01	19.755		634	TS	0.0
14		0.02	20.229		1541	TS	0.0
15		0.01	20.725		932	TS	0.0
16		0.21	21.797		19337	TS	0.0
17		0.00	22.320		301	TF	0.0
18		0.02	22.565		1617	TF	0.0
19		0.08	23.093		7635	TS	0.0
20		0.03	24.320		3151	TS	0.0
21		0.05	25.381		4269	TS	0.0
22		0.07	26.283		6489	TS	0.0
23		0.05	26.837		4246	TS	0.0
24		0.13	27.259		12561	TF	0.0
25		0.07	27.797		6234	TF	0.0
26		0.16	28.181		14958	TF	0.0
27		0.33	28.933		31104	TS	0.0
28		0.09	29.525		8669	TS	0.0
29		0.09	30.352		8512	TS	0.0
30		0.05	30.875		4977	TF	0.0
31		0.13	31.184		12048	TF	0.0
32		0.16	31.477		14878	TF	0.0
33		0.12	31.776		11523	TF	0.0
34		0.06	32.240		5230	TF	0.0
35		0.10	33.109		9299	TF	0.0
36		0.03	33.488		2443	TF	0.0
37		0.04	33.861		3539	TF	0.0
38		0.06	34.491		5362	TF	0.0
39		0.12	34.891		11539	TF	0.0
40		0.11	35.515		10277	TF	0.0
41		0.12	36.149		11728	TS	0.0
42		0.14	37.547		13053	TF	0.0
43		0.05	37.931		4300	TF	0.0
44		0.09	38.560		8073	TF	0.0
45		0.80	39.414		75594	TF	0.0
46		0.22	39.680		20428	TF	0.0
47		0.09	40.304		8136	TF	0.0
48		0.02	40.688		2224	TF	0.0
49		0.21	41.291		19871	TF	0.0
50		0.18	41.707		16882	TF	0.0

Ek Tablo 5'in devamı

51		0.44	42.021		41213	TF	0.0
52		0.26	42.949		24836	TF	0.0
53		0.08	44.080		7816	TF	0.0
54		1.01	44.869		95550	TF	0.0
55		0.63	45.840		59175	TF	0.0
56	n-C <sub>14</sub>	1.45	46.245	0.000	136787	VV	7.0
57		0.91	46.603		86035	VV	7.7
58		0.37	47.253		35276	VV	0.0
59		0.23	47.637		21315	VV	0.0
60		0.43	47.989		40136	VV	0.0
61		0.55	48.272		52209	VV	16.0
62	n-C <sub>15</sub>	1.91	48.837	0.000	180288	VV	6.1
63		0.37	49.451		34917	VV	0.0
64		0.40	49.675		37267	VV	0.0
65		1.23	50.027		115639	VV	6.1
66		0.57	50.405		53338	VV	27.5
67		0.35	51.029		32563	VV	0.0
68		0.70	51.447		66264	VV	17.9
69	n-C <sub>16</sub>	2.74	52.064	0.000	258640	VV	6.4
70		0.36	52.757		34347	VV	0.0
71		0.64	53.205		60321	VV	36.5
72		0.54	53.648		50568	VV	0.0
73		0.85	54.827		80551	VV	23.0
74		0.40	55.120		37506	VV	0.0
75		0.36	55.888		33500	VV	0.0
76	n-C <sub>17</sub>	3.79	56.341	0.000	357589	VV	5.4
77	Pristane	4.32	56.693	0.000	407126	VV	7.0
78		0.48	57.232		45130	VV	0.0
79		0.99	57.691		93308	VV	12.5
80		0.52	58.165		48730	VV	0.0
81		0.46	58.880		43576	VV	0.0
82		1.93	59.328		181754	VV	6.7
83	n-C <sub>18</sub>	6.43	59.739	-0.000	605918	VV	6.4
84	Phytane	3.00	60.256	0.000	283115	VV	5.8
85		0.57	60.496		53813	VV	0.0
86		0.70	61.104		65822	VV	0.0
87		0.63	61.696		59513	VV	0.0
88	n-C <sub>19</sub>	1.72	62.075	-0.000	161621	VV	12.2
89		0.56	62.651		52526	VV	0.0
90		1.36	63.307		127898	VV	10.9
91		0.63	63.915		59030	VV	0.0
92		0.73	64.437		69117	VV0	0.0
93	n-C <sub>20</sub>	1.99	64.795	-0.000	187398	VV	6.7
94		1.03	65.936		97235	VV	0.0
95		0.78	66.512		73462	VV	0.0
96		0.88	67.088		83169	VV	0.0
97	n-C <sub>21</sub>	1.66	67.376	0.000	156165	VV	8.3
98		0.51	68.208		48035	VV	0.0
99		0.74	68.555		69850	VV	0.0
100		0.67	69.205		63301	VV	0.0
101		0.77	69.664		72622	VV	0.0
102	n-C <sub>22</sub>	1.31	69.899	-0.000	123650	VV	20.2
103		0.50	70.283		47292	VV	0.0

Ek Tablo 5'in devamı

104		0.83	71.051		78397	VV	0.0
105		0.50	71.915		47354	VV	0.0
106	n-C <sub>23</sub>	1.70	72.603	-0.000	160206	VV	9.0
107		0.51	73.024		47848	VV	0.0
108		0.50	73.403		46884	VV	0.0
109		0.73	73.680		68898	VV	0.0
110		0.51	74.800		48230	VV	0.0
111	n-C <sub>24</sub>	1.14	75.515	-0.000	107192	VV	22.7
112		0.55	76.059		52003	VV	0.0
113		0.48	77.136		45076	VV	0.0
114		0.86	78.005		81348	VV	0.0
115	n-C <sub>25</sub>	1.53	78.864	0.000	144344	VV	9.9
116		0.44	79.488		41201	VV	0.0
117		0.49	80.683		45708	VV	0.0
118		0.54	81.568		51268	VV	0.0
119	n-C <sub>26</sub>	0.98	82.757	0.000	92519	VV	17.3
120		1.00	84.352		94255	VV	0.0
121		0.43	84.869		40555	VV	92.5
122		0.35	85.275		32923	VV	0.0
123		0.33	86.240		30921	VV	0.0
124		0.32	86.667		29866	VV	0.0
125		0.38	87.056		36185	VV	0.0
126	n-C <sub>27</sub>	1.94	87.531	-0.000	182569	VV	11.8
127		0.34	87.973		31820	VV	0.0
128		0.37	88.533		34671	VV	0.0
129		0.25	89.200		23588	VV	0.0
130		0.31	90.437		29654	VV	0.0
131		0.29	91.365		27119	VV	0.0
132		0.32	92.517		30440	VV	0.0
133	n-C <sub>28</sub>	0.66	93.264	0.000	62041	VV	23.0
134		0.40	94.192		38050	VV	0.0
135		0.40	95.493		38001	VV	0.0
136		0.20	96.368		18800	VV	0.0
137		0.26	97.269		24673	VV	0.0
138		0.31	98.091		29193	VV	0.0
139		0.28	98.880		26135	VV	0.0
140		0.24	99.819		23035	VV	0.0
141	n-C <sub>29</sub>	0.96	100.491	-0.000	90223	VV	20.2
142		0.16	101.605		14865	VV	0.0
143		0.22	102.203		20305	VV	0.0
144		0.21	102.981		20191	VV	0.0
145		0.20	103.829		19222	VV	0.0
146		0.19	105.157		18067	VV	0.0
147		0.20	105.717		19084	VV	0.0
148		0.50	106.805		47481	VV	192.3
149		0.16	108.608		15055	VV	0.0
150	n-C <sub>30</sub>	0.44	109.312	0.000	41278	VV	97.9
151		0.10	110.416		9557	VV	0.0
152		0.12	111.061		10897	VV	0.0
153		0.14	111.632		13626	VV	0.0
154		0.15	112.501		14536	VV	0.0
155		0.25	114.320		23976	VV	0.0
156		0.08	116.160		7747	VV	0.0

## Ek Tablo 5'in devamı

157	0.14	116.853	12918	VV	0.0
158	0.13	117.248	11892	VV	0.0
159	0.05	118.048	4894	VV	0.0
160	0.13	118.608	12070	VV	0.0
161	0.06	119.600	5879	VV	0.0
162	0.39	120.507	36988	VV	0.0
163	0.24	121.627	22332	VV	0.0
164	0.07	123.019	6573	VV	0.0
165	0.13	124.395	11950	VV	0.0
166	0.22	125.232	20577	VP	0.0
167	0.09	127.824	8366	PV	0.0
168	0.02	128.859	1779	VP	0.0
169	0.04	129.712	3531	PB	0.0
<b>Totals</b>	<b>100</b>	<b>-0.001</b>	<b>9423136</b>		

Total Unidentified Counts: 5684470 counts

Detected Peaks: 173      Rejected Pik: 4      Identified Pik: 19

Amount Standart: 1.000000      Multiplier: 1.000000      Divisior: 1.000000

Noise: 3 microvolts/sec      Baseline Offset: 30 microVolts



Ek Tablo 6. Bahçecik (İzmit) sahasından alınan İB-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi (GC) analiz sonuçları

<i>Pik No</i>	<i>Pik Name</i>	<i>Result</i>	<i>Retention Time (min)</i>	<i>Time Offset (min)</i>	<i>Height (counts)</i>	<i>Sep.Code</i>	<i>Width ½ (Sec)</i>
1		12.08	6.912		987868	BB	59.8
2		1.06	28.187		86455	BB	6.1
3		0.69	30.363		56796	BP	6.4
4		0.62	31.483		50503	PB	20925.8
5		1.46	34.891		119123	BB	6.1
6	n-C <sub>12</sub>	2.59	39.099	-0.000	211682	BV	4.2
7		1.38	39.680		113069	VV	5.8
8		0.75	40.267		60937	VV	6.1
9		0.63	41.712		51340	VV	0.0
10		1.67	41.995		136588	VV	5.4
11		1.01	42.507		82811	VV	7.4
12	n-C <sub>13</sub>	3.04	42.965	0.000	248592	VV	4.2
13		3.57	44.869		291864	VV	5.1
14		1.58	45.877		129052	VV	6.4
15	n-C <sub>14</sub>	3.38	46.603	-0.000	276372	VV	5.1
16		1.08	47.195		88483	VV	8.0
17		4.86	48.875		397509	VP	5.4
18	n-C <sub>15</sub>	3.22	50.043	-0.000	263522	PV	6.1
19		1.11	50.560		90797	VV	0.3
20		0.92	50.997		75262	VV	7.4
21		1.13	52.069		92778	VV	8.6
22		0.84	52.832		68800	VV	7.4
23	n-C <sub>16</sub>	3.09	53.285	0.000	252924	VV	6.4
24		3.57	54.912		291510	VV	4.5
25	n-C <sub>17</sub>	3.53	56.363	-0.000	288902	VV	5.4
26	Pristane	11.81	56.720	0.000	965145	VP	6.1
27	n-C <sub>17</sub>	2.76	59.291	-0.000	225575	PV	4.5
28	Phytane	7.73	59.739	-0.000	632145	VP	6.7
29	n-C <sub>19</sub>	2.68	62.085	0.000	219032	PB	6.1
30	n-C <sub>20</sub>	2.50	64.784	0.000	204712	BB	4.2
31	n-C <sub>21</sub>	1.79	67.371	-0.000	146141	BV	6.4
32		0.92	68.880		75299	VV	7.4
33	n-C <sub>22</sub>	1.97	69.941	0.000	161283	VB	6.1
34	n-C <sub>23</sub>	2.27	72.619	-0.000	185848	BB	4.8
35	n-C <sub>24</sub>	1.34	75.515	-0.000	109348	BB	6.7
36	n-C <sub>25</sub>	1.62	78.843	-0.000	132291	BB	6.7
37	n-C <sub>26</sub>	1.40	82.736	0.000	114400	BB	8.0
38	n-C <sub>27</sub>	1.15	87.435	-0.000	94085	BB	9.0
39	n-C <sub>28</sub>	0.58	93.168	0.000	47394	BB	10.2
40	n-C <sub>29</sub>	0.60	100.304	0.000	49274	BB	11.5
<b>Totals</b>		<b>100</b>		<b>-0.002</b>	<b>8175513</b>		

Total Unidentified Counts: 3346845

Detected pik: 40

Amount Standart: 1.000000

Noise: 25 microvolt/sec

Rejected Pik: 0

Multirlier: 1.000000

Baseline Offset: 127 microVolts

Identified Pik: 20

Divisor: 1.000000



Ek Tablo 7. Beypazarı (Ankara) sahasında yer alan BB-1 sondajından alınan ABB-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi -Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
70.69	5124.10	493.07	2.09	2.21
73.02	3017.93	268.25	1.14	1.30
76.21	1278.11	188.45	0.80	0.55
76.52	1649.88	190.54	0.81	0.71
76.86	1188.58	179.52	0.76	0.51
79.41	1429.05	160.69	0.68	0.62
81.17	18945.85	1375.33	5.83	8.17
81.57	10014.97	801.81	3.40	4.32
82.07	2100.54	195.44	0.83	0.91
83.41	2612.96	263.98	1.12	1.13
83.74	1945.11	137.57	0.58	0.84
84.03	3796.01	300.63	1.27	1.64
85.12	4100.51	245.23	1.04	1.77
86.67	2224.56	253.14	1.07	0.96
87.15	41515.70	2923.63	12.40	17.90
87.70	2968.41	217.49	0.92	1.28
88.17	5770.94	346.04	1.47	2.49
88.89	2423.89	236.92	1.00	1.05
89.22	5358.50	295.07	1.25	2.31
90.87	4706.82	382.14	1.62	2.03
91.99	88767.32	6444.42	27.32	38.27
92.41	1798.56	237.91	1.01	0.78
94.20	11642.68	783.04	3.32	5.02
97.68	4436.82	250.59	1.06	1.91
99.70	3112.97	219.28	0.93	1.34

Ek Tablo 8. Beypazarı (Ankara) sahasında yer alan BB-1 sondajından alınan ABB-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
40.45	4005.88	327.93	0.74	2.44
40.71	2757.81	281.85	0.64	1.68
45.12	7140.78	445.52	1.00	4.35
45.93	2589.30	316.25	0.71	1.58
48.89	4060.38	577.38	1.30	2.47
49.84	3595.19	520.27	1.17	2.19
54.63	4141.10	567.55	1.28	2.52
56.61	2015.09	284.17	0.64	1.23
64.92	1479.26	217.18	0.49	0.90
75.31	2439.28	260.52	0.59	1.49
75.64	2505.36	268.95	0.61	1.53
79.33	2914.33	188.95	0.43	1.77
81.60	4296.40	312.49	0.70	2.62
84.53	5415.05	359.99	0.81	3.30
86.70	3885.47	357.39	0.81	2.37
88.36	8891.31	588.99	1.33	5.41
94.13	16132.70	1266.79	2.86	9.82
94.39	2404.40	241.65	0.54	1.46
97.63	3416.56	179.63	0.40	2.08
99.37	30857.59	2302.82	5.19	18.79
100.11	4468.21	286.13	0.65	2.72
101.87	6236.95	486.91	1.10	3.80
106.42	7238.42	544.64	1.23	4.41
107.40	4794.30	314.63	0.71	2.92
113.00	2904.12	216.03	0.49	1.77
114.45	3446.37	189.13	0.43	2.10
116.33	4419.59	331.77	0.75	2.69
131.49	5706.17	437.71	0.99	3.47
134.35	2798.50	227.46	0.51	1.70
137.25	7275.75	452.86	1.02	4.43

Ek Tablo 9. Seyitömer (Kütahya) sahasında yer alan BS-5 sondajından alınan KS-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
70.78	7937.50	693.86	3.52	5.49
73.16	5229.74	483.55	2.45	3.61
75.06	1906.00	181.79	0.92	1.32
76.33	2779.29	257.52	1.31	1.92
76.61	3700.56	321.75	1.63	2.56
76.97	2121.76	244.13	1.24	1.47
77.66	1329.95	136.73	0.69	0.92
79.45	4349.84	241.00	1.22	3.01
79.69	1924.66	143.79	0.73	1.33
80.83	3594.17	228.05	1.16	2.48
81.16	7815.93	441.40	2.24	5.40
81.66	11605.01	983.10	4.99	8.02
82.16	4748.66	426.35	2.16	3.28
82.52	1480.35	203.54	1.03	1.02
83.47	4358.68	485.78	2.46	3.01
84.09	7251.97	375.44	1.90	5.01
85.19	3158.83	235.12	1.19	2.18
86.31	1389.00	173.97	0.88	0.96
86.57	776.29	145.74	0.74	0.54
86.81	1882.55	201.54	1.02	1.30
87.38	6943.31	454.57	2.31	4.80
87.81	3546.46	366.27	1.86	2.45
88.26	3709.26	322.83	1.64	2.56
88.62	3515.85	311.47	1.58	2.43
89.33	3630.92	279.09	1.42	2.51
90.91	7893.16	548.32	2.78	5.46
91.86	9447.82	696.30	3.53	6.53
92.22	6902.17	582.31	2.95	4.77
94.31	10562.29	666.05	3.38	7.30
96.05	1045.79	122.91	0.62	0.72
97.70	4827.67	280.09	1.42	3.34
99.79	3320.92	248.80	1.26	2.30

Ek Tablo 10. Seyitömer (Kütahya) sahasında yer alan BS-5 sondajından alınan KS-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
40.48	3248.58	240.31	0.60	0.63
40.69	2361.52	279.78	0.70	0.45
45.17	4045.28	363.70	0.91	0.78
48.89	1557.94	266.61	0.67	0.30
54.67	5084.08	654.11	1.64	0.98
56.65	2468.49	305.96	0.77	0.48
64.96	3960.39	426.72	1.07	0.76
67.51	2553.60	197.67	0.50	0.49
69.27	1964.92	204.99	0.51	0.38
75.42	4849.67	496.11	1.24	0.93
75.73	4978.99	488.77	1.23	0.96
77.04	3886.64	350.19	0.88	0.75
77.73	5544.01	337.02	0.84	1.07
78.69	2410.72	244.62	0.61	0.46
79.42	6840.05	383.76	0.96	1.32
81.45	2896.09	249.81	0.63	0.56
81.69	1406.94	244.51	0.61	0.27
82.50	3050.87	259.72	0.65	0.59
84.67	8930.25	777.30	1.95	1.72
86.74	18063.35	1640.24	4.11	3.48
87.38	1671.67	191.30	0.48	0.32
88.62	132175.68	10713.82	26.86	25.44
94.19	67033.74	4817.78	12.08	12.90
97.01	13847.98	1169.66	2.93	2.67
97.70	8050.12	284.49	0.71	1.55
99.44	39616.80	3058.41	7.67	7.63
99.98	6658.71	428.38	1.07	1.28
101.32	25640.23	1951.35	4.89	4.94
101.96	7947.17	664.08	1.66	1.53
106.51	15910.93	1067.31	2.68	3.06
107.47	25710.91	1613.51	4.05	4.95
109.28	21168.99	1238.86	3.11	4.07
113.09	8342.90	531.48	1.33	1.61
114.57	6558.95	448.03	1.12	1.26
116.30	3917.19	303.96	0.76	0.75
119.64	5239.84	392.80	0.98	1.01
121.21	4406.47	336.30	0.84	0.85
129.81	2922.83	198.58	0.50	0.56
131.53	9895.68	668.88	1.68	1.90
132.19	2314.82	196.16	0.49	0.45
134.34	3783.59	283.30	0.71	0.73
137.29	8159.23	530.39	1.33	1.57
140.08	3262.20	214.16	0.54	0.63
155.29	5195.46	378.27	0.95	1.00

Ek Tablo 11. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasında yer alan 88/3 sondajından alınan BH-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
70.59	6837.52	622.64	1.97	2.03
72.97	5412.69	434.21	1.37	1.61
74.87	1941.79	189.68	0.60	0.58
76.16	2430.40	199.54	0.63	0.72
76.40	3296.28	308.63	0.97	0.98
81.02	29662.46	1545.07	4.88	8.82
81.45	8166.14	724.74	2.29	2.43
81.92	2598.69	280.56	0.89	0.77
83.26	73734.77	5113.59	16.15	21.93
84.02	8014.50	383.85	1.21	2.38
85.02	4729.11	267.98	0.85	1.41
86.54	5467.56	279.04	0.88	1.63
87.21	10471.70	557.23	1.76	3.11
87.59	6195.82	413.56	1.31	1.84
88.30	11135.90	384.41	1.21	3.31
89.11	28437.93	1615.54	5.10	8.46
90.68	6564.21	480.47	1.52	1.95
91.44	2490.90	234.58	0.74	0.74
91.92	27259.22	1363.74	4.31	8.11
94.06	70052.28	4173.94	13.18	20.83
97.02	10399.75	1034.84	3.27	3.09
99.11	5308.66	218.17	0.69	1.58
99.45	5679.76	299.78	0.95	1.69

Ek Tablo 12. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) sahasında yer alan 88/3 sondajından alınan BH-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
40.53	22115.04	1744.87	2.16	2.40
41.96	7277.60	337.04	0.42	0.79
45.06	7570.25	986.29	1.22	0.82
45.29	6496.83	690.77	0.85	0.70
64.78	6078.01	674.15	0.83	0.66
75.21	38.32.03	394.15	0.49	0.42
77.40	4572.52	396.70	0.49	0.50
84.40	12832.48	1225.65	1.52	1.39
85.97	6085.13	317.92	0.39	0.66
86.54	33878.17	3653.94	4.52	3.67
88.35	149231.32	11517.77	14.25	16.18
90.73	11350.67	637.76	0.79	1.23
91.21	6118.89	376.22	0.47	0.66
93.97	90766.82	5298.82	6.55	9.84
95.21	6739.49	463.75	0.57	0.73
96.78	30472.58	1583.15	1.96	3.30
99.16	116617.02	8618.71	10.66	12.65
101.02	59523.59	4102.27	5.07	6.46
101.68	27878.23	2300.76	2.85	3.02
106.22	15341.18	1147.77	1.42	1.66
107.12	35496.43	2622.24	3.24	3.85
108.17	24952.42	772.42	0.96	2.71
108.88	74660.38	5258.76	6.50	8.10
109.69	8926.33	517.29	0.64	0.97
112.79	9202.13	631.21	0.78	1.00
114.26	11848.15	818.53	1.01	1.28
118.65	19915.43	744.16	0.92	2.16
119.36	53515.43	3000.01	3.71	5.80
127.08	11539.23	883.96	1.09	1.25
136.51	18970.59	976.25	1.21	2.06
137.06	17698.52	1103.83	1.37	1.92
143.97	10596.47	427.26	0.53	1.15

Ek Tablo 13. Hatıldağ (Göynük-Bolu) sahasında yer alan G-2 sondajından alınan BHD-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
70.58	16889.33	1407.08	7.14	0.79
72.91	22735.10	1418.52	7.20	1.07
74.82	8330.92	705.27	3.58	0.39
76.05	10328.27	623.95	3.17	0.48
76.72	6605.75	650.86	3.30	0.31
77.44	6798.91	385.24	1.96	0.32
78.05	5812.30	583.84	2.96	0.27
79.01	12768.18	768.15	3.90	0.60
79.53	14835.36	1401.90	7.11	0.70
81.05	184106.88	12233.50	62.09	8.64
81.72	56825.36	3167.17	16.07	2.67
83.38	387791.77	30101.00	152.77	18.19
85.04	43667.71	4000.50	20.30	2.05
87.04	204185.91	7028.69	35.67	9.58
87.56	11881.20	1029.25	5.22	0.56
88.09	18412.05	1712.63	8.69	0.86
89.18	407313.06	25020.63	126.99	19.11
90.36	10506	550.71	2.79	0.49
90.79	77979.43	6888.85	34.96	3.66
91.88	143531.31	8635.78	43.83	6.73
94.16	437181.85	28868.34	146.51	20.51
95.77	7753.47	548.73	2.78	0.36
97.05	4098.55	418.53	2.12	0.19
98.86	26219.62	1466.18	7.44	1.23
99.57	5201.36	439.54	2.23	0.24



Ek Tablo 14. Hatıldığ (Göynük-Bolu) sahasında yer alan G-2 sondajından alınan BHD-10 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
45.85	6777.45	938.96	3.30	0.91
48.76	4258.33	697.13	2.45	0.57
54.57	9432.64	1031.46	3.63	1.27
56.57	7206.78	736.54	2.59	0.97
64.76	9010.00	958.91	3.37	1.21
75.20	18430.30	698.51	2.46	2.48
75.48	8660.32	737.26	2.59	1.16
81.72	36484.62	2106.82	7.41	4.90
84.42	12574.83	1141.80	4.02	1.69
86.52	42760.75	4309.49	15.17	5.74
88.37	12782.51	706.81	2.49	1.72
91.83	7898.62	724.29	2.55	1.06
93.98	52371.44	4748.81	16.71	7.03
96.77	28535.02	1364.78	4.80	3.83
99.24	230453.98	13990.82	49.24	30.95
100.48	10567.56	892.90	3.14	1.42
101.05	14947.28	1149.62	4.05	2.01
101.62	46643.38	3129.12	11.01	6.26
106.19	10112.92	785.78	2.77	1.36
107.10	26930.82	1491.08	5.25	3.62
107.77	96807.43	6597.87	23.22	13.00
114.20	10964.13	654.05	2.30	1.47
122.72	10958.64	785.69	2.77	1.47
132.25	12713.85	719.51	2.53	1.71
143.73	16373.67	658.61	2.32	2.20

Ek Tablo 15. Gölpaazarı (Bilecik) sahasından alınan BG-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
70.54	11138.06	1104.96	1.42	0.34
71.58	16921.38	1317.22	1.70	0.52
72.87	20295.38	1607.83	2.07	0.63
76.06	22672.60	954.98	1.23	0.70
76.68	10284.22	968.87	1.25	0.32
79.01	33355.86	1780.70	2.29	1.03
79.54	11181.83	1078.70	1.39	0.35
81.01	203573.65	9627.04	12.40	6.30
83.27	678506.31	58243.22	75.04	20.98
83.88	15453.46	1403.31	1.81	0.48
84.99	47761.90	4637.20	5.97	1.48
87.17	303222.23	11143.97	14.36	9.38
87.60	38181.61	3353.94	4.32	1.18
89.13	683467.90	38208.36	49.23	21.14
89.68	19167.45	1706.70	2.20	0.59
90.68	26054.67	2370.15	3.05	0.81
91.81	274832.22	13212.66	17.02	8.50
94.07	795162.07	57294.78	73.82	24.59
95.38	12157.86	903.09	1.16	0.38
96.95	9994.90	1078.23	1.39	0.31

Ek Tablo 16. Gölpaazarı (Bilecik) sahasından alınan BG-4 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA%</i>
40.56	25795.60	2486.12	1.98	1.09
40.99	13845.30	1464.61	1.16	0.58
41.89	23166.47	2132.05	1.69	0.98
45.03	27084.90	1303.21	1.04	1.14
45.84	19118.06	1780.39	1.41	0.81
46.99	15211.44	1471.86	1.17	0.64
47.70	5521.35	1065.50	0.85	0.23
48.79	16637.04	3200.14	2.54	0.70
49.75	28746.05	3830.60	3.04	1.21
51.36	7486.09	1131.55	0.90	0.32
54.68	24156.73	1744.29	1.39	1.02
58.30	29045.02	3345.32	2.66	1.22
58.87	10336.95	1123.33	0.89	0.44
64.73	15184.51	1562.24	1.24	0.64
69.01	12053.04	1158.03	0.92	0.51
75.15	19779.65	976.78	0.78	0.83
77.34	13760.49	1158.44	0.92	0.58
86.52	38781.23	4245.09	3.37	1.63
87.17	31886.52	1933.28	1.54	1.34
88.35	445753.63	36425.96	28.94	18.79
89.00	17053.13	1047.59	0.83	0.72
91.77	24156.31	2034.76	1.62	1.02
93.94	66626.67	7125.18	5.66	2.81
96.72	66428.93	4629.01	3.68	2.80
99.14	429332.83	29876.81	23.74	18.10
100.98	78461.52	6076.19	4.83	3.31
101.65	132116.15	9489.31	7.54	5.57
106.17	50887.29	2019.43	1.60	2.15
107.12	128426.06	9001.69	7.15	5.41
108.17	55843.76	1971.79	1.57	2.35
108.88	162742.36	9091.61	7.22	6.86
109.64	101891.64	5446.18	4.33	4.30
114.26	20393.06	1037.79	0.82	0.86
119.31	197862.62	7888.68	6.27	8.34
136.45	16444.41	1060.89	0.84	0.69

Ek Tablo 17. Bahçecik (İzmit) sahasından alınan İB-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 217) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
69.67	10181.04	315.04	0.57	0.36
70.34	27882.13	2654.13	4.81	0.98
72.72	37429.76	2232.76	4.04	1.32
74.14	4768.47	276.41	0.50	0.17
74.57	24481.16	2394.19	4.34	0.86
75.57	4964.31	374.65	0.68	0.18
76.14	30989.14	1549.67	2.81	1.09
76.53	20277.41	1882.91	3.41	0.72
77.91	11619.45	909.57	1.65	0.41
78.81	23615.97	1267.43	2.30	0.83
79.38	9640.80	951.40	1.72	0.34
80.86	193473.03	6312.17	11.43	6.83
81.76	11047.31	1211.63	2.19	0.39
83.13	262794.10	20288.79	36.75	9.27
83.79	72234.37	2936.92	5.32	2.55
84.87	34328.80	3329.08	6.03	1.21
85.20	19040.27	1164.72	2.11	0.67
86.42	224484.00	6614.09	11.98	7.92
87.43	134351.55	13733.25	24.88	4.74
87.94	35595.73	1655.90	3.00	1.26
88.96	276144.15	16912.10	30.63	9.75
90.09	28772.33	2607.19	4.72	1.02
90.55	98324.15	9109.19	16.50	3.47
91.72	198803.67	6995.37	12.67	7.02
92.79	8529.08	743.35	1.35	0.30
93.20	72737.30	2555.41	4.63	2.57
93.96	650378.96	66950.31	121.27	22.95
94.61	6521.49	935.24	1.69	0.23
96.31	72248.87	1517.83	2.75	2.55
97.35	24089.69	2114.58	3.83	0.85
98.14	20768.51	1318.57	2.39	0.73
98.97	142689.56	4449.22	8.06	5.04
100.26	3868.17	292.90	0.53	0.14
101.76	29192.43	1405.40	2.55	1.03
104.91	7301.57	393.78	0.71	0.26

Ek Tablo 18. Bahçecik (İzmit) sahasından alınan İB-8 nolu bitümlü şeyl örneğine ait Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) (m/z 191) analiz sonuçları

<i>RT</i>	<i>AREA</i>	<i>HEIGHT</i>	<i>S/N</i>	<i>AREA %</i>
45.36	74649.73	4686.06	3.26	0.70
45.78	98841.30	18242.99	12.71	0.93
48.73	75533.64	14516.37	10.11	0.71
49.68	18623.43	2846.07	1.98	0.18
54.49	98329.98	8965.26	6.25	0.93
55.59	13938.34	2175.88	1.52	0.13
56.45	103094.85	11537.63	8.04	0.97
57.54	16472.31	2284.81	1.59	0.16
59.63	375379.86	38791.34	27.03	3.54
60.19	84681.27	11355.03	7.91	0.80
61.10	42333.29	3007.78	2.10	0.40
64.58	75903.89	6853.11	4.77	0.72
64.96	97899.00	5249.14	3.66	0.92
81.09	59813.17	5095.92	3.55	0.56
82.14	34255.16	2328.56	1.62	0.32
84.26	126318.49	11881.32	8.28	1.19
86.42	574707.41	51058.97	35.57	5.42
87.47	35716.72	2192.18	1.53	0.34
88.17	113270.23	7271.57	5.07	1.07
90.60	25875.86	2969.39	2.07	0.24
91.20	104407.55	5218.82	3.64	0.99
93.96	2584294.84	176153.80	122.73	24.39
96.62	376579.13	28165.17	19.62	3.55
99.19	2961881.19	179573.65	125.11	27.95
100.26	146898.87	9199.78	6.41	1.39
100.86	147735.90	8527.40	5.94	1.39
101.51	401394.30	25917.65	18.06	3.79
106.02	376958.98	25427.47	17.72	3.56
106.93	321355.36	22447.24	15.64	3.03
107.57	390977.08	14497.66	10.10	3.69
109.37	136221.79	6107.11	4.25	1.29
112.52	168744.36	9782.69	6.82	1.59
113.97	177001.57	9939.50	6.93	1.67
120.59	87603.53	4750.42	3.31	0.83
122.54	68295.16	4092.46	2.85	0.64

## ÖZGEÇMİŞ

Reyhan KARA GÜLBAY, 1974 yılında Trabzonda doğdu. İlk ve orta öğrenimini Trabzon'da tamamladı. 1990-1991 Eğitim ve Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde Lisans programına başladı. 1994-1995 Eğitim ve Öğretim yılında ikincilik derecesi ile mezun olarak Jeoloji Mühendisi unvanını aldı. 1995-1996 Eğitim ve Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans programına başladı. 17 Ocak 1996 tarihinde, Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak atandı. Temmuz 1998'de Yüksek Lisans eğitimini tamamlayarak Yüksek Jeoloji Mühendisi unvanını aldı. 1998-1999 Eğitim ve Öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde Doktora programına başladı. 31 Aralık 2003 tarihinde Gümüşhane Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Yazar evli ve bir çocuk annesidir.