

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**





KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

ORCID : - - -

Trabzon

ÖNSÖZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Doktora Tezi olarak sunulan “Adıyaman Bölgesi Üst Kretase İstiflerin Kaynak Kaya Potansiyeli ve Kaynak Kaya-Petrol Korelasyonu” isimli çalışmada, Adıyaman bölgesindeki Karaboğaz ve Karababa Formasyonu ile ham petrol örneklerinin organik jeokimyasal özellikleri incelenerek benzerlik ve farklılıkları ortaya konulmuş ve ham petrol örneklerinin kökeni belirlenmeye çalışılmıştır

‘FBA-2018-8112’ numaralı Adıyaman Bölgesi Üst Kretase Yaşlı İstiflerin Kaynak Kaya Potansiyeli ve Kaynak Kaya-Petrol Korelasyonu ve ‘FBA-2018-7669’ numaralı Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Yer Alan Kaynak Kaya Ve Petrollerin C İzotop ve Biyomarker Verileri ile Korelasyonu projeleri ile Karadeniz Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Çalışmanın tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen ve yol gösteren danışman hocam Prof.Dr. Sadettin KORKMAZ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yine tezin tamamlanmasında desteğini her daim gördüğüm değerli hocam Prof.Dr. Reyhan KARA GÜLBAY’a ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Arazi çalışmaları sırasında imkânlarından faydalandığımız TPAO Adıyaman Bölge Müdürlüğü’ne teşekkür ederim. Organik jeokimyasal çalışmalar kapsamındaki TOC/Rock-Eval Piroliz, Özütleme, Kolon Kromatografi, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre (GC-MS) analizlerinin gerçekleştirilmesinde gösterdikleri yardımlardan dolayı TPAO AR-GE Merkezi, Teknik Hizmetler Müdürlüğü çalışanlarına şükranlarımı sunarım.

Her zaman yanımda olan sevgili anne ve babama, desteğini esirgemeyen kardeşime, tezin hazırlanmasında her zaman bana destek olan değerli eşim Dr. Öğr. Üyesi Özgür BİLİCİ’ye ve kızım Özgü’ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tuğba BİLİCİ
Trabzon 2022

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Adıyaman Bölgesi Üst Kretase İstiflerin Kaynak Kaya Potansiyeli ve Kaynak Kaya-Petrol Korelasyonu” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof.Dr. Sadettin KORKMAZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, örnekleri kendim topladığımı, analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 04/03/2022

Tuğba BİLİCİ

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XVI
1 GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2. Çalışmanın Amacı.....	2
1.3. Çalışma Alanının Coğrafik Konumu.....	2
1.4. Önceki Çalışmalar.....	3
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	8
2.1. Bölgesel Jeoloji.....	8
2.1.1. Derdere Formasyonu.....	9
2.1.2. Karababa Formasyonu.....	10
2.1.3. Karaboğaz Formasyonu.....	10
2.1.4. Saytepe Formasyonu.....	11
2.1.5. Sayındere Formasyonu.....	11
2.1.6. Kastel Formasyonu.....	12
2.1.7. Besni Formasyonu.....	12
2.1.8. Germav Formasyonu.....	13
2.2. İnceleme Alanının Jeolojisi ve Örnekleme Çalışması.....	13
2.2.1. Giriş.....	13
2.2.2. Karaboğaz Formasyonu.....	17
2.2.3. Karababa Formasyonu.....	18
2.3. Materyal ve Metot.....	20
2.3.1. Arazi Çalışması.....	20

2.3.2.	Laboratuvar Çalışmaları.....	21
2.3.2.1.	Piroliz (Rock-Eval)/TOC Analizi	21
2.3.2.1.1.	Organik Madde Miktarı	24
2.3.2.1.2.	Organik Madde Tipi.....	27
2.3.2.1.3.	Organik Madde Olgunluğu	29
2.3.2.1.4.	Hidrokarbon Türetme Potansiyeli	31
2.3.2.2.	Özüt Analizleri.....	31
2.3.2.2.1.	Kolon Kromatografi Analizi	32
2.3.2.2.2.	Gaz Kromatografi Analizi (GC)	32
2.3.2.2.3.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre Analizi (GC-MS).....	36
2.3.2.2.3.1.	Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri	37
2.3.2.2.3.2.	Olgunluk Belirleyici Biyomarker Parametreleri	48
3.	BULGULAR	52
3.1.	Giriş.....	52
3.2.	Piroliz (Rock-Eval) / TOC Analizleri	52
3.2.1.	Karaboğaz Formasyonu	52
3.2.1.1.	Organik Madde Miktarı ve Hidrokarbon Türetme Potansiyeli	52
3.2.1.2.	Organik Madde Tipi.....	54
3.2.1.3.	Organik Maddenin Olgunluğu	56
3.2.2.	Karababa Formasyonu	56
3.2.2.1.	Organik Madde Miktarı ve Hidrokarbon Türetme Potansiyeli	56
3.2.2.2.	Organik Madde Tipi.....	58
3.2.2.3.	Organik Maddenin Olgunluğu	60
3.3.	Gaz Kromatografi Analizi.....	60
3.3.1.	Karaboğaz Formasyonu	60
3.3.2.	Karababa Formasyonu	67
3.3.3.	Petrol Örnekleri.....	72
3.4.	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre Analizi.....	75
3.4.1.	Karaboğaz Formasyonu	75
3.4.1.1.	Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri	75
3.4.1.2.	Olgunluk Belirleyici Biyomarker Parametreleri	87
3.4.2.	Karababa Formasyonu	87

3.4.2.1.	Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri	87
3.4.2.2.	Olgunluk Belirleyici Biyomarker Parametreleri	95
3.4.3.	Petrol Örnekleri.....	95
3.4.3.1.	Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri	95
3.4.3.2.	Olgunluk Belirleyici Biyomarker Parametreleri	101
4.	TARTIŞMA	103
4.1.	Toplam Organik Karbon Miktarı (TOC) ve Hidrokarbon Potansiyeli.....	103
4.2.	Kerojen Tipi	105
4.3.	Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve Petrol Örneklerinin Isısal Olgunluğu	107
4.4.	Kaynak Kaya-Petrol Korelasyonu	113
4.4.1.	n-alkan ve İzoprenoidler	114
4.4.2.	Biyomarker Parametreleri	115
5.	SONUÇLAR	123
6.	KAYNAKÇA.....	126
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

ADİYAMAN BÖLGESİ ÜST KRETASE İSTİFLERİN KAYNAK KAYA POTANSİYELİ VE
KAYNAK KAYA-PETROL KORELASYONU

Tuğba BİLİCİ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
2022, 142 Sayfa

Üst Kretase yaşlı Karaboğaz ve Karababa formasyonları Adıyaman bölgesinde önemli potansiyel kaynak kayalardır. Bu doktora tezinde, Adıyaman bölgesi hidrokarbon sistemi içerisindeki saha ve kuyulardan Karaboğaz ve Karababa formasyonlarına ait kayaç örnekleri alınarak petrol potansiyelleri değerlendirilmiş ve bölgedeki ham petrol örnekleri ile kaynak kaya fasiyes analizi için kaynak kaya-petrol korelasyon çalışmaları yapılmıştır. Karaboğaz kireçtaşı ve Karababa killi kireçtaşı örnekleri ile ham petroleri, organik jeokimyasal veriler yardımıyla kökensel olarak karşılaştırılmıştır. Örnekler üzerinde Piroliz (Rock-Eval)/TOC, Özütleme, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre (GC-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Verilere göre her iki formasyon örneklerinin genel olarak iyiden mükemmel kadar değişen petrol potansiyeline sahip oldukları, Tip II kerojen içeren ve anoksik bir ortamda karbonatça zengin bir kaynak kayadan türemiş "erken olgun" özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Ham petrol örneklerinin ise indirgeyici koşullar altında çökelmiş denizel organik madde içeren karbonat kaynak kayadan türedikleri ve benzer kökene sahip oldukları görülmüştür. Son olarak, biyomarker verileri kullanılarak yapılan kaynak kaya-petrol korelasyonu, Karaboğaz ve Karababa formasyonlarının her ikisinin de petrol örnekleri için kaynak kaya olabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaynak kaya, Petrol, Hidrokarbon, Biyomarker, Kaynak kaya-petrol korelasyonu, Adıyaman.

PhD. Thesis

SUMMARY

SOURCE ROCK POTENTIAL AND SOURCE ROCK-OIL CORRELATION OF ADIYAMAN
REGION UPPER CRETACEOUS SEQUENCES

Tuğba BİLİCİ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Geological Engineering Program
Supervisor: Prof. Sadettin KORKMAZ
2022, 142 Pages

Upper Cretaceous aged Karaboğaz and Karababa formations are important potential source rocks in the Adıyaman region. In this doctoral thesis, the petroleum potentials of the Karaboğaz and Karababa formation samples taken from the fields and wells were evaluated in order to better understand the Adıyaman region hydrocarbon system, and source rock-oil correlation studies were carried out for the source rock facies analyses of the crude oil samples in the region. Crude oil and rock samples of Karaboğaz limestone and Karababa clayey limestone were compared considering their origin with the aid of organic geochemical data. Samples were analyzed by Pyrolysis (Rock-Eval)/TOC, Extraction, Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) methods). Obtained data showed that the samples of both formations generally have oil potential ranging from good to excellent, and "early mature" characteristics derived from a carbonate-rich source rock in an anoxic environment containing Type II kerogen. It was observed that the crude oil samples were also derived from carbonate source rock, which contains marine organic matter, deposited under reductive conditions and were of similar origin. Finally, the source rock-oil correlation using biomarker data indicated that both Karaboğaz and Karababa formations could be source rocks for the oil samples.

Key Words: Source rock, Oil, Hydrocarbon, Biomarker, Source rock-petroleum correlation, Adıyaman region

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	Çalışma alanının yer bulduru haritası. 3
Şekil 2.	İnceleme alanı ve yakın çevresi jeoloji haritası (1/500000 ölçekli MTA jeoloji haritasından değiştirilerek alınmıştır)..... 8
Şekil 3.	İnceleme alanında yüzeylenen birimlere ait stratigrafik kesit 9
Şekil 4.	a) İnişdere stratigrafik kolon kesiti, b) Ölçülü stratigrafik kesiti alınan İnişdere kesitine (Tut, Adıyaman) ait bölgenin ve çevresinin ayrıntılı jeoloji haritası [Aksu vd. (2014)' ten değiştirilerek], c) İnişdere ölçeksiz enine jeolojik kesiti..... 15
Şekil 5.	Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait ölçülü stratigrafik kesitleri ile Şambayat-9, Cendere-1, Karakuş-10 ve Çalgan-1 kuyularının stratigrafik kesitleri..... 16
Şekil 6.	Karaboğaz Formasyonunun arazideki görünümü (Ünlüce Köyü, İnişdere Vadisi). 17
Şekil 7.	Karababa-A Üyesi, Karababa-B Üyesi ve Derdere Formasyonlarının arazideki görünümleri (Ünlüce Köyü, İnişdere Vadisi)..... 18
Şekil 8.	a) Derdere Formasyonu ile Karababa-A ve Karababa-B Üyelerinin dokanak ilişkilerinin arazideki görünümü, b) Derdere Formasyonu ile Karababa-A ve Karababa-B Üyelerinin stratigrafik kolon kesiti, c) Derdere Formasyonu ile Karababa-A ve Karababa-B Üyelerinin ölçeksiz enine jeolojik kesiti..... 19
Şekil 9.	Karaboğaz ve Karababa formasyonlarının ölçülü stratigrafik kesitleri. 20
Şekil 10.	Organik jeokimyasal incelemelerin akım şeması ve kaynak kaya ve petrol karakterizasyonu için kullanılan organik jeokimyasal analizler ve uygulamadaki verimlilikleri (Tissot ve Welte, 1984)..... 22
Şekil 11.	Piroliz (Rock-Eval) yöntemi sırasındaki analiz süreci, S ₁ , S ₂ , S ₃ ve Tmax göstergeli kayıt örneği ve analiz verileri ile hesaplanan çeşitli parametreler (Espitalie vd., 1977) 24

Şekil 12.	Bir tortul kayaç örneğinin organik karbon dağılımının modeli (Espitaliev d., 1982).....	26
Şekil 13.	Termal olgunlaşma süresi boyunca sırasıyla kerojen, bitüm, petrol ve gaz oluşum zamanlamasının şematik gösterimi (Sanei, 2020).	30
Şekil 14.	Biyomarker olgunluk parametreleri ile vitrinit yansıması (Ro) arasındaki ilişki (Peters ve Moldowan, 1993).....	51
Şekil 15.	Karaboğaz Formasyonu kireçtaşlarına ait TOC değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı).....	54
Şekil 16.	Karaboğaz Formasyonu kireçtaşlarının; a) S ₂ -TOC diyagramı ve organik madde türleri [Peters ve Cassa (1994)'ten değiştirilerek], b) HI-Tmax diyagramındaki dağılımı [Peters ve Cassa (1994)'ten değiştirilerek], c) HI-TOC diyagramı [Jackson vd. (1985)'ten değiştirilerek], d) HI-OI kerojen tipi sınıflaması [Espitalie vd. (1977)'den değiştirilerek.	55
Şekil 17.	Karababa Formasyonu ait killi kireçtaşlarına ait TOC değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (n: örnek sayısı).....	58
Şekil 18.	Karababa Formasyonu ait killi kireçtaşlarının; a) S ₂ -TOC diyagramı ve organik madde türleri (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek), b) HI-Tmax diyagramındaki dağılımı (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek), c) HI-TOC diyagramı (Jackson vd. 1985'ten değiştirilerek), d) HI-OI kerojen tipi sınıflaması (Espitalie vd., 1977'den değiştirilerek.....	59
Şekil 19.	Karaboğaz Formasyonu örneklerinden elde edilen gaz kromatogramları.	62
Şekil 20.	Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramından elde edilen n-alkanların yüzde dağılım grafikleri.	66
Şekil 21.	Karaboğaz Formasyonu örneklerinin; a) Pristan/nC ₁₇ -fitan/nC ₁₈ kerojen sınıflama diyagramı [Peters vd. (1999)'dan düzenlenerek], b) Ph/n-C ₁₈ – Pr/n-C ₁₇ kerojen tayini diyagramı (Chaula vd. 1987), c) Ph/n-C ₁₈ – Pr/n-C ₁₇ çökelim ortamı diyagramı.	67
Şekil 22.	Karababa Formasyonu örneklerinden elde edilen gaz kromatogramları.	69
Şekil 23.	Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramından elde edilen n-alkanların yüzde dağılım grafiği.	71
Şekil 24.	Karaboğaz Formasyonu örneklerinin; a) Pristan/nC ₁₇ -fitan/nC ₁₈ kerojen sınıflama diyagramı (Peters vd., 1999'dan düzenlenerek), b) Ph/n-C ₁₈ – Pr/n-C ₁₇ kerojen tayini diyagramı (Chaula vd. 1987), c) Ph/n-C ₁₈ – Pr/n-C ₁₇ çökelim ortamı diyagramı.	71
Şekil 25.	Petrol örneklerinden elde edilen gaz kromatogramları.....	73
Şekil 26.	Petrol örneklerinin gaz kromatogramından elde edilen n-alkanların yüzde dağılım grafiği.	74

Şekil 27.	Petrol örneklerinin; a) Pristan/nC ₁₇ -fitan/nC ₁₈ kerojen sınıflama diyagramı (Peters vd., 1999'dan düzenlenerek), b) Ph/n-C ₁₈ – Pr/n-C ₁₇ kerojen tayini diyagramı (Chaula vd. 1987), c) Ph/n-C ₁₈ – Pr/n-C ₁₇ çökelim ortamı diyagramı (Sonel ve Sarı 2004'den düzenlenerek)	75
Şekil 28.	Karaboğaz Formasyonu örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramları.	78
Şekil 29.	Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C ₃₁ -C ₃₅ homohopan dağılımı.....	86
Şekil 30.	Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steran üçgen diyagramı.....	86
Şekil 31.	Karababa Formasyonu örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramları.	90
Şekil 32.	Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C ₃₁ -C ₃₅ homohopan dağılımı.....	94
Şekil 33.	Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steran üçgen diyagramı.....	94
Şekil 34.	Ham petrol örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramları.....	98
Şekil 35.	Petrol örneklerine ait kireçtaşı örneklerinin C ₃₁ -C ₃₅ homohopan dağılımı. ..	101
Şekil 36.	Petrol örneklerine ait kireçtaşı örneklerinin C ₂₇ -C ₂₈ -C ₂₉ steran üçgen diyagramı	102
Şekil 37.	Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait TOC değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği.....	103
Şekil 38.	Karaboğaz ve Karababa Formasyonu örneklerinin a) HI-OI diyagramı (Van Krevelen 1993), b) Karaboğaz ve Karababa Formasyonu örneklerinin S ₂ -TOC diyagramı (Langford ve Blanc-Valleron, 1990), c) Karaboğaz Formasyonu örneklerinin HI-Tmax grafiğindeki (Mukhopadhyay vd., 1995) dağılımı ve HI değerine göre kerojen tipi dağılımı (Peters ve Cassa,1994), d) Karababa Formasyonu örneklerinin HI-Tmax grafiğindeki (Mukhopadhyay vd., 1995) dağılımı ve HI değerine göre kerojen tipi dağılımı (Peters ve Cassa,1994).	105
Şekil 39.	Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait a) HI değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (Peters ve Cassa, 1994), b) S ₂ /S ₃ oranı değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (Peters ve Cassa, 1994).....	106
Şekil 40.	Karaboğaz ve Karababa formasyonu örneklerinin Tmax-Derinlik grafiği (Isısal olgunluk bölgeleri Peters ve Cassa'ya (1994) göre alınmıştır).....	108

- Şekil 41. a) Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve petrol örneklerinin hidrokarbon oluşumu gösteren şematik diyagramı (Tissot ve Welte, 1974) ile HI-Tmax diyagramı (Peters ve Cassa, 1994), b) PI-Tmax diyagramı 109
- Şekil 42. Karaboğaz, Karababa kaynak kayaları ve petrol örneklerinin; a) $22S/(22R+22S)$ (C_{32})- $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C_{29}), b) $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C_{29})- $20S/(20R+20S)$ (Peters vd.,2005), (C_{29}), c) $20S/(20R+20S)$ (C_{29})- $22S/(22R+22S)$ (C_{32}) ve d) $20S/(20R+20S)$ (C_{29})-Ts/Ts+Tm, e) Moretan/ C_{30} Hopan-Ts/Tm ve f) steranes ($20S/20S + 20R$)-Moretane/ C_{30} Hopan (Mackenzie vd.,1980) ikili diyagramları. 111
- Şekil 43. Karaboğaz ve Karababa Formasyonları ile petrol örneklerine ait a) Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈, b) Pr/Ph-Pr/nC₁₇, c) Pr/Ph-CPI diyagramları (Peters vd. 2005)..... 115
- Şekil 44. a) $C_{22}/C_{21}-C_{24}/_{23}$ tt diyagramı, b) C_{29} NH- C_{35} S/ C_{34} S diyagramı (Peters vd., 2005), c) Pr/Ph- C_{31} 22R/ C_{30} H. diyagramı (Peters vd., 2005), d) $C_{19}/(C_{19}+C_{23})-C_{24tet}/(C_{24tet}+C_{23}$ tt) (Philp ve Gilbert, 1986), e) Pr/Ph-Hopan/Steran diyagramı (Subroto vd., 2010), f) Gammaseran İndeksi-Pr/Ph diyagramı (Peters vd., 2005)..... 117
- Şekil 45. Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerine ait a) C_{28}/C_{29} steran- C_{28}/C_{27} steran diyagramı, b) $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ steran üçgen diyagramı (Huang and Meinschein, 1979), c) $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tt- C_{29}/C_{27} steran diyagramı, d) C_{29}/C_{27} Düzenli steran diyagramı (Peters vd., 2005), e) C_{27} Dia/(Dia+Reg)-Pr/(Pr+Ph) diyagramı, f) $C_{29}NH/C_{30}H-C_{27}$ Dia/(Dia+Reg) (Peters vd., 2005). 119
- Şekil 46. Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerinin; a) C_{28} / C_{29} steran (Peters vd., 2005), b) $C_{28}/C_{29}-C_{28}$ steran yaş diyagramları (Zumberge, 1984; Peters vd., 2005)..... 121
- Şekil 47. Kaynak kaya-petrol korelasyonu için n-alkan, m/z 191 terpan ve m/z 217 steran parametreleri kullanılarak çizilen yıldız diyagramları 122

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait ÖSK, kuyu kırıntı ve ham petrol örneklerine ait bilgiler (* GC ve GC-MS analizleri için seçilen örnekleri göstermektedir).....	14
Tablo 2. TOC ve Piroliz (Rock-Eval) Analizi verileriyle elde edilen parametreler ile bu parametrelerden hesaplanan çeşitli oranlar ve yorumlamaları (Law, 1999'dan değiştirilerek).....	25
Tablo 3. Peters (1986)' ya göre şeyller ve karbonatlar için hazırlanan TOC değerleri ve kaynak kaya potansiyeli ve Chinn (1991)' e göre hazırlanan şeyller ve karbonatlar ortalama TOC değerleri.	26
Tablo 4. Peters ve Cassa (1994)' e göre kerojen tipleri.	28
Tablo 5. Çeşitli araştırmacıların Tmax (°C) sınır değerleri sınıflandırılması.	30
Tablo 6. Peters (1886)'ya göre kaynak kaya üretim potansiyelini tanımlayan jeokimyasal parametreler ve Espitalie vd. (1977)'ye göre Potansiye verimin (S ₁ +S ₂) kaynak kaya potansiyelini gösteren sınıflaması.	31
Tablo 7. Pr / Ph oranına göre petrolün kaynak kaya karakteristikleri, çökelme ortamı ve litolojisi (Peters vd., 2005).	34
Tablo 8. Pr/ nC17 oranına göre kaynak kaya çökelme ortamları ve Ph/ nC18 oranına göre kaynak kaya litolojisi (Peters vd., 2005).....	35
Tablo 9. Gaz kromatografi-kütle spektrometere analizi ile elde edilen m/z 191 iyon fragmentogramı ve terpan pik tanımlamaları.	42
Tablo 10. Gaz kromatografi-kütle spektrometere analizi ile elde edilen m/z 217 iyon fragmentogramı ve steran pik tanımlamaları.	43
Tablo 11. m/z 191 (terpan) ve m/z 217 (steran) GC/MS değerleri ile hesaplanan biyomarker parametreleri.....	45

Tablo 12.	Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkalı biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek kolantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters ve Moldowan, 1993).	46
Tablo 13.	Değişik tipte organik madde girdisinden oluşan petrol ve bitümlerin bazı tipik karakteristikleri (Peters ve Moldowan, 1993).	47
Tablo 14.	Karbonat ve şeyl kaynak kayalarından türeyen petrolerin bazı karakteristik özellikleri (Peters ve Moldowan, 1993)	47
Tablo 15.	Karaboğaz Formasyonu örneklerinin TOC/Piroliz analiz sonuçları ve bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan parametreler.	53
Tablo 16.	Karababa Formasyonu örneklerinin TOC/Piroliz analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler	57
Tablo 17.	Karaboğaz Formasyonu örneklerinin gaz kromatografilerden hesaplanan parametreler.	67
Tablo 18.	Karababa Formasyonu örneklerinin örneklerine ait gaz kromatografilerden hesaplanan parametreler.	68
Tablo 19.	Petrol örneklerine ait gaz kromatografilerden hesaplanan parametreler.	72
Tablo 20.	Karaboğaz Formasyonu örneklerinin GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.	76
Tablo 21.	Karababa Formasyonu örneklerinin GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.	89
Tablo 22.	Ham petrol örneklerinin örneklerinin GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.	97
Tablo 23.	Karaboğaz Formasyonu ve Karababa Formasyonu örneklerinin TOC/Piroliz analiz parametreleri ve değerlendirmeleri.	107
Tablo 24.	Karaboğaz Formasyonu ve Karababa Formasyonu örneklerinin TOC/Piroliz, Gaz Kromatografi ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre analiz verileriyle hesaplanan olgunluk parametreleri.	112
Tablo 25.	Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerinin karbonat kaynak kayadan türediğini gösteren biyomarker parametreleri.	120
Tablo 26.	Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerinin denizel organik madde kaynaklı olduğunu gösteren biyomarker parametreleri.	121

SEMBOLLER DİZİNİ

CPI: Karbon Tercih İndeksi

OEP: Teklerin Çiftler Üzerine Baskınlığı

GC: Gaz Kromatografi

GC-MS: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri

HI: Hidrojen İndeksi

OI: Oksijen İndeksi

ÖSK: Ölçülü Staratigrafik Kesit

PI: Üretim İndeksi

PY: Potansiyel Ürün

Ph: Fitan

Pr: Pristan

TAR: Karasal/Denizel Oranı

TOC: Toplam Organik Karbon

TET: Tetrasiklik Terpan

TT: Trisiklik Terpan

ÜI: Üretim İndeksi

Ro: Vitrit Yansıması Değeri

S₁: Kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı

S₂: Kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan hidrokarbon miktarı

S₃: Kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan CO₂

S₄: S₂ kaydedildikten sonra geri kalan organik karbon miktarı

Tmax: S₂ pikinin maksimumuna ulaştığı noktadaki sıcaklık değeri

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Adıyaman ili ve yakın çevresi Güneydoğu Anadolu Bölgesinin petrol üretilen en önemli bölgesidir. Bu bölgede gelişen tektonik ve çökelme modeli, petrol oluşumu, birikimi ve kapanlanmasına uygun jeolojik şartların oluşumunu mümkün kılmıştır. Bölgedeki petrol aramalarının yoğun olması nedeniyle Adıyaman civarı jeolojinin birçok disiplini için çalışmalara ve ayrıntılı incelemelere konu olmuştur.

Bölgede petrol üretimi yapılan birimler, Üst Kretase yaşlı ve genellikle karbonatlı kayaçlardan oluşan Derdere, Karababa ve Karaboğaz formasyonlarıdır. Daha önce yapılmış çalışmalarda Derdere Formasyonu, Karababa-A Üyesi ve Karaboğaz Formasyonu kayaçlarının potansiyel kaynak kaya oldukları belirlenmiştir (Soylu vd., 1983). Bunlardan Derdere Formasyonu'nu sadece sferoidal formlu seviyelerinde ve sınırlı alanda kaynak kaya özelliği sunmaktadır. Karababa ve Karaboğaz formasyonları ise bölgesel yayılım bakımından da önemli kaynak kaya potansiyeline sahiptirler.

Bu çalışmada Adıyaman yöresinde Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ile ham petrol örnekleri konu edilmiş, formasyonlara ait ölçülü stratigrafik kesit (ÖSK) örnekleri ile kuyu kırıntı örnekleri alınarak organik jeokimyasal analizlerle kaynak kaya özellikleri belirlenmiştir. Biyomarker analizleri ile kaynak kaya örnekleri ile ham petrol örnekleri korele edilerek farklılıklar ve benzerlikler ortaya çıkarılmış ve petroler ile kaynak kayalar arasındaki kimyasal özellikler yardımıyla petrol örneklerinin kökensele ilişkileri tespit edilmiştir.

Çalışmada gerçekleştirilen organik jeokimyasal analizler TOC/Rock-Eval Piroliz analizi, Özütleme analizi, Kolon Kromatografi analizi, Gaz Kromatografi analizi (GC) ve Gaz Kromatografi ve Kütle Kütle Spektrometre (GC-MS) analizleridir.

Kaynak kaya potansiyelinin (organik maddenin tipi, organik maddenin bolluk oranı ve hidrokarbon türümü için gerekli olan kaynak kaya olgunluğu) saptanması amacıyla TOC/Rock-Eval Piroliz analizi, kaynak kaya litolojisi, organik madde tipi, ısısız olgunluğu, çökelme ortamları ve biyolojik bozunma özelliklerinin yorumlanması için Gaz Kromatografi analizi ve biyomarker verileri ile bu verilerin çeşitli oranları kullanılarak, korelasyon çalışmalarıyla kaynak kaya ve petrolün kökensele ilişkisinin belirlenmesinin yanında, litoloji,

organik madde tipi, jeolojik yaş, olgunluk ve redoks koşulları gibi kaynak kaya özelliklerinin belirlenebilmesi için Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre analizi uygulanmıştır.

1.2. Çalışmanın Amacı

Adıyaman bölgesinde daha önceki yapılan çalışmalarda ve TPAO tarafından açılan kuyularda Üst Kretase yaşlı genellikle kireçtaşı ve killi kireçtaşlarından oluşan karbonat kayaçların (Karababa ve Karaboğaz formasyonları) içerisindeki petrol emarelerinin varlığı bu bölgenin petrol oluşumu açısından önem taşıdığını ve burada petrolün oluştuğunu işaret etmektedir. Bölgede bugüne kadar yapılmış çalışmalar kapsamında petrol sisteminin çeşitli unsurları ele alınmış olsa da, kaynak kaya potansiyeli hakkında detaylı olarak yapılmış organik jeokimyasal çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca kaynak kaya olabileceği düşünülen seviyelerde petrollerle korelasyon çalışması yapılmamıştır. Belirtilen bu nedenlerden dolayı Üst Kretase yaşlı Karaboğaz ve Karababa formasyonlarından arazi çalışmalarıyla alınan kayaç örnekleri, daha önceki açılmış olan petrol üretim kuyularından alınan ham petrol örnekleri ve arazi çalışması ile örnek alınamayacak bölgelerde TPAO (Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı) tarafından alınmış ve MAPEG (Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü)'de arşivlenmiş kaynak kaya kırıntı örnekleri ücret karşılığında temin edilerek; arazi, petrol ve kırıntı örneklerinin organik jeokimyasal çalışması yapılmıştır.

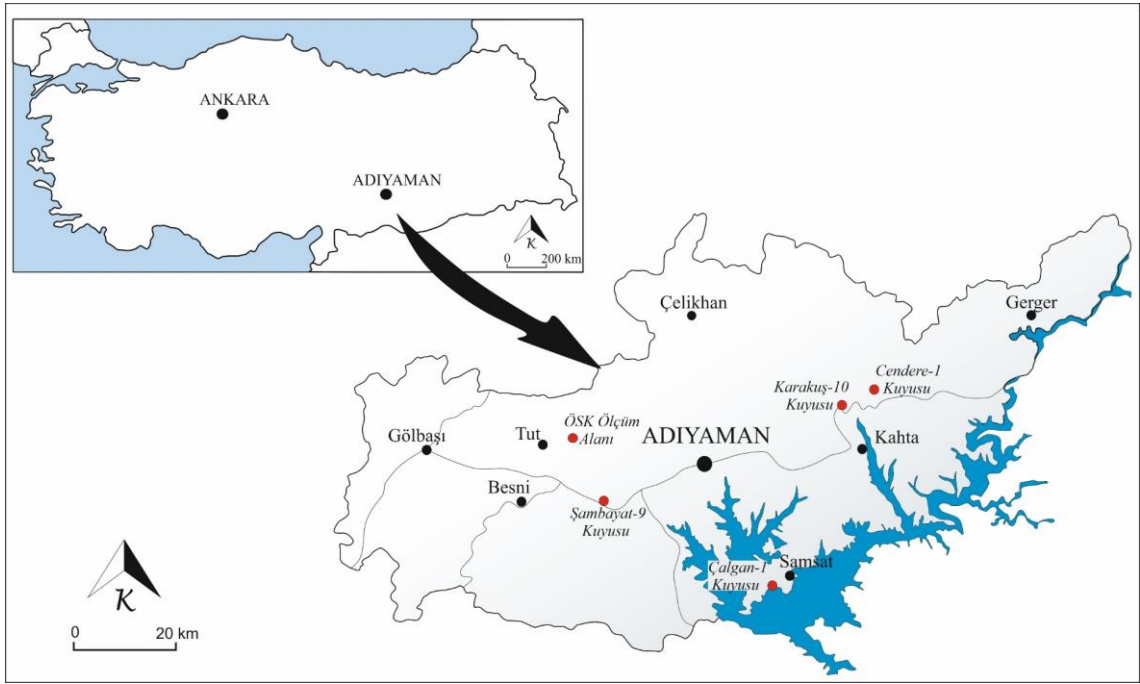
Tez kapsamında Adıyaman bölgesi Üst Kretase yaşlı özellikle kireçtaşı ve killi kireçtaşından oluşan Karaboğaz Formasyonu ve Karababa Formasyonu kayaçlarının organik jeokimyasal analizler ile kaynak kaya potansiyelinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, organik jeokimyasal analizler kullanılarak kaynak kayaların organik madde miktarı, hidrokarbon üretme potansiyeli, organik madde tipi, organik maddenin olgunluğu, biyomarker karakteristiklerine ait veriler elde edilerek ve bu veriler kullanarak yapılan kaynak kaya-petrol korelasyonlarıyla bölgedeki hidrokarbon oluşum koşulları, türedikleri kaynak kayaları ve kökenleri belirlenmeye çalışılmıştır.

1.3. Çalışma Alanının Coğrafik Konumu

Çalışmanın konusunu oluşturan Karaboğaz ve Karababa formasyonu kaynak kayaları ile ham petrol örneklerinin alındığı kuyuları da içerisine alan inceleme alanı, Güneydoğu

Anadolu'da Adıyaman ili sınırları içerisinde olup Besni-Kahta-Samsat ilçeleri ve yakın çevresinde yer almaktadır (Şekil 1).

Adıyaman ilinin batısında Besni ilçesi sınırlarında yer alan Şambayat-9 kuyusundan ve doğusunda Kahta ilçesi sınırlarında yer alan Cendere-1 ve Karakuş-10 kuyularından Karaboğaz ve Karababa formasyonu örnekleri, güneyinde ki Samsat ilçesinde yer alan Çalgan-1 kuyusundan Karaboğaz Formasyonu ve Adıyaman'ın 30 km kuzeybatısında Tut ilçesi sınırları içerisinde yer alan İnışdere köyünde mostra veren Karaboğaz ve Karababa formasyonu örnekleri üzerinde çalışılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Çalışma alanının yer bulduru haritası.

1.4. Önceki Çalışmalar

Çalışma alanını da kapsayan Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin petrol imkanları ve jeolojisi üzerine birçok araştırma yapılmış olup, bu çalışmalara ait bilgiler kronolojik olarak kısaca aşağıda özetlenmiştir.

Erentöz ve Ternek (1959), Türkiye'de bulunan havzalardaki sedimantasyon derecelerine göre çok ümitli, ümitli ve az ümitli olmak üzere bir gruplama yapmışlar ve bu grupların tahmini yüzölçümlerini vermişlerdir. Bu çalışmalarında, Güneydoğu Anadolu

Bölgesi'ni çok ümitli sahalar olarak tanımlamışlar ve ilk Türkiye Petrol Haritası'nı çizmişlerdir.

Rigo de Righi ve Cortesini (1964), "Gravity tectonics in foothills structure belt of southeast Turkey" adlı çalışmasında bölgeyi güneyden kuzeye doğru, Mesozoyik-Tersiyer karbonatları ve klastik Paleozoyik sedimanlarından oluşan önülke alanı, Paleozoyik-Üst Tersiyer sedimanları içeren ve bu alana yerçekimi ile yerleşen allokton birimlerde oluşan kenar kıvrımları kuşağı ve metamorfik kayalardan oluşan Toros Orojenik Kuşağı olmak üzere üçe ayırmıştır.

Sungurlu (1973), "VI. Bölge Gölbaşı-Gerger Arasındaki Sahanın Jeolojisi" adlı çalışmasında, bölgeyi Orta Doğu petrol havzalarının Türkiye' deki devamı olarak kabul eder. Arap Kalkanı ile Toros-Zagros jeosenklineali arasında süreklilik gösteren kıta şelfi üzerinde Paleozoik'ten Tersiyer'e kadar sürekli bir depolanma olduğunu, Mesozoik süresince şelf, Tersiyer'de de önülke karakterini sergileyen Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin petrol olanakları bakımından diğer bölgelere nazaran farklı ve daha az önemli olduğunu ifade etmişlerdir.

Yalçın (1976), "Narince-Gerger Alanının Jeoloji İncelemesi ve Petrol Olanaklarının Araştırılması" başlıklı araştırmasında kaynak ve rezervuar kayaların jeolojisini incelemiş ve petrol potansiyeline vurgu yapmıştır.

Pasin vd. (1983), Adıyaman kuzeyinde Kenar Kıvrımlar Kuşağı'nda yer alan Çemberlitaş ve Bölükyayla petrol sahaları ile yakın çevresinin hidrokarbon potansiyeli ile ilgili çalışmalarında Kambriyen'den Geç-Miyosen'e kadar otokton ve allokton birimlerin stratigrafisini incelemişlerdir. Bu sahalarda açılan farklı kuyuların yapısal konumları, sondaj, log ve test değerlendirmelerini yaparak rezervuar mühendisliği yönünden irdelemişlerdir.

Weeks-Epaş-Petroroma (1983), petrol şirketleri Adıyaman-Bozova yükselimi olarak adlandırılan Mardin Paleo-yükselimi batısı ve güneyini kapsayan alanlarda yüzeylenen birimlerin 1/50 000 ölçekli jeolojik haritasını yaparak Geç Paleozoyik'den Tersiyer'e kadar sedimantasyonda bir sınırlama ve/veya bir eksiklik olduğuna vurgu yapmışlardır. Bununla birlikte bu yükselimin daha önceden çok derin olarak aşındığı düşünülmesine rağmen Permiyen boyunca kalan yükselim üzerinde Siluriyen yaşlı Bedinan şeylleri ve Triyas yaşlı Uludere Formasyonu'nun kısmi olarak korunmuş olabileceğini ileri sürmüşlerdir. Sonuç olarak Karaboğaz çörtlü kireçtaşları, Karababa-C üyesi ve Derdere ve Sabunsuyu formasyonu dolomitleri, Bedinan Formasyonu içindeki kumtaşı ve Sosink Formasyonu'nu

hazne kaya olarak, Karaboğaz Formasyonu arjilli çörtlü kireçtaşları, Karababa-A üyesi ve Bedinan şeylleri ana kaya olarak, Sayındere Formasyonu marnlı kireçtaşları, Kastel Formasyonu ve Germav Formasyonu örtü kaya olarak nitelendirmişlerdir.

Erdoğan vd. (1985), Çemberlitaş üretim sahası içerisinde yeraltı rezervuar değerlendirmesine yönelik olarak Apsiyen'den Geç Kampaniyen'e kadar olan birimlerin alt ve üst dokanak ilişkileri, fosil topluluğu, rezervuar özellikleri ve tektoniği üzerine inceleme yapmışlardır.

Yoldemir (1985), Suvarlı ve yakın çevresinde Tersiyer çökelleri ile allokton birimler arasındaki ilişkileri ve kuzeyden güneye doğru yer alan petrol potansiyeli açısından önemli yapıların yapısal konumları, tektonik özelliklerini belirlemiştir.

Lisenbee (1987), Adıyaman ve Hazro bölgelerinde yaptığı tektonik analizlerle antiklinal ve fayların petrol potansiyelini tartışmıştır.

Yoldemir (1987), çalışmasında Suvarlı-Gaziantep alanında açılan kuyuların log-litoloji korelasyonlarını ve bölgenin petrol potansiyelini araştırmış, yine bu çalışma kapsamında daha önce çeşitli petrol arama şirketleri tarafından yapılan organik jeokimyasal araştırma raporlarını yeniden değerlendirmiştir.

Eren (1988); "XII. Bölge'nin Yeraltı Jeolojisi ve Muhtemel Petrol Olanakları" adlı çalışmasında, Bölgede Triyas- Paleozoyik yaşlı sedimanların devamlılık göstererek Miyosen'in sonuna kadar izlenebildiğini ortaya koymuştur.

Uygur ve Aydemir (1988), çalışmalarında Bölükayla ve Çukurtaş petrol sahalarında yer alan Derdere, Karababa, Karaboğaz ve Sayındere formasyonlarının sedimentolojisi, yeraltı jeolojisi, ortam analizi ve petrografik özelliklerinin değerlendirmesini yaparak model analizleri, gözeneklilik, geçirgenlik, tüm kaya, kil, organik-inorganik karbon ve karbonat analizleri, tane yoğunluğu ölçümleri, regresyon analizleri yapmışlardır.

Duran vd., (1989), "Güneydoğu Anadolu'da Midyat ve Silvan Gruplarının Stratigrafisi, Sedimentolojisi ve Paleocoğrafyası, Paleontolojisi, Jeoloji Tarihi, Rezervuar ve Diyajenez Özellikleri ve Olası Petrol Potansiyeli" başlıklı çalışmada bölgedeki Geç Paleosen- Erken Miyosen yaşlı Midyat ve Silvan Grubu için stratigrafik ve sedimentolojik araştırmalar gerçekleştirmişlerdir. Böylece birimlerin hazne kaya özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

Çelikdemir vd. (1991), "Stratigraphy, Sedimentology and Hydrocarbon Potential of the Mardin Group, SE Turkey" başlıklı araştırmalarında Mardin Grubu Karbonatları'nın

sedimantoloji ve stratigrafik özelliklerini inceleyerek kaynak ve rezervuar kayalar bakımından petrol potansiyellerini ortaya koymuşlardır.

Duran (1991), “Beşikli, Tokaris ve Bakacak Sahalarının Stratigrafisi, Sedimantolojisi ve Rezervuar Özellikleri” adlı çalışmasında bölgedeki Mardin Grubu birimlerinden Derdere Formasyonu ile Karababa-C Üyesi’nin rezervuar özelliklerini belirlemek amacıyla araştırma yapmıştır.

Coşkun (1992), Adıyaman-Çemberlitaş-Bölükyayla sahasında yaptığı araştırmasında Mardin Grubu karbonatlarının petrol imkânlarını tüm özellikleriyle belirlemeye çalışmış ve Ankara Üniversitesi’nde doktora tezi olarak yayınlamıştır.

Duran ve Alaygut (1992), Adıyaman bölgesindeki rezervuar kayaçlarda gözenekliliğin ve geçirgenliğin nasıl geliştiği üzerine araştırma yapmışlardır.

Soylu (1993), “Adıyaman Bölgesinde Bulunan Kretase Yaşlı Birimlerin Petrol Türüm Potansiyelleri” olarak adlandırdıkları çalışmalarında, Derdere Formasyonu’nun sferoidal seviyesinin, Karababa-A Üyesi’nin ve Karaboğaz Formasyonu’nun ise geniş ölçekli kaynak kaya potansiyeline sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Duran vd. (1996), “XI ve XII. Petrol Bölgelerinde Üst Kretase Karbonatlarının Stratigrafisi, Sedimantolojisi, Rezervuar Özellikleri, Jeokimyasal Değerlendirmesi ve Hidrokarbon Potansiyeli” isimli çalışmalarında sahalardaki rezervuar, kaynak kaya ve örtü birimlerin stratigrafik, petrografik ve sedimantolojik özelliklerini tanımlamışlardır. Ayrıca Sabunsuyu, Derdere, Karababa, Karaboğaz ve Sayındere formasyonlarının fasiyes özellikleri, kalınlık ve yayılımları üzerine tartışmışlardır.

İztan (1999), “Oil Classification in SE Anatolia, Turkey” başlıklı çalışmasında bölgeye ait çok sayıda petrol örneği üzerinde jeokimyasal ve fiziksel araştırmalar gerçekleştirmiştir. Çalışmada, örneklerinin kimyasal özelliklerinin önemli oranda birbirinden farklı olduğu tespit edilmiş ve gruplara ayrılarak değerlendirilmiştir.

Aksu vd. (2014), “Adıyaman Bölgesi Geç Kretase İstifindeki Yeni Bulgular ve Öneriler” adlı çalışmalarında bölgede allokton yerleşiminin ardından çökelen ilk karasal birim olan Terbüzek Formasyonu’nun gözlenebildiği alanlarda farklı özellikler sunduğunu rapor etmişlerdir.

Soylu (2000), “Karbonatlı Kaynak Kayalarda Petrol Oluşumu ve Atılması; Karaboğaz ve Karababa Formasyonları, Adıyaman Bölgesi” başlıklı çalışmada bölge petrollerinin kaynak kayalarının Karaboğaz Formasyonu ve Karababa-A Üyesi yerine belirli kuyular dışında sadece Karaboğaz Formasyonu olduğunu ileri sürmüştür.

Demirel vd. (2001), Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin kuzeybatısında Adıyaman civarındaki petrol sistemlerinin araştırmasını kapsayan çalışmalarında, Kretase yaşlı denizel karbonatları ihtiva eden istifeli odaklanmış, burada kaynak kaya potansiyeli, kaynak kaya türü, rezervuarların dağılımı, kapan türleri irdelenmiş ayrıca Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki Paleozoyik birimlerin de genel bir incelemesi yapılmıştır. Sonuç olarak Adıyaman ve Gaziantep civarındaki petrol sistemlerinin başlıca elemanlarının hem kaynak hem de rezervuar özelliğindeki birimleri kapsayan Cudi Grubu olduğunu, jeokimyasal verilere göre Diyarbakır bölgesindeki kaynak kayaların, Siluriyen yaşlı Dadaş Formasyonu ve Orta-Üst Ordovisiyen yaşlı Bedinan Formasyonu olduğuna vurgu yapmışlardır.

Aydemir vd. (2006), çalışmalarında jeokimyasal ve sismik veriler yardımı ile Kahta Çukurluğu'nda petrol oluşumu, göçü ve kapanlanması üzerine araştırmalar yapmışlardır.

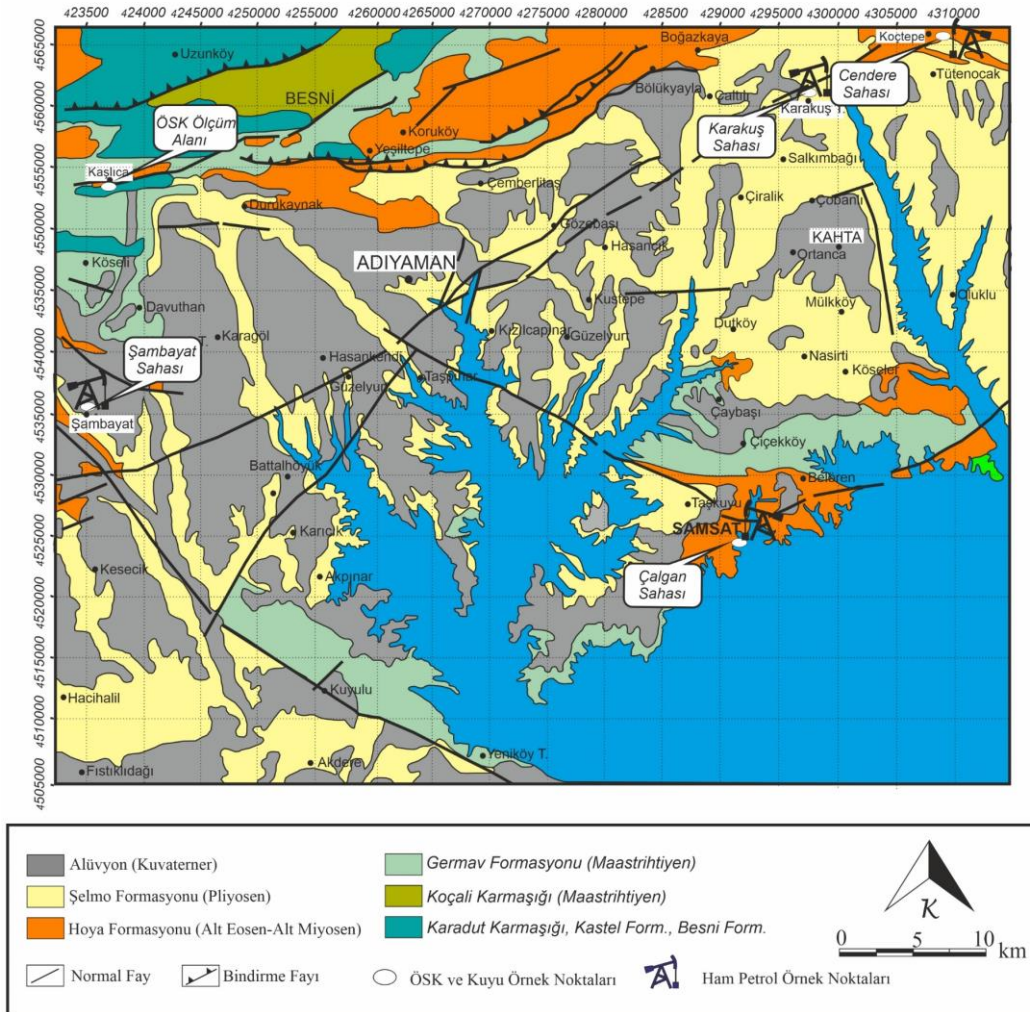
Mülayim vd. (2019), çalışmalarında, Adıyaman Bölgesi'ndeki (Kuzey Arap Platformu) Senomaniyen-Turoniyen karbonat platformunda, İnışdere stratigrafik kesiti ve çevresindeki sondaj kuyularında Senomaniyen-Turoniyen bindirme sınırı boyunca bentik karbonat çökellerinden pelajik çökelere ani bir değişimin varlığından söz etmişlerdir.

Özkan (2021), çalışmasında kesin biyostratigrafik verilere göre terminolojik düzeltmeyi sağlayarak, Adıyaman Grubu karbonatlarının derin şelften lagün ortamlara kadar birçok çökeltme ortamını yansıttıklarını yorumlamışlardır. Özellikle foraminiferlerin bolluğu ve çeşitliliğini deniz seviyelerindeki ani değişikliklerle açıklamışlardır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1.Bölgesel Jeoloji

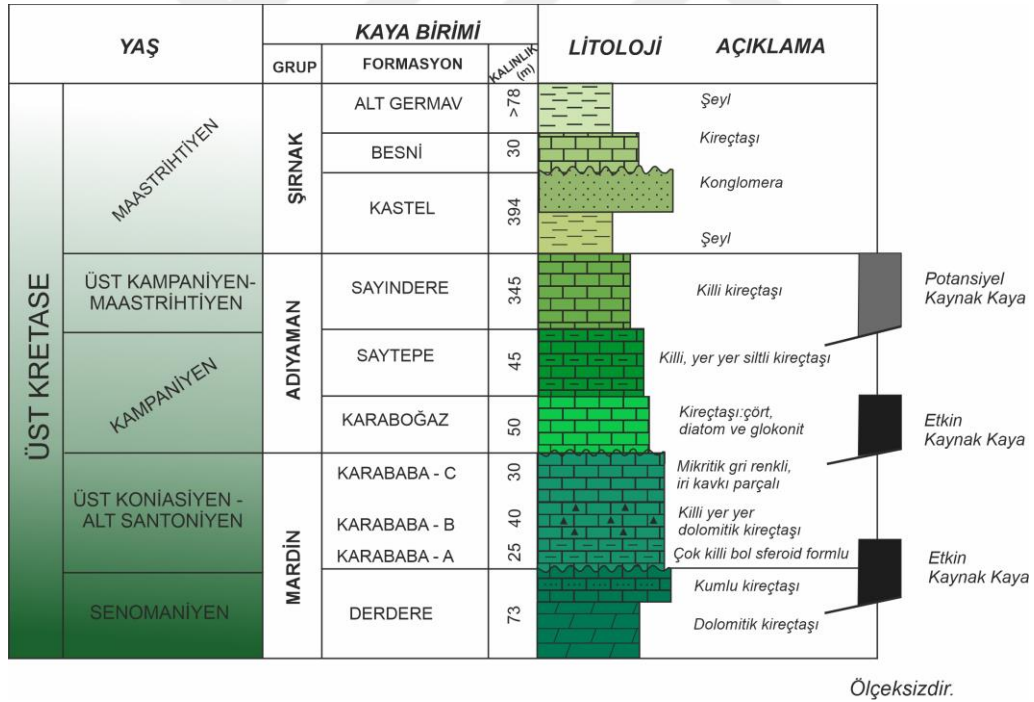
Adıyaman ili Tut-Kahta yöresi ve yakın çevresini kapsayan inceleme alanında Geç Kretase 'den Güncel'e kadar değişen yaşlarda birimler yüzeylemektedir (Şekil 2). Bölgede yüzeylenen birimler Maastrichtiyen yaşlı Germav Formasyonu ve Pliyosen yaşlı Şelmo Formasyonundan oluşmaktadır. Ancak inceleme alanında daha önceden açılmış olan kuyularda kesilen istifler, farklı yaş ve çökelme ortamlarını temsil eden litolojilerin bir arada bulunduğunu göstermektedir. Çalışma amacına uygun olarak Üst Kretase yaşlı birimlerin özetleri kısaca aşağıda özetlenmiştir (Şekil 3).



Şekil 2. İnceleme alanı ve yakın çevresi jeoloji haritası (1/500000 ölçekli MTA jeoloji haritasından alınmıştır).

2.1.1. Derdere Formasyonu

Derdere Formasyonu, ilk kez Handfield vd., (1959) tarafından Diyarbakır ili Çüngüş ilçesi Derdere köyü yakınında tanımlanmıştır olup Mardin grubunun alttan üçüncü birimidir. Formasyonun yüzeyleme gösterdiği alanlarda grimsi ve siyahımsı bejden kirli beyaz ve hatta krem rengine kadar değişen renklerde, ince-çok kalın tabakalı, sert, gevrek, kalsit dolgulu, fosilli, düşük ve orta poroziteli, yer yer killi, kumlu ve çört nodüllü dolomitik kireçtaşlarından ve ince-orta kristalli, şeker dokulu, düzensiz kalsit çatlaklı, hidrokarbon kokulu ve yer yer çörtlü dolomitlerden oluştuğu önceki araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Erdoğan, 1975; Perinçek, 1979, 1980 ve 1989; Aksu, 1980; Yılmaz, 1982; Pasin vd., 1982; Güven, 1988). Yaşı Geç Senomaniyen olarak belirlenen (Köylüoğlu, 1981; Erenler, 1989; Ertuğ, 1991) formasyon sınırlı ve sığ bir denizel ortamda çökelmiştir (Perinçek vd., 1991).



Şekil 3. İnceleme alanında yüzeylenen birimlere ait stratigrafik kesit.

2.1.2. Karababa Formasyonu

Formasyon, ilk kez Gossage (1956) tarafından Karababa Dağı'nın güneyinde "Karababa limestone" adıyla tanımlanmış olup Mardin grubunun dördüncü ve istifin en

üstteki birimidir. Koniasiyen-Alt Santoniyen yaşlı bu formasyonun tip kesit yeri, Adıyaman ilinin 32 km güneyindeki Karababa Dağı'nın güneyinde bulunan Fırat Vadisi'nin kuzey tarafında yer almaktadır. Bölgede yüzeyleme verdiği alanlarda ve kuyularda alttan üste doğru “Karababa Formasyonu A üyesi”, “Karababa Formasyonu B üyesi”, “Karababa Formasyonu C üyesi” olarak resmi olmayan üç ayrı üyeye ayrılmıştır. Formasyona ait bu üyeler birçok araştırmacı tarafından tanımlanmıştır (Tuna, 1973; Sungurlu, 1973 ve 1974; Aksu, 1980; Pasin vd., 1982; Güven, 1988; Güven vd., 1991; Şengündüz ve Aras, 1986; Çelikdemir ve Dülger, 1990; Duran, 1991; Araç ve Yılmaz, 1991; Çelikdemir vd., 1991). Genel olarak, tabanda kılavuz seviye olarak değerlendirilen “Karababa Formasyonu A üyesi”, GR logunda çok iyi takip edilebilen ve iyi korelasyon sağlayan, organik maddece zengin, koyu renkli, fosfatlı kireçtaşlarından oluşmaktadır. Formasyonun orta kısmında yer alan ve daha az organik madde içeren ince bentik kavkı parçalı, sferli, GR loglarında ayrılabilen, silisleşmiş, koyu renkli ve çört nodüllü kireçtaşları “Karababa Formasyonu B Üyesi” olarak, formasyonun tavanını oluşturan ve makro ölçekte kavkı parçaları ihtiva eden sıg denizel kireçtaşları ise “Karababa Formasyonu C Üyesi” olarak tanımlanmıştır.

2.1.3. Karaboğaz Formasyonu

Adıyaman Grubu'nun en alt düzeydeki kaya birimi olan formasyon (Şekil 3), Güneydoğu Anadolu'da yayılım gösteren organik maddece zengin ve çörtlü bir birimdir (Tuna, 1973; Güven vd., 1991). Birim gri, koyu gri, koyu bej, siyah renklere kadar değişen, yer yer killi, silisli, fosfatlı ve glokonili, mikritik, çört ara katkıları içeren planktonik foraminiferli, yer yer organik maddece zengin, ince-orta-kalın katmanlı kireçtaşlarından oluşmaktadır (Handfield vd., 1959; Braynt, 1960; Tuna, 1973; Sungurlu, 1973; Soytürk ve Erdoğan, 1974; Erdoğan, 1975; Günay, 1984; Dellaloğlu ve Pasin, 1984; Güven, 1988; Güven vd., 1991). Karaboğaz Formasyonu alttaki Karababa Formasyonu ile uyumsuzlukla ayrılırken, Saytepe Formasyonu tarafından uyumlu olarak üzerlenmektedir. Birimin tip kesitindeki kalınlığı 50 m olarak belirlenmiştir (Şekil 3). Güneydoğu Anadolu'da açılan birçok kuyuda Karaboğaz Formasyonu kesilmiş olup, kuyularda kesilen kalınlığı 10-70 m arasında değişmektedir. Karaboğaz Formasyonunun alt sınırında 0.2 m kalınlığında belirgin bir çakıltaşı seviyesi ile işaretlenmiş keskin ve düzensiz bir dokanak sergiler. Bu konglomera tabakası, esas olarak Mardin Grubu karbonatlarından türeyen kalker, çört ve kuvars çakıllarını içerir (Özkan, 2021). Karaboğaz Formasyonu'nun alt kısmı koyu kahverengi,

sarımsı-kahverengi, kahvemsî-siyah, koyu gri, yeşilimsî-gri renkli, ince-kalın tabakalı kalker ve çok sayıda dağınık çört yumruları içerir. Birimin üst kısmı ise siyah, koyu kahverengi, koyu bej, koyu gri renkli, genellikle ince kireçtaşı tabakaları ile ara katkılı ve 0.1 m kalınlığa ulaşan belirgin çört tabakalarından oluşmaktadır. Karaboğaz Formasyonu ayrıca glokonitik ve fosfat taneleri de içerir (Özkan, 2021). Yaşı Orta Kampaniyen olarak belirlenen (Güven vd., 1991; Çoruh, 1991; Ertuğ, 1991) birimin zengin organik madde içeriği, bol fosfat ve çört bileşeni, koyu rengi ve pelajik foraminifer içeriğinden dolayı sakin ve anoksik derin denizel ortamda (upwelling sistemi) çökelmiş olduğu ileri sürülmüştür (Şengündüz ve Aras, 1986; Wagner ve Tuna, 1988; Uygur ve Aydemir, 1988; Duran, 1991; Güven vd., 1991; Sayılı ve Duran, 1994).

2.1.4. Saytepe Formasyonu

Bu formasyon, ilk olarak Adıyaman ve Kahramanmaraş illeri arasındaki yol boyunca uzanan Saytepe Tepesi'nde mostra verdiği alanlarda Karaboğaz Formasyonu'nun bir üyesi olarak tanımlanmıştır (Tuna, 1973). Özkan (2021) ise birimi Karaboğaz Formasyonu'ndan ayrılabilen litolojik farklılıkları, fosil içeriği ve çökme ortamına göre Saytepe Formasyonu olarak adlandırmıştır. Saytepe Formasyonu, alt ve üst kısımlarında açık gri-gri, bej renkli, orta-kalın tabakalı kalker, orta kısmında ise nispeten ince tabakalı kalker ile karakterize edilir. Birimin tabanında 2 m kalınlığında, silisli, breşli, fosfatlı ve fosilli kireçtaşı bulunur (Şekil 3). Üst seviyelere doğru içinde yer yer çörtlü, çeşitli sıkışma ve akma yapıları olan daha kalın tabakalı kireçtaşları izlenir. Platform yamacının dış kısmında çökelen ve en üst seviyeleri kalsit ve glokonit dolgulu pelecypod kapsayan bu birim, Kampaniyen yaşlıdır (Aksu, 1980).

2.1.5. Sayındere Formasyonu

İlk kez Gossage (1956) tarafından Sayındere batısında tanımlanan birim, genel olarak gri, koyu gri, açık mavimsî gri, beyazımsî gri, kirli sarı, krem bej, siyah renkli, ince-orta-kalın tabakalı, glokonitli, piritli, yer yer çört yumrulu, kalsit çatlaklı, planktik foraminiferli, marn seviyeli, killi ve mikritik kireçtaşlarından oluşmaktadır (Gossage, 1956; Ketin, 1964; Tuna, 1973; Sungurlu, 1973 ve 1974; Ahmed, 1975; Proctor ve Özkaya, 1975; Özkaya,

1978; Perinçek, 1979, 1980 ve 1989; Dellaoglu ve Pasin, 1984; Günay ve Sarıdaş, 1984; Sarıdaş, 1987; Demirkol, 1988; Güven vd., 1988 ve 1991). Yaşı Geç Kampaniyen olarak belirtilen (Güven vd., 1991; Çoruh, 1991) formasyonun derin deniz çökeltme ortamına işaret ettiği ifade edilmiştir (Güven vd., 1991).

2.1.6. Kastel Formasyonu

Bu formasyon, ilk kez 1959'da ESSO şirketi tarafından açılan Kastel-1 kuyusunda Üst Kretase kırıntılıları olarak tanımlanmıştır (Gül, 2000). Birimin litolojisi ardalanmalı kumtaşı, çakıltaşı, marn ve kireçtaşlarından oluşmaktadır. Tabanda yeşilimsi gri renkli şeyl-marn ve killi kireçtaşı ile başlayan birim, kahvemsi, yeşilimsi boz renkli ince taneli, ince-orta tabakalı, türbiditik özelliğindeki kumtaşı ardalanması ile devam etmektedir. Birim altta Sayındere Formasyonu ile uyumlu üstte ise Besni Formasyonu ile açısız uyumsuzdur (Şekil 3). Yaşı Erken Maastrichtiyen (Gül, 2000) olarak belirtilen Kastel Formasyonu'nun derin deniz ortamında çöktüğü düşünülmektedir (Güven vd., 1991).

2.1.7. Besni Formasyonu

İlk kez Amoseas şirketi tarafından Terbüzek Köyü kuzeyinde tanımlanan formasyon, tabanda altere olmuş, ortalama kalınlığı birkaç metre olan sarımsı renkli kumtaşı bej renkte ofiyolitik kum ve çakıllı kireçtaşları, tavana doğru gri, sarı, kirlili beyaz, oldukça sert, bol iri bentik foraminiferli (Loftusia), mercan, alg, molluska ve rudist parçaları içeren orta-kalın tabakalı kireçtaşları ile karakteristiktir (Bolgi, 1964; İlker, 1972; Sungurlu, 1973,1974; Erdoğan, 1975; Yalçın, 1978; Meriç, 1978; Günay, 1984; Meriç vd., 1987; Güven vd., 1991; Çoruh, 1991; Sarıdaş, 1987). Yaşı Orta-Geç Maastrichtiyen olarak belirlenen (Bryant, 1960; Saltık ve Saka 1971a,b; Tuna, 1973; Güven vd., 1988, 1991) formasyonunun sığ denizel bir ortamda çöktüğü belirtilmiştir (Bryant, 1960; Güven vd., 1988, 1991).

2.1.8. Germav Formasyonu

İlk olarak Maxson (1936) tarafından Hermis antiklinalinde "Kermav Formation" adıyla tanımlanan birim Gerçüş ilçesinin 40km doğusundaki Germav köyü çevresinde

yüzeyleme vermektedir. Germav Formasyonu, Maastrichtiyen yaşlı kısmı Alt Germav Üyesi, Paleosen yaşlı kısmı Üst Germav Üyesi olmak üzere iki üyeye ayrılmıştır. Litolojik olarak gri, boz, ince-orta tabakalı, yeşil renkli kumtaşı ara bantlı şeyl ve marn ardalı killi kireçtaşından oluşur (Şekil 3). Yaşı İmamoğlu (1993)'e göre Orta-Geç Maastrichtiyen, Terlemez vd. (1997)' ye göre ise Orta-Geç Maastrichtiyen-Erken Paleosen olarak kabul edilen birimin çökme ortamı denizaltı yamacı veya derin deniz yelpazesi olarak belirtilmiştir (Güven vd., 1991).

2.2. İnceleme Alanının Jeolojisi ve Örnekleme Çalışması

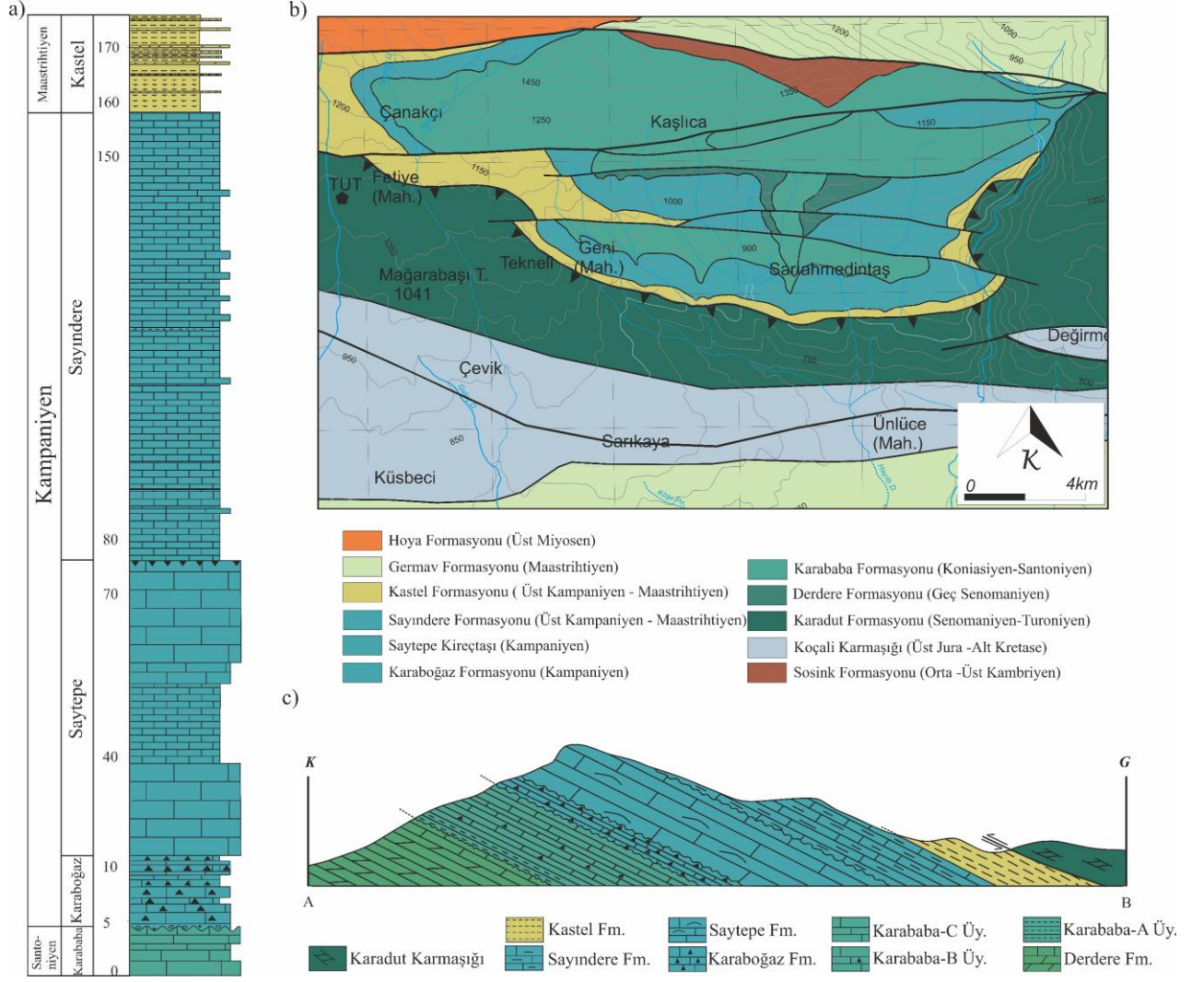
2.2.1. Giriş

Tez çalışması kapsamında Karaboğaz ve Karababa formasyonları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu formasyonlar, ölçülü stratigrafik kesitler boyunca ve Şambayat-9, Cendere-1, Karakuş-10 ile Çalgan-1 kuyularından sistematik şekilde örneklendirilmiştir (Tablo 1). İncelenen birimlerin mostra verdiği bölge ve çevresinin ayrıntılı jeoloji haritası önceki çalışmalar dikkate alınarak hazırlanmıştır (Şekil 4).

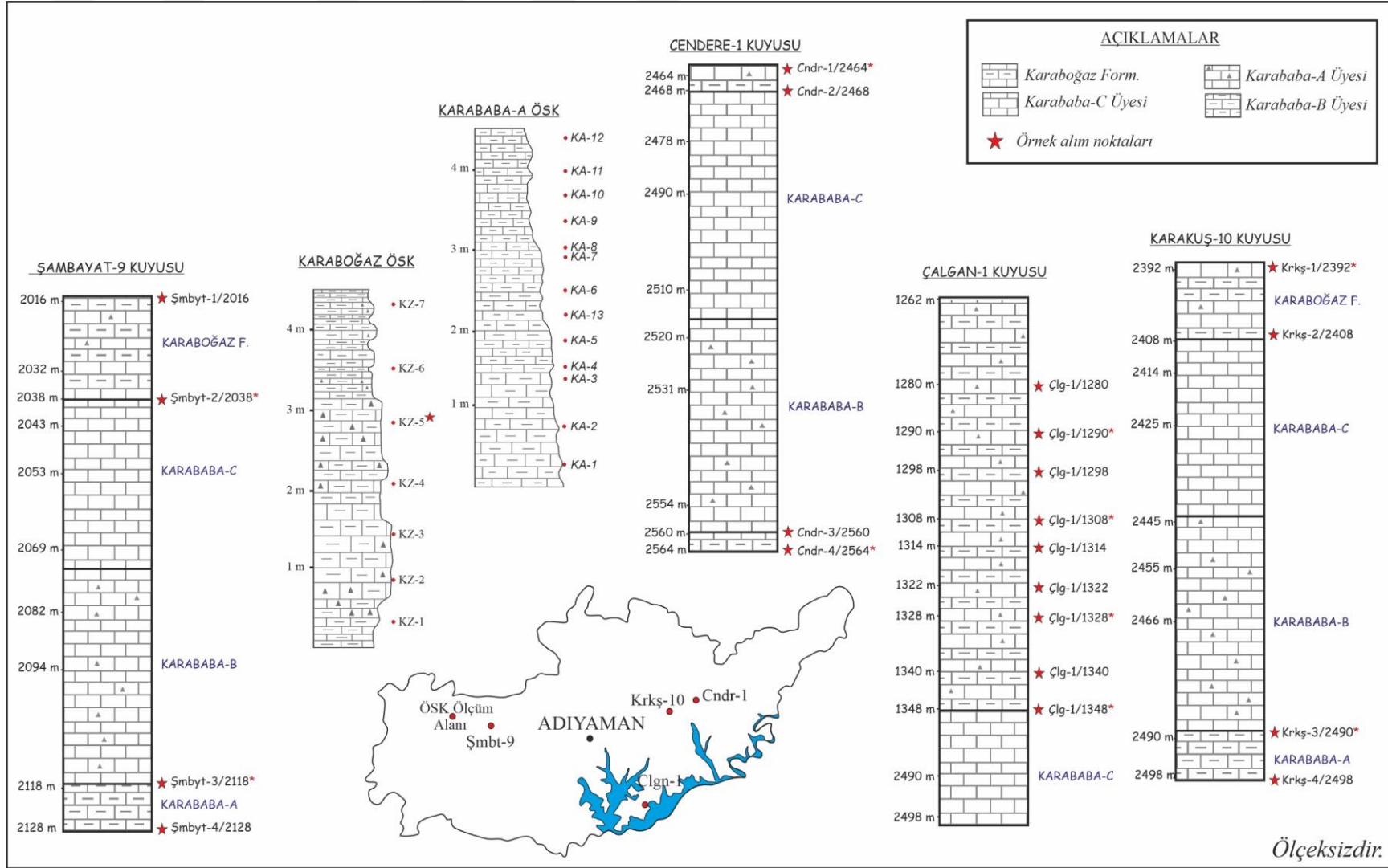
Arazi çalışmaları Karaboğaz ve Karababa formasyonlarının en iyi mostra verdiği bölge olan Adıyaman'ın yaklaşık 35 km kuzeybatısındaki İnişdere Vadisi'nde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Bu çalışmalar kapsamında inceleme alanındaki birimlerin ölçülü stratigrafik kesitleri alınmıştır (Şekil 5). Üst Kretase yaşlı karbonat istifinin ayrıntılı tanımlamalarını yapmak üzere kaynak kaya analizleri için bu ölçülü stratigrafik kesit boyunca ve istifi en iyi şekilde temsil edecek aralıklarda toplam 20 adet örnek, arazi çalışmalarıyla derlenmiştir. Karaboğaz Formasyonu Şambayat-9 kuyusunda 2016-2038 metreleri arasında, Cendere-1 kuyusunda 2464-2468 metreleri arasında, Karakuş-10 kuyusunda 2392-2408 metreleri arasında ve Çalgan-1 kuyusunda 1280-1356 metreleri arasında kesilmiş olup, birime ait toplam 15 adet kırıntı kireçtaşı örneği alınmıştır. Karababa Formasyonu kuyu örneği alımı için Şambayat-9 kuyusunda 2118-2128 metreleri arasında, Cendere-1 kuyusunda 2560-2564 metreleri arasında ve Karakuş-10 kuyusunda 2490-2500 metreleri arasında kesilmiş olup, birime ait toplam 6 adet kırıntı kireçtaşı örneği alınmıştır (Şekil 5).

Tablo 1. Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait ÖSK, kuyu kırıntı ve ham petrol örneklerine ait bilgiler (* GC ve GC-MS analizleri için seçilen örnekleri göstermektedir).

ÖSK / Kuyu Kırıntı / Petrol Örnekleri		Formasyon/Derinlik	Örnek Numaraları
ÖSK	Karaboğaz Kesiti	Karaboğaz Form. / 4.5 m	KZ-1, KZ-2, KZ-3, KZ-4, KZ-5*, KZ-6, KZ-7
	Karababa Kesiti	Karababa Form. / 4.6 m	KA-1, KA-2, KA-3, KA-4, KA-5*, KA-6, KA-7, KA-8, KA-9, KA-10, KA-11, KA-12, KA-13
KUYU KIRINTI	Şambayat-9 Kuyusu	Karaboğaz Form. / (2016-2038 m)	Şmbt-9/2016, Şmbt-9/2038*
		Karababa Form. / (2118-2128 m)	Şmbt-9/2118*, Şmbt-9/2128
	Cendere-1 Kuyusu	Karaboğaz Form. / (2464-2468 m)	Cndr-1/2464*, Cndr1/2468
		Karababa Form. / (2560-2564 m)	Cndr-1/2560, Cndr-1/2564*
	Karakuş-10 Kuyusu	Karaboğaz Form. / (2392-2408 m)	Krkş-10/2392*, Krkş-10/2408
		Karababa Form. / (2490-2500 m)	Krkş-10/2490*, Krkş-10/2498
	Çalgan-1 Kuyusu	Karaboğaz Form. / (1280-1356 m)	Çlgn-1/1280, Çlgn-1/1290*, Çlgn-1/1298, Çlgn-1/1308*, Çlgn-1/1314, Çlgn-1/1322, Çlgn-1/1328*, Çlgn-1/1340, Çlgn-1/1348*
	PETROL	Şambayat-9 Kuyusu	-
Cendere-1 Kuyusu		P-2	
Karakuş-10 Kuyusu		P-3	



Şekil 4. a) İnşidere stratigrafik kolon kesiti, b) Ölçülü stratigrafik kesiti alınan İnşidere kesitine (Tut, Adıyaman) ait bölgenin ve çevresinin ayrıntılı jeoloji haritası [Aksu vd. (2014)' ten değiştirilerek], c) İnşidere ölçeksiz enine jeolojik kesiti.



Şekil 5. Karaboğaz ve Karababa formasyonlarına ait ölçülü stratigrafik kesitleri ile Şambayat-9, Cendere-1, Karakuş-10 ve Çalgan-1 kuyularının stratigrafik kesitleri.

2.2.2. Karaboğaz Formasyonu

Organik madde bakımından oldukça zengin olan Karaboğaz Formasyonu Adıyaman bölgesinin en önemli kaynak kayalarından birisidir (Handfield vd., 1959; Braynt, 1960; Tuna, 1973; Sungurlu, 1973; Soytürk ve Erdoğan, 1974; Erdoğan, 1975; Günay, 1984; Dellaloğlu ve Pasin, 1984; Güven, 1988; Güven vd., 1991). Karababa Formasyonu üzerine uyumsuz olarak gelen Kampaniyen yaşlı bu birim, uyumlu olarak Saytepe Formasyonu tarafından üzerlenmektedir (Şekil 3). Karaboğaz Formasyonu, koyu kahverengi, sarımsı-kahverengi, kahvemsî-siyah, koyu gri, yeşilimsî-gri renkli, ince-kalın tabakalı, çok sayıda dağınık çört yumrulu kireçtaşı ve fosfatlı taneler içerir (Şekil 6).



Şekil 6. Karaboğaz Formasyonu'nun arazideki görünümü (Ünlüce Köyü, İnişdere Vadisi).

Karaboğaz Formasyonu ölçülü stratigrafik kesiti 4.5 m olarak ölçülmüş ve kesit boyunca 7 adet örnek alınmıştır. Ayrıca Karaboğaz Formasyonu Şambayat-9, Cendere-1, Karakuş-10 ve Çalgan-1 kuyularından örneklendirilerek toplam 15 adet kırıntı örneği alınmıştır.

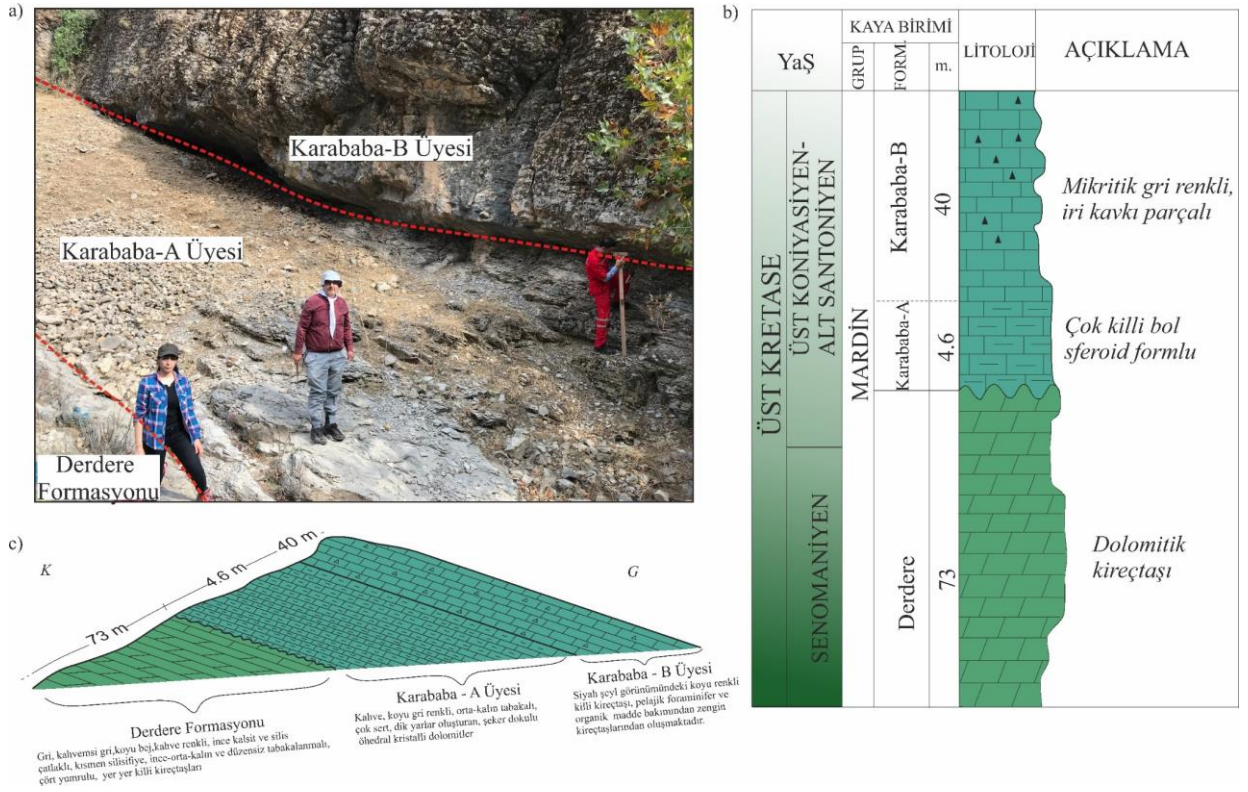
2.2.3. Karababa Formasyonu

Üst Koniasiyen – Alt Santoniyen yaşlı Karababa Formasyonu Derdere Formasyonu üzerine uyumsuz olarak gelmekte ve Karaboğaz Formasyonu tarafından uyumsuz olarak üzerlenmektedir (Şekil 3). Karababa Formasyonu koyu renkli killi kireçtaşlarından oluşan ve organik madde bakımından zengin yaklaşık 5 m kalınlığında Karababa-A Üyesi, ince-orta ve nadiren kalın tabakalı sık görülen çört mercekleriyle ardalanmış kahverengi kireçtaşlarından oluşan 20 m kalınlığında Karababa-B Üyesi ve ince tabakalı kahverengi kireçtaşları ve kısmen dolomitlerden oluşan yaklaşık 31 m kalınlığındaki Karababa-C üyesi olmak üzere üç üyeye ayrılmaktadır (Tuna, 1973; Sungurlu, 1973 ve 1974; Aksu, 1980; Pasin vd., 1982; Güven, 1988; Güven vd., 1991; Şengündüz ve Aras, 1986; Çelikdemir ve Dülger, 1990; Duran, 1991; Araç ve Yılmaz, 1991; Çelikdemir vd., 1991; Aksu vd., 2014) (Şekil 7-8).

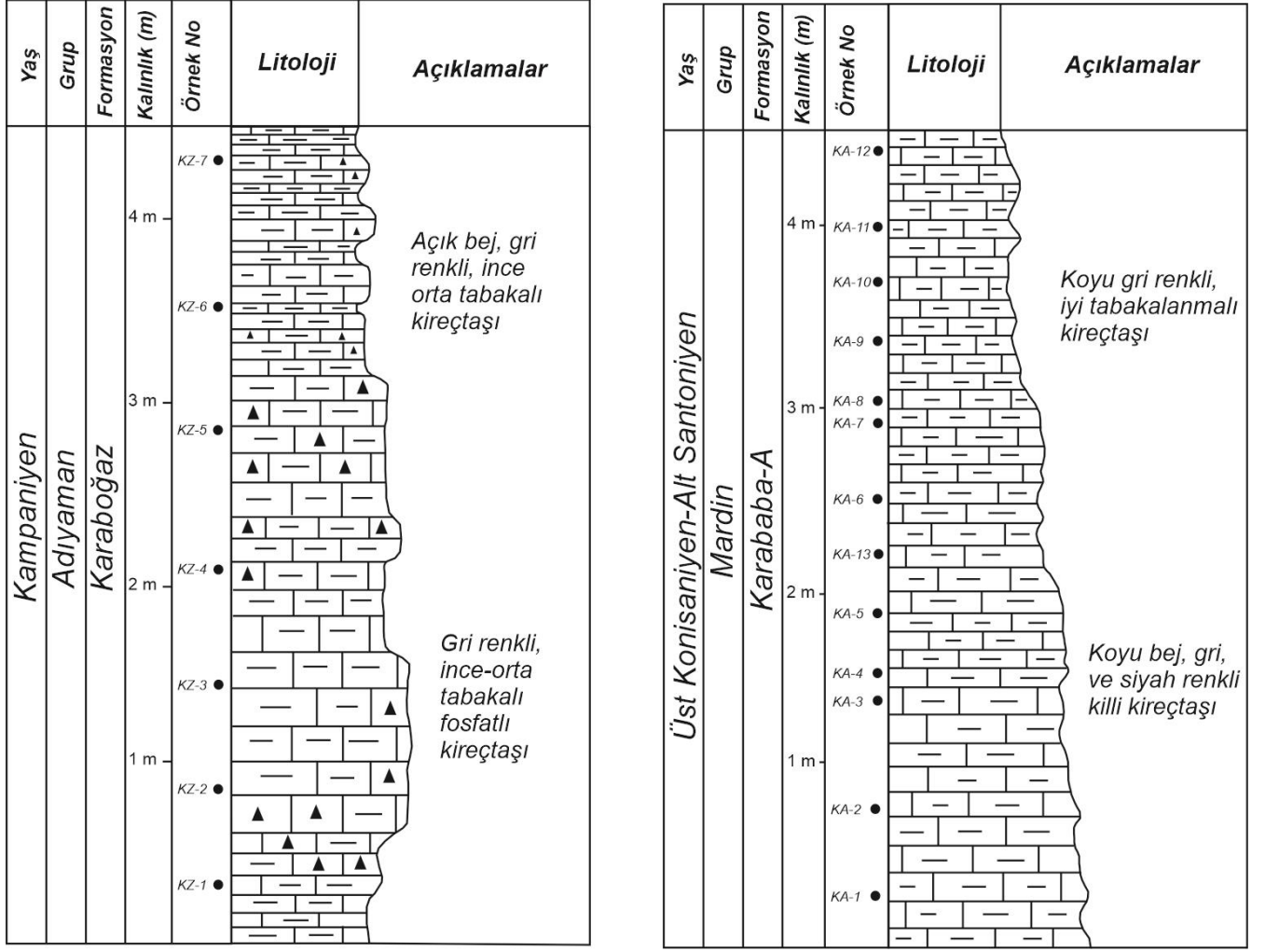


Şekil 7. Karababa-A Üyesi, Karababa-B Üyesi ve Derdere formasyonlarının arazideki görünüşleri (Ünlüce Köyü, İnışdere Vadisi).

En iyi kaynak kaya özelliği gösteren birim Karababa-A Üyesidir. Karababa-A Üyesinin inceleme alanındaki fasiyes görünümü Karaboğaz Formasyonuna oldukça benzerdir. Birim tabandan itibaren birim organik madde bakımından oldukça zengin zengin koyu bej, kahve, koyu gri, siyahımsı gri ve siyah renki şeyl görünümündeki killi kireçtaşlarından oluşmaktadır. Karababa Formasyonu ölçülü stratigrafik kesiti, kaynak kaya özelliği taşıyan Karababa-A Üyesi üzerinde 4.6 m olarak ölçülmüş ve kesit boyunca 13 adet örnek alınmıştır (Şekil 9). Ayrıca kaynak kaya özelliği taşıyan Karababa-A üyesi Şambayat-9, Cendere-1 ve Karakuş-10 kuyularından örneklendirilerek toplam 6 adet kırıntı örneği alınmıştır.



Şekil 8. a) Derdere Formasyonu ile Karababa-A ve Karababa-B üyelerinin dokanak ilişkilerinin arazideki görünümü, b) Derdere Formasyonu ile Karababa-A ve Karababa-B üyelerinin stratigrafik dikme kesiti, c) Derdere Formasyonu ile Karababa-A ve Karababa-B üyelerinin ölçeksiz enine jeolojik kesiti.



Şekil 9. Karaboğaz ve Karababa formasyonlarının ölçülü stratigrafik kesitleri.

2.3. Materyal ve Metot

Tez kapsamında amaca yönelik yapılan işlemler, arazi çalışmaları, laboratuvar çalışmaları ve büro çalışmaları olarak üç ana başlık altında verilmiştir.

2.3.1. Arazi Çalışmaları

Arazi çalışmaları kapsamında, Adıyaman iline bağlı Tut ilçesi civarında mostra veren ve kaynak kaya potansiyeline sahip Üst Kretase yaşlı Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarından ölçülü stratigrafik kesitler (ÖSK) alınarak ayrıntılı litoloji tanımlamaları yapılmış, birimleri temsil edecek şekilde belirli aralıklarla toplam 39 adet kayaç örneği alınmıştır. Bunun yanı sıra arazi çalışmaları ile örnek alınamayacak bölgelerden, TPAO

(Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı) tarafından alınarak MAPEG (Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü)'de arşivlenmiş Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait 12 adet kaynak kaya kuyu kırıntı örneği ücret karşılığında satın alınmıştır. Ayrıca, kaynak kaya-petrol korelasyon için Şambayat, Cendere ve Karakuş sahalarından seçilen kuyulardan ham petrol örnekleri alınmıştır.

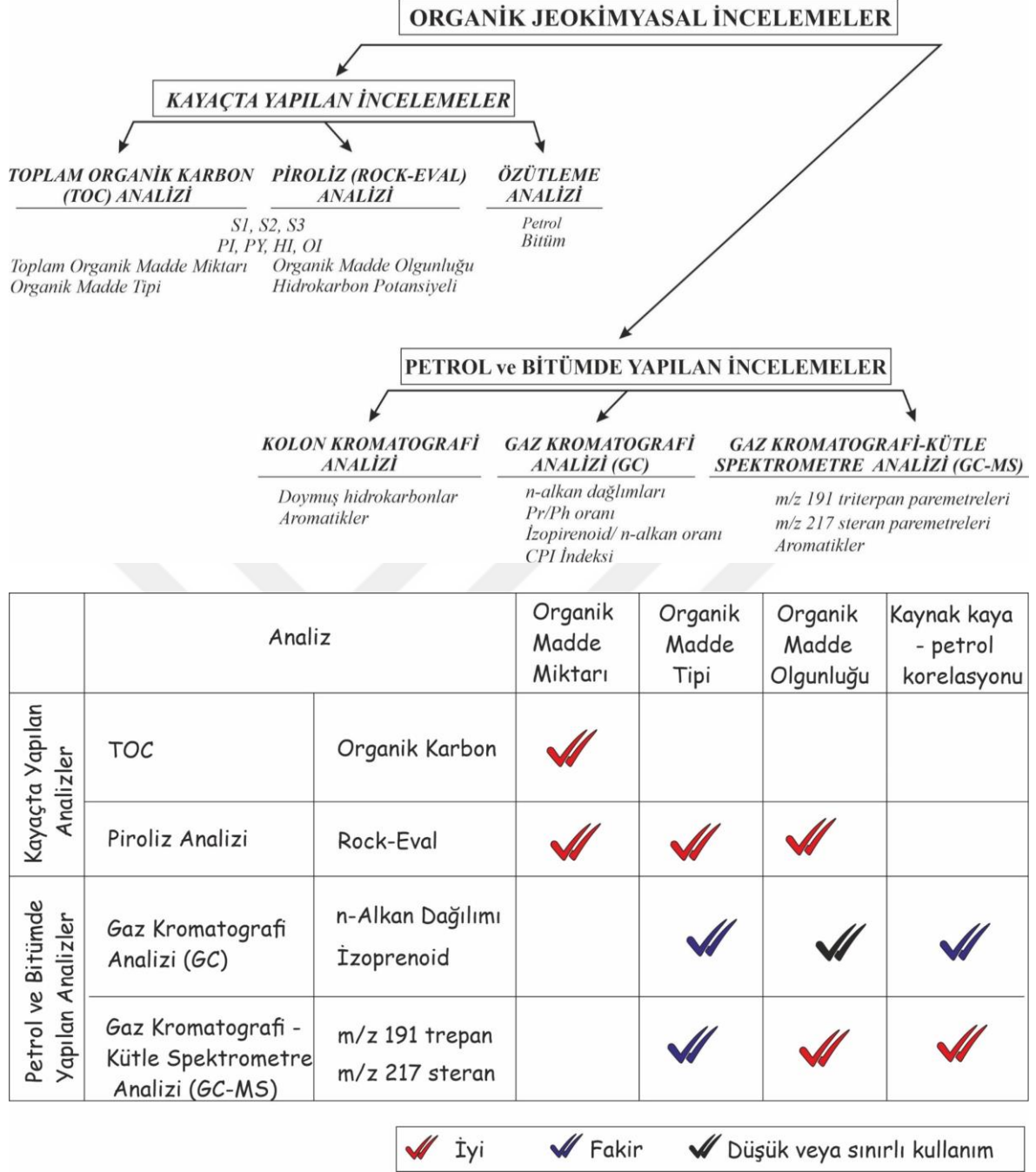
2.3.2. Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları kapsamındaki analizler Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'nın (TPAO) AR-GE Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Organik jeokimyasal değerlendirmeler; TOC/Rock-Eval Piroliz Analizi, Özütleme Analizi, Kolon Kromatografi Analizi, Gaz Kromatografi Analizi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre Analizi (GC-MS) kullanılarak yapılmıştır. Piroliz (Rock-Eval)/TOC analizleri, Karaboğaz Formasyonu'nda 11 adet (5 saha, 6 kuyu), Karababa-Formasyonu'nda 15 adet (9 saha, 6 kuyu) örnek üzerinde gerçekleştirilmiştir. 114Y631 nolu TÜBİTAK projesini kapsamında Çalgan-1 kuyusundan alınan 9 adet Karaboğaz Formasyonu kuyu kırıntı örneği de tez kapsamına dahil edilmiştir. Piroliz (Rock-Eval)/TOC analizlerinin sonuçlarına göre seçilen 2 adet saha ve 6 adet kuyu örneği ile petrol kuyularından alınan 3 adet ham petrol örnekleri üzerinde Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre (GC-MS) analizleri uygulanmıştır.

Laboratuvar çalışmaları kapsamındaki yapılan organik jeokimyasal analizlerin uygulama yöntemleri, analiz verilerinin kullanılması ve yorumlanması aşağıda sırasıyla açıklanmıştır. Organik jeokimyasal analizlerin akım şeması ve uygulamadaki verimlilikleri Şekil 10'da verilmiştir.

2.3.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOC Analizleri

Toplam organik karbon (TOC) ve Rock-Eval analiz yöntemleri, hidrokarbon potansiyeli olduğu düşünülen tortul kayaların organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan analizlerdir. Söz konusu analizlerle elde edilen veriler doğrultusunda kaynak kaya potansiyeli, olgunluğu, hidrokarbon oluşumu ve hidrokarbon kalitesi hakkında yorumlar yapılabilmektedir (Tissot ve Welte, 1984).



Şekil 10. Organik jeokimyasal incelemelerin akım şeması ve kaynak kaya ve petrol karakterizasyonu için kullanılan organik jeokimyasal analizler ve uygulamadaki verimlilikleri (Tissot ve Welte, 1984).

Kaya örneklerinin toplam organik karbon miktarının ölçümü TOC analiz tekniği ile yapılmaktadır. Bu analiz Rock Eval-VI karbon analiz cihazında yapılır. Bunun için, mikroskop altında seçilen kırıntı örnekleri ya da makroskobik olarak seçilen karot örnekleri öğütülüp toz haline getirilir ve hidroklorik asit ile içerisindeki kalsiyum ve magnezyum karbonatlar giderilir. Örnekler, özel krozelere yerleştirilerek, oksijen gazı yardımı ile karbon

analiz cihazının fırın kısmında 700-1600 °C sıcaklıklarında 70 saniye süresince yakılır. Yanma işlemi sonunda oluşan karbondioksit gazı, sırası ile su, kükürt ve halojen tutuculardan ve son olarak da karbon miktarı belirli olan bir standartla kalibre edilmiş dedektörden geçirilir. 1 gr örnekteki ağırlıkça karbon yüzdesi dijital voltmetreden doğrudan olarak okunur.

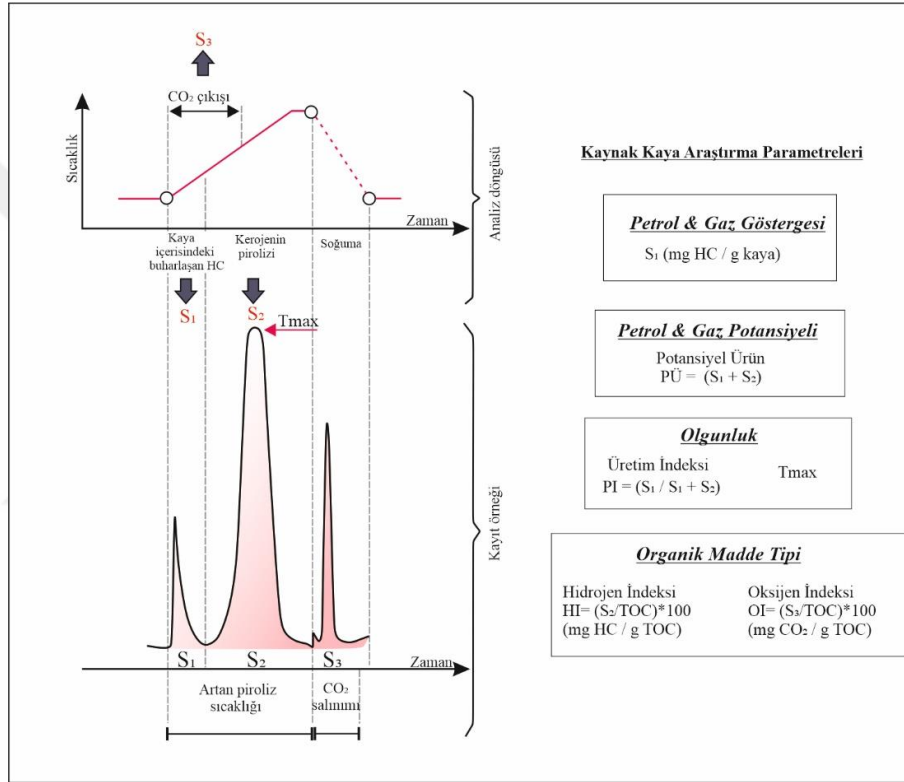
Rock-Eval VI piroliz analizi, kerojen tipinin ve olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi için kullanılan ve kayanın öğütülmesi dışında özel bir hazırlık gerektirmeyen hızlı bir analiz tekniğidir. Kaynak kaya karakterizasyonu ve değerlendirmesi için geliştirilmiş standart bir piroliz yöntemidir (Espitalie vd., 1977) (Şekil 11).

Organik maddelerin içerdiği serbest hidrokarbonlar (petrol ve gaz) ortalama 300 °C sıcaklıkta buharlaşır. Bu durum üç dakika süreli periyot için bir pik verir ve bu S_1 (mg HC/g kaya) olarak tanımlanır. Ortalama 300-600 °C aralığında kaya örneğindeki kerojen parçalanır ve aynı zamanda resin ve asfalten gibi ağır ekstrakt yapılabilen bileşikler ayrılarak S_2 (mg HC/gkaya) pikini oluşturur ve hidrokarbon potansiyelini ifade eder. Oksijen bileşikleri ortalama 300-390 °C aralığında parçalanarak karbondioksiti oluşturur ve bu S_3 piki (mg CO₂ /g kaya) olarak kaydedilir. S_2 pikinin maksimum olduğu sıcaklığı ifade eden Tmax (°C) değeri, kaya örneğinin geçirmiş olduğu ısıl olgunluk sürecini gösterir (Tissot ve Espitalie, 1975). S_2 piki kaydedildikten sonra geriye kalan toplam organik karbon, 600 °C deki oksijen atmosferi basıncı altında oksidasyonla ölçülür. S_4 piki karbondioksit eldesidir ve otomatik olarak kaydedilir.

Derinliğe bağlı olarak kullanılan S_1 /TOC değeri kaynak kayanın petrol türümüne başladığı değeri gösterir. Bu değer S_1 /TOC>0.1 olması kaynak kayanın petrol türümüne başladığını ifade etmektedir (Peters, 1986; Bordenave, 1993). Tablo 2’de Law, 1999’a göre belirlenen pik değerleri ve bu değerlerden hesaplanan çeşitli oranlar yer almaktadır.

Rock-Eval Piroliz analiz verileri sonucu elde edilen piklerin yorumlanması için çeşitli parametreler (hidrojen indeks, oksijen indeks, üretim indeksi) kullanılmaktadır. Hidrojen indeks (HI) (mg HC/g kaya) değeri, kayacın içerisindeki kerojenin hidrojen zenginliğini ölçen bir parametre olup, S_2 pikinin % ağırlık olarak kaydedilen organik karbon değerine oranı şeklinde hesaplanmaktadır (S_2 /TOC x 100). Oksijen indeks (OI) (mg CO₂/g kaya) değeri ise kayacın içerisindeki kerojenin oksijen zenginliğini ölçen bir parametredir ve S_3 pik değerinin, kayaç örneğinin organik karbon miktarına oranı şeklinde hesaplanmaktadır (S_3 /TOC x 100). Potansiyel verim (PY), S_1 ve S_2 piklerinin toplamıyla hesaplanır. Genel olarak kaynak kayanın türetmiş olduğu hidrokarbonlar ile potansiyel türetme miktarını

gösteren potansiyel verim miktarı, özetle kayacın petrol türetme potansiyelini ifade eder. Üretim indeksi (PI), değeri $S_1/(S_1+S_2)$ şeklinde hesaplanır ve kaynak kayanın içerisindeki sıvı hidrokarbonların potansiyel verime oranını göstermektedir. Gömülme ile artan derinliğe ve artan ısıya bağlı olarak gelişen organik maddenin evrimi esnasında, organik maddenin olgunlaşmadan öncesindeki toplam hidrokarbon potansiyelinin ne kadarlık kısmının kaynak kayadan atılmadığını ve serbest hidrokarbona dönüşmüş olabileceğinin göstergesidir (Espitalie, 1982). Üretim İndeksi değeri ısıl olgunluk ile artmaktadır (Espitalie, 1982).



Şekil 11. Piroliz (Rock-Eval) yöntemi sırasındaki analiz süreci, S_1 , S_2 , S_3 ve T_{max} göstergeli kayıt örneği ve analiz verileri ile hesaplanan çeşitli parametreler (Espitalie vd., 1977).

2.3.2.1.1. Organik Madde Miktarı

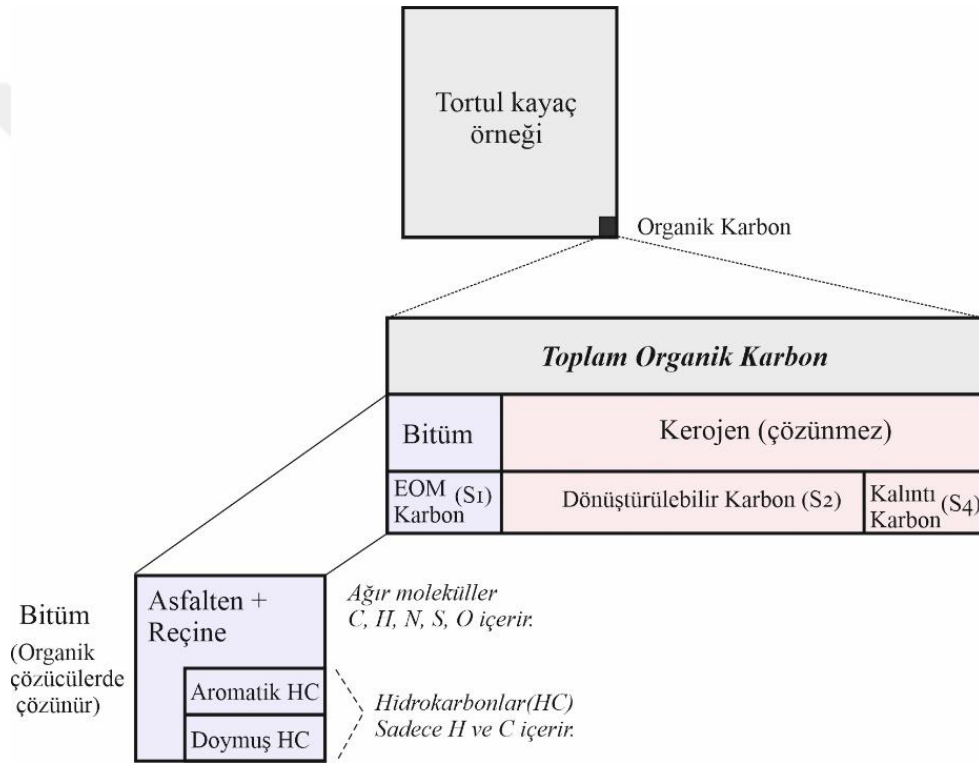
Kaynak kayalar, petrol üretebilir (potansiyel kaynak kaya) veya önemli miktarda petrol üretmiş (etkili veya aktif kaynak kaya), organik madde bakımından zengin ince taneli kayalardır (Tissot ve Welte, 1984). Kaynak kaya terimi organik maddenin olgunlaşmış veya olgunlaşmamış olmasına bakılmaksızın kullanılmasına rağmen, kaynak kaya kalitesi, kerojen ve bitümün miktarı, türü ve olgunluk seviyesi ile tanımlanır (Tissot ve Welte, 1984).

Bir kayanın kaynak kaya olarak değerlendirilebilmesi ve ekonomik değerinde petrol türetebilmesi için öncelikle yeterli miktarda organik madde içermesi gereklidir. Bunun için kullanılan en yaygın yöntem ağırlıkça yüzde olarak belirlenen Toplam Organik Karbon (TOC) değerinin ölçülmesidir. TOC analizi, bir kaya biriminin genel organik maddece zenginliğini belirlemek için kullanılan bir tarama analizidir.

Tablo 2. TOC ve Piroliz (Rock-Eval) Analizi verileriyle elde edilen parametreler ile bu parametrelerden hesaplanan çeşitli oranlar ve yorumlamaları (Law, 1999'dan değiştirilerek).

Pik	Tanım	Yorum
S₁	Kayaç içerisindeki serbest hidrokarbon miktarı	Artık hidrokarbon fazı olarak düşünülebilir. S ₁ , S ₂ 'ye oranla daha fazla olduğu durumlarda, göç eden HC veya kontaminasyon gibi alternatif kaynaklardan şüphelenilmelidir.
S₂	Kerojenin piroliz sonrasında ısıl parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarı	Örneğin kalan hidrokarbon üretme potansiyelini tahmin etmek için kullanılır.
S₃	Kerojenin piroliz sonrasında ısıl parçalanması ile açığa çıkan CO ₂ miktarı	En çok kireçli kaynak kayalarda mevcuttur.
S₄	Kalıntı karbon, oksidasyon sırasında açığa çıkan CO ₂ miktarı	Kalıntı karbon içeriği, hidrojen eksikliği ve molekülün kimyasal yapısı nedeniyle hidrokarbon oluşturma potansiyeli çok azdır veya hiç yoktur.
HI (Hidrojen İndeksi) (S ₂ /TOC)*100	Hidrojen indeksi, bir kayaç örneğinin normalize edilmiş hidrojen içeriğidir.	HI değeri, kerojenin hidrojen zenginliğini ifade eder ve petrol türüm potansiyeline işaret eder.
OI (Oksijen İndeksi) (S ₃ /TOC)*100	Oksijen indeksi, bir kayaç örneğinin normalize edilmiş oksijen içeriğidir.	OI değeri, kerojenin oksijen zenginliğini gösterir ve yüksek OI değerleri Tip III kerojeni, düşük OI değerleri Tip I ve Tip II kerojeni ifade eder.
PI (Üretim İndeksi) PI = S ₁ /(S ₁ +S ₂)	Serbest hidrokarbonların (S ₁), kayacın içerdiği potansiyel hidrokarbonlara (S ₁ +S ₂) oranıdır.	Kerojenin serbest hidrokarbonlara dönüşümünün bir göstergesidir ve petrolün olgunluğu hakkında bilgi vermektedir.
PY (Potansiyel Ürün) PY = (S ₁ +S ₂)	Kayaç içerisindeki serbest ve potansiyel hidrokarbonlarının toplamı olarak ifade edilir.	Kaynak kayanın oluşturup dışarı atmadığı ve oluşturabileceği toplam hidrokarbon miktarını ifade eder.
S₂/S₃ oranı	H/C oranını yansıtmaktadır	TOC verisi olmayan örneklerde kerojen tiplerini belirlemek için üretilmiştir.

Bir sedimanter kayacın, potansiyel kaynak kaya olarak değerlendirilebilmesi için gereken en az toplam organik karbon miktarı şeyller için %0.5 ve karbonat kayaçlar için %0.3 olarak ifade edilmektedir (Tissot ve Welte, 1984). Herhangi bir potansiyel kaynak kaya örneğinde, toplam organik karbon (TOC) miktarındaki karbonun dağılımını gösteren model Şekil 12’ de verilmiştir (Espitalie vd., 1984). Belirli bir hacimdeki sedimanter kaya örneğinde organik karbon yalnızca çok küçük bir hacimsel yüzdeyi oluşturmaktadır. TOC değerleri ağırlıkça yüzde karbon olduğu için, %1 değerindeki TOC değeri 100 g örnekte 1 g organik karbon olduğu anlamına gelir (Tissot ve Welte, 1984).



Şekil 12. Bir tortul kayaç örneğinin organik karbon dağılım modeli (Espitalie vd., 1982).

Tablo 3. Peters (1986) ve Chinn (1991)’ e göre şeyller ve karbonatlar için TOC değerleri ve kaynak kaya potansiyeli ile şeyller ve karbonatlar için ortalama TOC değerleri

Peters (1986)			Chinn (1991)	
Potansiyel	Şeyller (%TOC)	Karbonatlar (%TOC)	Kayaç cinsi	% TOC
Zayıf	0.0-0.5	0.0-0.2	Şeyl	0.8
Kötü	0.5-1.0	0.2-0.5	Şeyl Kaynak Kaya	2.2
İyi	1.0-2.0	0.5-1.0	Kireçli Şeyl Kaynak K.	1.8
Çok İyi	2.0-5.0	1.0-2.0	Karbonat Kaynak Kaya	0.7
Mükemmel	>5.0	>2.0	Tüm Kaynak Kaya	1.8

2.3.2.1.2. Organik Madde Tipi

Sedimanter kayalar, çökme ortamlarına göre belli oranlarda mineral ve organik madde içermektedirler. Depolanan organik maddenin kaynağı, üretilen hidrokarbonların hem miktarını hem de kalitesini etkiler. Bunun nedeni ise başlangıçta çökelmiş organik maddenin konsantrasyonu, kimyasal bileşimi, çökme hızı ve çevresel koşulların bir sonucu olarak korunmasıdır (Tissot ve Welte, 1984; Dow, 1978; Demaison, 1984; Cornford, 1984).

Kerojen, kayacın organik çözücüler ile bir seri kimyasal reaksiyona uğratılmasından sonra kalan, organik çözücülerde çözülemeyen, kimyasal olarak karbon, hidrojen ve oksijenden çok az miktarlarda da nitrojen ve sülfürden oluşan, sedimanter kayalar içerisinde saçılmış halde bulunan organik bileşiklerdir. Kerojenler, alg, polen, vitrinit ve yapısız (amorf) malzemeler dâhil olmak üzere çeşitli organik malzemelerden oluşur. Bir kaynak kayada bulunan kerojen türü, o kayada üretilen hidrokarbon türünü büyük ölçüde kontrol eder (Law, 1999). Kerojen tipi genellikle karbon içeriğine göre hidrojen ve oksijen içeriği açısından kerojenin temel bileşimi kullanarak tanımlanır. Kimyasal özellikleri ve içerdikleri organik madde çeşidi bakımından kerojenler Tip I, Tip II, Tip III ve Tip IV olmak üzere dört gruba ayrılır. Tip I kerojenler yüksek atomik hidrojen/karbon (H/C) oranına ve düşük atomik oksijen-karbon (O/C) oranına sahiptir. Tip III kerojenler, Tip I kerojenlerin göre tam tersi özelliktedir ve tip II kerojenler tip I ve III arasında orta bir düzeydedir. Kerojen tipleri I, II ve III sırasıyla alg-amorf, otsu ve odunsu olarak tanımlanır (Hunt, 1979).

Tip I kerojenler, düşük olgunluk seviyelerinde yüksek atomik H/C (~ 1.5), yüksek HI (> 600 mg HC/gTOC) ve düşük atomik O/C (0.1) ile karakterize edilir. Tip I kerojenlerde lipinit maseralleri hakimdir, ancak vitrinitler ve inertinitler de az miktarlarda içerebilirler. Tip I kerojenlerde genellikle, özellikle göl ortamlarında mikrobiyal aktivitelerle lipit bakımından zenginleşmiş algler hâkimdir. Tip I kerojenler diğer kerojen türlerine oranla daha az yaygın olmasına rağmen, birçok önemli petrol kaynak kayası ve petrollü şeylerde bulunmaktadır (Hutton vd., 1980).

Tip II kerojenler, düşük olgunluk seviyelerinde, Tip III ve IV kıyasla yüksek atomik H/C (1.2-1.5), yüksek HI (300- 600 mg HC/gTOC) ve düşük atomik O/C ile karakterize edilirler. Tip I kerojenler gibi lipinit maseralleri hakimdir. Aromatik bileşikler Tip I kerojene göre daha fazladır. Sülfür içeriği diğer kerojen türlerine kıyasla Tip II kerojende daha fazladır. Tip II kerojen, genellikle denizel sedimanlarda bulunan fitoplankton, zooplankton ve bakteri kalıntılarında kaynaklanır. Petrol türetme oranları Tip I kerojene

oranla daha azdır. Tip II/III kerojen, genellikle paralik deniz ortamında biriken deniz ve karasal organik madde karışımını temsil eden tip II ve III arasındaki bir geçiş bileşimini tanımlar. Olgunlaşmamış Tip II/III kerojen, sırasıyla 1.0-1.2 ve 200-300 mg HC/g TOC aralığında atomik H/C ve HI değerlerine sahiptir (Tablo 4).

Tip III kerojenler, düşük atomik H/C (0.7-1.0), düşük HI (50–200 mgHC/gTOC) ve yüksek O/C (~0.3'e kadar) değerlerine sahiptir. Yüksek atomik O/C oranı karasal kökenli bitkilerin yapısında olan aromatik bileşiklerin baskın olması, vitrinit maseralince zengin olması ve lignin ve selülozun yüksek oksijen içermesiyle ilişkilidir. Karasal kökenli bitkiler, ağaçlar, lifli ve odunsu bitkilerden kaynaklanmaktadır. Genellikle gaz üretimi için önemli potansiyele sahiptirler ancak petrol de türetebilirler.

Tip IV kerojenler, düşük atomik H/C (0.7), düşük HI (<50 mg HC/gTOC) ve düşükten yükseğe kadar değişen O/C (~0.3'e kadar) değerlere sahip karbondur. İnertinit maseralleri hakimdir. Hidrokarbon oluşturamazlar ya da çok az miktarda oluşturabilirler ve kuru gaz türetme potansiyeline sahiptirler.

Tablo 4. Peters ve Cassa (1994)' e göre kerojen tipleri

Kerojen Tipi	HI (mg HC/g TOC)	S ₂ /S ₃	Atomik H/C	Hidrokarbon Potansiyeli
I	>600	>15	>1.5	Petrol
II	300-600	10-15	1.2-1.5	Petrol
II/III	200-300	5-10	1.0-1.2	Petrol/gaz
III	50-200	1-5	0.7-1.0	Gaz
IV	<50	<1	<0.7	-

Farklı organik madde türleri farklı hidrokarbon potansiyellerine sahip olduklarından, kaynak kaya değerlendirilmesinde kerojen tipleri arasında net bir ayırım yapılması gerekmektedir. Bu farklılıklar, organik maddenin kimyasal yapısındaki değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Kerojenin ana katkıları, bakteri, fitoplankton, zooplankton ve daha yüksek bitkilerin kalıntıları olarak kabul edilmiştir. Denizel ortamda yaşayan organizmalar ile karasal ortamda yaşayan organizmalar arasında büyük kimyasal farklılıklar bulunmaktadır. Bu ayırım, karasal bitkilerin lignin gibi polimer desteğe ihtiyaç duymalarıyla, etrafı suyla desteklenen sucul bitkilerin ise bunlara ihtiyaç duymamalarıyla açıklanabilir. Bu nedenle, sucul (planktonik) organizmalardan türeyen kerojen ve karasal yüksek bitkiler

arasındaki ayrım önemlidir. Ayrıca, taşınma ve depolanma (çökeltme) ortamları ve koruma şekli de organik maddenin kimyasal bileşimini etkilemektedir (Tissot ve Welte, 1978).

Kerojen tipinin dolayısıyla da organik madde türünün belirlendiği piroliz analizlerinde, kerojen tipi genel olarak hidrojen ve oksijen indeksleriyle karakterize edilmektedir. İndeksler organik maddenin bolluğundan bağımsız olmakla birlikte güçlü bir şekilde kerojenin elementel bileşimi ile de ilişkilidir (Tissot ve Welte, 1978).

2.3.2.1.3. Organik Madde Olgunluğu

Kaynak kayanın diyajenez, katajenez ve metajenez sırasındaki ısısal evrimi, sedimanlar içerisindeki organik maddenin birçok fiziksel veya kimyasal özelliğini değiştirir. Bu özellikler ısısal olgunlaşma göstergesi olarak organik maddenin değişimini yansıtır (Tissot ve Welte, 1984).

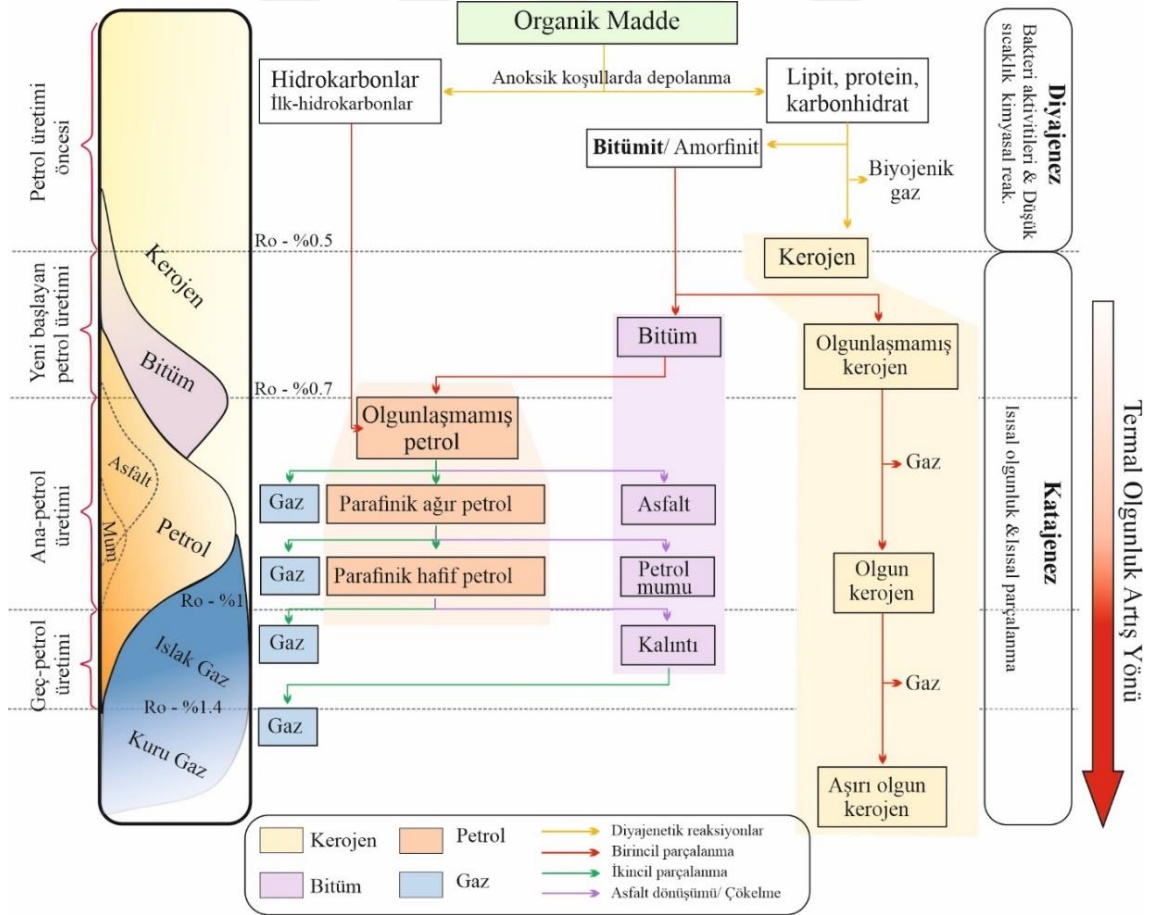
Organik maddenin gömülme sonrası olgunlaşması, henüz pekişmemiş tortulardaki organizmalardan kolayca hidrokarbonlara dönüştürülebilen proto-hidrokarbonların (ilk hidrokarbonlar) birikmesi ve diyajenez aşamasının sonuna doğru gömülü organizmalardaki lipidlerin, proteinlerin ve karbonhidratların kerojene dönüşümü ($R_o \sim \%0.5$) olmak üzere iki yolu takip eder. Katajenez aşamasında ise, kerojenin petrol üreten kısmı, petrol, gaz, bitüm ve katı bitüm gibi tamamen yeni hidrokarbon maddelerin oluşumuna yol açan ardışık ısısal parçalanmalara maruz kalır (Sanei, 2020) (Şekil 13).

Barker (1979), Claypool ve Reed (1976) ve Espitalie vd. (1977) piroliz yöntemleriyle kaynak kayanın ısısal evrimini karakterize etmede Üretim İndeksi ($S_1/(S_1+S_2)$) ve Tmax parametrelerinin büyük bir etkisi olduğunu ifade etmişlerdir (Tablo 5). Tmax değeri organik maddenin pirolizi esnasında kerojenin ısısal olarak parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbon miktarının maksimuma ulaştığı sıcaklıktır (Espitalie vd., 1977) ve artan olgunlaşma miktarı ile doğru orantılı olarak artar. Üretim İndeksi (PI) değeri ise kaynak kaya içerisinde serbest halde bulunan sıvı hidrokarbonların potansiyel verime oranı olarak belirlenir ve bu değerinde artan olgunluk değeri ile birlikte artış gösterir (Espitalie vd., 1977).

Tablo 5. Çeşitli araştırmacıların Tmax (°C) sınır değerleri.

Espitalie vd. (1985)				
Kerojen Türü	Tip I	Tip II	Tip III	Olgunluk
Tmax	< 440 °C	< 425 °C	< 435 °C	Olgunlaşmamış
	440 - 448 °C	425 - 450 °C	435 - 465 °C	Petrol Penceresi
	> 448 °C	> 450 °C	> 465 °C	Gaz Penceresi

Espitalie vd. (1984)		Peters ve Cassa (1994)	
Tmax (°C)	Olgunluk	Tmax (°C)	Olgunluk
< 440 - 435 °C	Olgunlaşmamış	< 435 °C	Olgunlaşmamış
430 - 460 °C	Petrol Penceresi	435 - 445 °C	Erken Olgun
> 455 - 460 °C	Gaz Penceresi	445 - 450 °C	Orta Olgun-Geç Olgun
		> 450 °C	Aşırı Olgun



Şekil 13. Termal olgunlaşma süresi boyunca sırasıyla kerojen, bitüm, petrol ve gaz oluşum zamanlamasının şematik gösterimi (Sanei, 2020).

2.3.2.1.4. Hidrokarbon Potansiyeli

Rock-Eval/Piroliz verileri kullanılarak hidrokarbon türüm potansiyeli değerlendirilmesi yapılabilir. S_1 miktarı, orijinal genetik potansiyelin hidrokarbonlara dönüşmüş kısmını, S_2 miktarı ise hidrokarbon üretmek için henüz kullanılmayan genetik potansiyelin diğer kısmını temsil eder. Dolayısıyla S_1+S_2 (Potansiyel Ürün) değeri, kaynak kayada kaya ton başına düşen toplam hidrokarbon miktarını temsil etmektedir (Tissot ve Welte, 1984). S_1+S_2 (Potansiyel Ürün), ilk defa Espitalie vd. (1977) tarafından kaynak kaya potansiyelini belirlemek amacıyla kullanılmıştır. Peters (1986) ve Espitalie vd. (1977)'e göre Üretim indeksi ile yapılan sınıflama tablosu aşağıda verilmektedir (Tablo 6).

Tablo 6. Peters (1986)'ya göre kaynak kaya üretim potansiyelini tanımlayan jeokimyasal parametreler ve Espitalie vd. (1977)'ye göre Potansiyel verimin (S_1+S_2) kaynak kaya potansiyelini gösteren sınıflaması.

<i>Peters, 1986</i>			
Miktarı	TOC (%)	S_1 (mg HC/g kaya)	S_2 (mg HC/g kaya)
Zayıf	0-0,5	0-0.5	0-2.5
Orta	0.5-1	0.5-1	2.5-5
İyi	1-2	1-2	5-10
Çok iyi	2<	2<	10<
<i>Espitalie vd. (1977)</i>			
Potansiyel Verim (mg/g)		PI (mg HC/g TOC)	
< 2		Kaynak kaya potansiyeli yok	
2 – 6		Orta derecede kaynak kaya potansiyeli	
> 6		İyi kaynak kaya potansiyeli	

2.3.2.2. Özüt Analizleri

Kaya örneklerinde serbest halde bulunan hidrokarbonları (bitüm) alabilmek için kullanılan analiz yöntemidir. Öğütülen örneklerin özel ekstraksiyon krozelerine konmasıyla birlikte sokset (soxhlet) ekstraksiyon düzeneği içerisine yerleştirilir. Diklorometan çözücüsü ile belirli bir ekstraksiyon zamanı boyunca örnek içerisindeki bitümler çözücü içerisinde toplanır ve çözücü azot gazı ile uçurularak, kayaktan özütlenen bitüm elde edilir.

2.3.2.2.1. Kolon Kromatografi Analizi

Kolon kromatografi analiz yöntemi ile, petrol ve bitüm örnekleri içerisindeki hidrokarbon gruplarının ayrılarak, gaz kromatografi ile gaz kromatografi-kütle spektrometre analizleri için örnek elde edilmektedir.

Kolon Kromatografi analizi kolonunda silika ve alümina dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. Öncelikle silika ve alümina, porselen krozelere yerleştirilerek 240°C’de 12 saat yakılır ve aktif hale getirilir. Kolon içerisine öncelikle bir miktar hekzan katılan aktifleştirilmiş silika kolonun 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’ü kadardır. Dolgu maddelerinin yerleştirilmesinden sonra petrol ya da bitüm örneği az miktarda hekzanla çözülerek kolonun üst kısmına yerleştirilmektedir. Daha sonra çözücü yüksek enerji kolonun musluğu açılarak kromatografiye başlanmaktadır. Öncelikle *n*-hekzan yardımıyla doymuş hidrokarbonların ayrılması sağlanmaktadır. Daha sonra çözücü olarak toluen kullanılarak aromatik hidrokarbonlar numuneden ayrılmaktadır.

Sonuç olarak doymuş hidrokarbonlar elde edilerek moleküler elek içine konular, dallanmış alkanlar elde edilir. Nihai olarak GC ve GC-MS analizlerinin gerçekleştirilmesi için örnekler hazır hale getirilir.

2.3.2.2.2. Gaz Kromatografi Analizi (GC)

Gaz kromatografi (GC) analizi, petrol ve kaynak kaya özütlerinin içerisindeki hidrokarbonların genel dağılımlarını belirleyerek bu dağılımlar yardımıyla organik maddenin kaynağı, türü, olgunluğu hakkında bilgi vermek ve birbirleriyle ilişkilendirmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993).

Gaz kromatografi cihazı üç ana bölümden oluşur. Bunlar enjeksiyon, kolon ve dedektörden oluşmaktadır. Analiz türüne ve amacına göre belirli konsantrasyonlarda hazırlanan örnekler bir enjektör yardımı ile enjeksiyon bölümüne verilir. Analiz işlemi inert olan helyum atmosfer ortamında gerçekleştirilmektedir. Taşıyıcı gaz atmosferi kirlenmeyi ve okside olmayı engelleyerek daha doğru ve gerçek sonuçların elde edilmesi için önemlidir. Enjeksiyon sonrası fırın içerisinde olan kolon bölümüne giden örnek, 40 °C’de 8 dakika bekletildikten sonra dakikada 4 °C arttırılarak hedef sıcaklık 270 °C’ye getirilip bu sıcaklıkta

60 dakika bekletilmektedir. Isıtılma sırasında kolon içerisinde kaynama noktaları farklı olan moleküller farklı sıcaklıklarda buharlaşarak taşıyıcı gaz sayesinde farklı zamanlarda çıkarak kromatogramları oluşturur. Ölçümler sonrasında yatay eksen zaman ve düşey eksen bolluk olan tablolarda değişik moleküllerin pik dağılımları görülmektedir.

Gaz Kromatogramı analizi sonucu elde edilen biyolojik moleküller, organik madde girdisine, biyolojik bozunmaya, termal olgunlaşmaya, buharlaşma kaybına ve ayrışma etkilerine karşı duyarlıdır. Bu nedenle, kromatogramlardaki pik dağılımları ve pik boylarından hesaplanan çeşitli parametrelerle organik maddenin tipi, olgunluğu, kaynak kaya litolojisi ve çökeltme ortamı gibi özellikleri yorumlanabilmektedir.

Gaz kromatografisi (GC) analizi sonuçları kullanılarak hesaplanan; *n*-alkan dağılımları, Pristan/Fitan oranı, izoprenoid/*n*-alkan oranları, TAR (karasal/sucul oranı,) CPI (karbon tercih indeksi) ve OEP (teklerin çiftler üzerine baskınlığı) İndeks değerleri, organik madde tipi, çökeltme ortamı ve kaynak kayanın ısısal olgunluğunu karakterize etmek için kullanılmaktadır.

Gaz kromatogramından elde edilen *n*-alkan dağılımları, petrol ve kaynak kaya özüt örneklerinin çökeltme ortamı, organik madde tipi, biyolojik bozunma ve ısısal olgunluğunun belirlenmesinde kullanılmaktadır. Karbonat kaynak kayalarla ilişkili bitüm ve petroler genellikle çift karbon numaralı *n*-alkan baskınlığı ile karakteristiktir. Tek karbon numaralı *n*-alkan baskınlığı ise şeyl kaynak kayalarından türeyen göl ve denizel petrolerde yaygındır (Peters ve Moldowan, 1993). Yüksek molekül ağırlıklı *n*-alkanların varlığı (nC_{25} - nC_{33}) karasal yüksek bitki kaynağını, düşük molekül ağırlıklı *n*-alkanların varlığı (nC_{15} - nC_{17}) ise algal organik madde kaynağını yansıtmaktadır (Blumer vd., 1971; Hunt, 1979). Artan olgunlukla birlikte *n*-alkan dağılımlarında değişiklikler meydana gelmektedir. Çok az miktarda karasal organik madde içeren olgunlaşmamış ve orta olgun şeyl örneklerinde, çoğu kez nC_{25} hidrokarbon aralığında tek karbon numaralı *n*-alkan baskınlığı gösterirken, buna karşılık karbonat ve evaporitik kayalar karasal girdinin minimum olduğu yerlerde genellikle çift karbon numaralı *n*-alkan baskınlığı sergiler. Yüksek molekül ağırlıklı *n*-alkanlardaki bu tek ve çift baskınlığı artan ısısal olgunlukla birlikte giderek azalır ve düşük molekül ağırlıklı *n*-alkanlara dönüşür (Tissot ve Welte, 1984; Palacas, 1984; Palacas vd., 1984).

Pristan (Pr)/Fitan (Ph) oranı korelasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Peters ve Moldowan., 1993). Didyk vd. (1978), pristan (Pr) ve fitan (Ph)'nin diyajenetik evrim modeline dayanarak ham petrol için kaynak-kaya çökeltme ortamının redoks

koşullarını yorumlamıştır. Didyk vd. (1978)'e göre ham petroldeki Pr/Ph <1 oranının özellikle yüksek porfirin ve kükürt ile beraber anoksik çökelme ortamını, Pr/Ph > 1 oranı ise oksik şartlar altındaki çökelme ortamını gösterir.

Organik jeokimyasal çalışmalarda, kaynak kaya karakteristikleri, çökelme ortamı ve litolojisinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan Pr/Ph oranı Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Pr / Ph oranına göre petrolün kaynak kaya karakteristikleri, çökelme ortamı ve litolojisi (Peters vd., 2005)

<i>Peters vd., 2005</i>	
Pr/Ph	Kaynak Kaya
Yüksek (≥ 1)	Şeyl
Düşük (≤ 1)	Karbonat
Pr/Ph	Kaynak Kayanın depolanma ortamı
< 2	Denizel
> 3	Karasal
1 - 3	Gölsel
Pr/Ph	Kaynak Kaya ve Çökelme ortamı
< 1	Denizel Karbonat
1.1 – 1.8	Denizel Şeyl
2 - 4	Delta oluşturan Şeyl

İzoprenoid/*n*-alkan oranlarında, pristan ve fitana en yakın *n*-alkanlar olan sırasıyla nC₁₇ ve nC₁₈ kullanılmaktadır. Pr/nC₁₇ ve Ph/nC₁₈ parametreleri ve Pristan/nC₁₇'nin Fitan/C₁₈'e karşı çizilen diyagramları, kaynak kaya litolojisi, çökelme ortamı, biyolojik bozunma, olgunluğun belirlenmesinde ve korelasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Pristan/nC₁₇ ve Fitan/C₁₈ oranları petrol korelasyon çalışmalarında kullanılan parametrelerdir (Tablo 8). Örneğin, Lijmbach (1975), açık-su şartları altında depolanmış kaynak kayalardan elde edilen petrolde Pristan/nC₁₇ oranının <0.5, kıta içi turba bataklıklarında oluşan petrolde ise bu oranın >1 olduğunu ileri sürmüştür.

Aerobik bakteriler genellikle izoprenoidlerden önce *n*-alkanları etkilediği için biyolojik bozunma Pristan/nC₁₇ ve Fitan/C₁₈ ve oranlarını artırır (Peters ve Moldowan, 1993).

Ancak, Peters vd. (2005), kerojenin ısısal olarak parçalanması sonucu daha fazla *n*-alkan açığa çıktığını ve Pristan/ nC_{17} ve Fitan/ C_{18} ve oranlarının ısısal olgunlukla azaldığını ileri sürmüşlerdir. İzoprenoid/*n*-alkan oranları, biyolojik bozunmaya uğramamış petrol ve bitümlerde olgunluğunun bir belirleyicisi olarak kullanılabilir. Alexander vd. (1981), $(Pr + nC_{17}) / (Ph + nC_{18})$ oranının Pr/nC_{17} veya Ph/nC_{18} 'e kıyasla termal olgunluktan daha az etkilendiğini ve dolayısıyla bu oranın kullanılmasını önermişlerdir.

Tablo 8. Pr/nC_{17} oranına göre kaynak kaya çökelme ortamları ve Ph/nC_{18} oranına göre kaynak kaya litolojisi (Peters vd., 2005).

<i>Peters vd., 2005</i>	
Pr / nC_{17}	Kaynak Kayanın depolanma ortamı
Yüksek (< 0.5)	Denizel
Düşük (> 0.6)	Karasal
-	Gölsel
Ph / nC_{18}	Kaynak Kaya Litolojisi
Yüksek (≤ 0.3)	Şeyl
Düşük (≥ 0.3)	Karbonat

Bazı *n*-alkanların oranları, sediman veya kayaç özütlerindeki, karasal organik madde girdisine karşı sucul organik madde girdisinin göreceli miktarlarındaki değişiklikleri tanımlamak için kullanılabilir. Örneğin yüksek karasal/sucul oranı (TAR), su kaynaklarından ziyade çevredeki havzalardan gelen organik madde girdisini ifade eder. TAR değerlerinin >1 olması, yüksek bitkili karasal ortam kaynağını yansıtır (Bourbonniere ve Meyers, 1996; Jaffe vd., 2001).

Tek ve çift karbon numaralı *n*-alkanların birbirlerine göre nispi bolluğu, genellikle termal olgunlukla beraber organik madde tipinin ve çökelme ortamının yorumlanmasında da kullanılabilir. Karbon Diğer Tercih İndeksi (CPI) (Bray ve Evans, 1961) ve Teklerin Çiftler Üzerine Baskınlığı (OEP) (Scalan ve Smith, 1970) yaygın olarak kullanılan *n*-alkan oranlarıdır. Bu oranlar, nC_{27} - nC_{35} tek karbon numaralı *n*-alkanların nC_{24} - nC_{32} çift numaralı *n*-alkanlarla oranları dışında, organik madde girdisi ve olgunluktan etkilendikleri için TAR değeri ile benzerdir.

Karbon numarası değerleri artan olgunlukla birlikte azalır (Peters ve Moldowan, 1993). Olgunluğun artması sonucunda CPI değeri 1'e yaklaşmaktadırdır (Waples, 1985). CPI ve OEP değerlerinin belirgin bir şekilde 1'in üzerinde (tek tercihli) veya 1'in altında (çift tercihli) olması olgunlaşmamış petrol veya bitümü işaret eder. Fakat önerilen 1 değeri petrol veya bitümün her zaman olgun karakterde olduğunu göstermez. CPI ve OEP değerlerinin 1'in altında olması genelde nadirdir ve hipersalin (aşırı tuzlu) ortamlardaki petrol veya bitümle ilişkilidir (Peters ve Moldowan, 1993).

Olgunlaşmamış petrol ve bitüm örneklerindeki yüksek CPI değerleri, yüksek karasal bitkilerden kaynaklanan karasal organik madde girdisini işaret eder (Tran ve Philippe, 1993). 2.5-10 arasındaki CPI değeri karasal organik madde girdisini, 1'e yakın CPI değeri ise denizel organik madde girdisini yansıtır (Commendatore vd., 2012; Kanzari vd., 2014; Kennicutt vd., 1987).

2.3.2.2.3. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre Analizi (GC-MS)

Gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) analizi, karışık hidrokarbon gruplarındaki organik jeokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılan organik bileşenlerin dağılımlarını belirlemek için yapılan analiz yöntemidir. Genellikle petrol ve kaynak kaya özüt örneklerinde bulunan ve biyomarker ya da biyolojik izleyici olarak adlandırılan organik maddelerin dağılımlarını belirlemek için kullanılmaktadır (Noble, 1991; Peters ve Moldowan, 1993). Analiz sonucu elde edilen kromatogramlardaki biyomarker verileri kullanılarak, organik maddenin türü, olgunluğu, kaynak kayanın depolanma koşulları, biyodegrasyon derecesi ve kaynak kaya yaşı belirlenir. Ayrıca biyomarkerlerin birbirlerine oranları hesaplanarak yapılan kaynak kaya-petrol korelasyonları da örneklerin kökensele bileşiklerinin belirlenmesine yönelik yararlı veriler sağlamaktadır (Noble, 1991; Peters ve Moldowan, 1993). Kromatogramlardaki iyon fragmentogramı terpan için m/z 191 ve steran için m/z 217 pik tanımlamaları Tablo 9 ve Tablo 10'da verilmiştir.

Biyomarkerler, organik maddeyi oluşturan fitoplankton, zooplankton ve bakteriler gibi denizel, spor, polen ve mumsu gibi karasal organik maddelerde var olan moleküllerdir. Jeokimyasal fosil veya biyolojik izleyici olarak da adlandırılan bu moleküller oluştukları canlı organizmadan itibaren çok az değişim göstererek veya hiç değişmeden sedimana katılan ve ait oldukları organizmalar için belirleyici olan organik bileşikli karbon yapılarıdır

(Tissot ve Welte 1984, Noble1991, Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995).

Biyomarkerler (jeokimyasal fosiller), sedimanlar içerisinde dâhil olan ve organik maddeye katkıda bulunan organizma türleri hakkında bilgi verebilen biyolojik işaretleyicilerdir. Bu nedenle, jeologlar tarafından yaygın olarak kullanılan makro veya mikrofosillerle aynı şekilde, çökelme ortamının karakterizasyonu ve korelasyonu için kullanılabilirler (Tissot ve Welte 1984).

Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre analizi sonucu petrol ve özüt örnekleri içerisindeki kompleks moleküller parçalanarak iyonlaşır ve bunun sonucunda elde edilen iyon fragmatogramlarındaki her bir pik bir molekülü temsil eder. Gerekli tanımlamalar da yapılarak örneklerin moleküler analizi yapılabilir. Fragmatogramlardan elde edilen ve yorumlamalarda kullanılan başlıca iyon grupları, terpanlar (m/z 191 kütleli iyonlar) ve steranlardır (m/z 217 kütleli iyonlar). Bu kromatogramlarda yapılan değerlendirme sonucu petrol ve özüt örneklerinin moleküler olarak analizi yapılmış olur (Ediger vd.,1993). Ayrıca, alterasyon olaylarına (bakteriyel bozunma, ısıl olgunlaşma ve göç) dirençli olmaları ve dolayısıyla canlı organizma içerisindeki özgün kimyasal yapı iskeletini hidrokarbon içerisinde koruması biyomarkerlerin en önemli özelliğidir (Tissot ve Welte, 1984; Noble, 1991; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995). Bu özelliklerinden dolayı biyomarker verileri, organik maddenin tipini, olgunluğunu, biyolojik bozunma derecesini çökelme ortam karakteristیکlerini ve organik maddeyi içeren kayacın litolojisi belirlemek için kullanılmaktadır (Peters veMoldowan, 1993; Noble, 1991).

2.3.2.2.3.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Organik madde girdisi ve sedimanların depolanma koşulları, kaynak kaya özütleri ile ham petrolerin biyomarker izleri üzerinde önemli rol oynamaktadır. Kaynak kaya organik madde girdisi, çökelme ortamı ve olgunluk hakkında bilgi sağlayan biyomarkerler parametreleri Tablo 11’de özetlenmiştir.

C_{19} ve C_{20} trisiklik terpan karasal petrolerde daha bol bulunur (Chen vd., 2013; Ekweozor ve Strausz, 1982; Peters ve Moldowan, 1993; Zhu, 1997). Buna dayanarak C_{19}/C_{23} trisiklik terpan, C_{20}/C_{23} trisiklik terpan, $C_{19}+C_{20}/C_{23}$ trisiklik terpan ve $C_{19}+C_{20}/C_{23}+C_{24}$ trisiklik terpan oranları karasal ve denizel organik maddenin nispi dağılımlarını yansıtabilir

(Tao vd., 2015; Zhang ve Huang, 2005; Zumberge, 1987a,b). Yüksek C_{22}/C_{21} trisiklik terpan ve düşük C_{24}/C_{23} trisiklik terpan oranı karbonat kaynak kayayı yansıtırken, düşük C_{22}/C_{21} trisiklik terpan ve yüksek C_{24}/C_{23} trisiklik terpan oranları gölsel kaynak kayalar için karakteristiktir (Peters vd., 2005; Kara Gülbay vd., 2012; Şengüler vd., 2014). C_{23} trisiklik terpanlar denizel ve gölsel kökenli ham petrol ve kaynak kayalarda bol miktarlarda bulunurlar (Hunt, 1995). Özellikle Aquino Neto vd., (1983), çeşitli ortamlarda trisiklik terpanların petrollerdeki ve kaynak kaya özütlerindeki dağılımını sistematik olarak araştırmış ve C_{23} trisiklik terpanın genellikle denizel petroler ve tuzlu su göl ortamlarında depolanan kaynak kaya ve petrolerde baskın homolog olduğunu belirtmişlerdir. C_{23} trisiklik terpan litoloji parametresidir ve trisiklik alanda baskın pik olması karbonat kökenli kaynak kayayı işaret eder (Palacas vd., 1984). $C_{23}/C_{30}H$ (C_{23} trisiklik terpan/ C_{30} hopan) oranının fazla olması denizel organik maddenin varlığıyla ifade edilir (Aquino Neto vd., 1983; Mello vd., 1988). C_{24} tetrasiklik terpan litoloji parametresi olarak kullanılır ve 1'den büyük olması karbonat kaynak kaya göstergesidir. Petrolerde bol miktarda C_{24} tetrasiklik terpan oranı, karbonat ve evaporit kaynak kayayı ifade eder (Palacas vd., 1984; Connan vd., 1986; Connan ve Dessort, 1987; Mann vd., 1987; Clark ve Philp, 1989). Trisiklik terpanların, C_{24} tetrasiklik oranları kaynak kaya depolanma ortamını yansıtabilir. Örneğin karbonatlarda (Connan vd., 1986; Clark ve Philp, 1989; Peters vd., 2005) ve karasal örneklerde (Philp ve Gilbert, 1986; Hanson vd., 2000) yüksek C_{24} tetrasiklik terpan oranı fazladır. Ayrıca, yüksek trisiklik terpan/ C_{24} tetrasiklik oranları ve C_{24} tetrasaylık terpan bolluğu kaynak kaya ve petrolerde karasal organik madde girdisiyle ilişkilidir (Philp ve Gilbert, 1986; Zhang ve Huang, 2005). Bu nedenle C_{19} - C_{24} trisiklik terpan ve C_{24} tetrasiklik terpanlar çeşitli jeolojik ve jeokimyasal bilgiler sağlamak için önemli göstergelerdir ve kaynak kaya-petrol ve petrol-petrol korelasyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Xiao vd., 2018, 2019). C_{24} tetrasiklik/ C_{26} trisiklik oranının >1 olması karbonat kaynak kayalarla ilişkilidir ve C_{24} tetrasiklik/ C_{26} trisiklik oranını şeyl kaynak kayalarında düşük-orta, karbonat kaynak kayalarında ise orta-yüksektir (Palacas vd., 1984). Ayrıca bu oran genellikle karasal organik madde girdisini yansıtmaktadır (Philp ve Gilbert, 1986; Hao vd., 2009). C_{25}/C_{26} trisiklik terpan ve C_{25} trisiklik terpan/ C_{24} tetrasiklik terpan oranları denizel ortamlar ile gölsel ortamları ayırt etmek için kullanılmaktadır (Peters vd., 2005). Bu iki oranın 1'den büyük olması denizel ortamı, 1'den küçük olması ise karasal, tatlı-tuzlu su göl ortamlarını yansıtmaktadır. (Burwood vd., 1992; Hanson, 1999; Hanson vd., 2000). Gölsel ortamda çökelen birçok şeyl kaynak kayasından türeyen petrol örneklerinde C_{25}/C_{26} trisiklik terpan

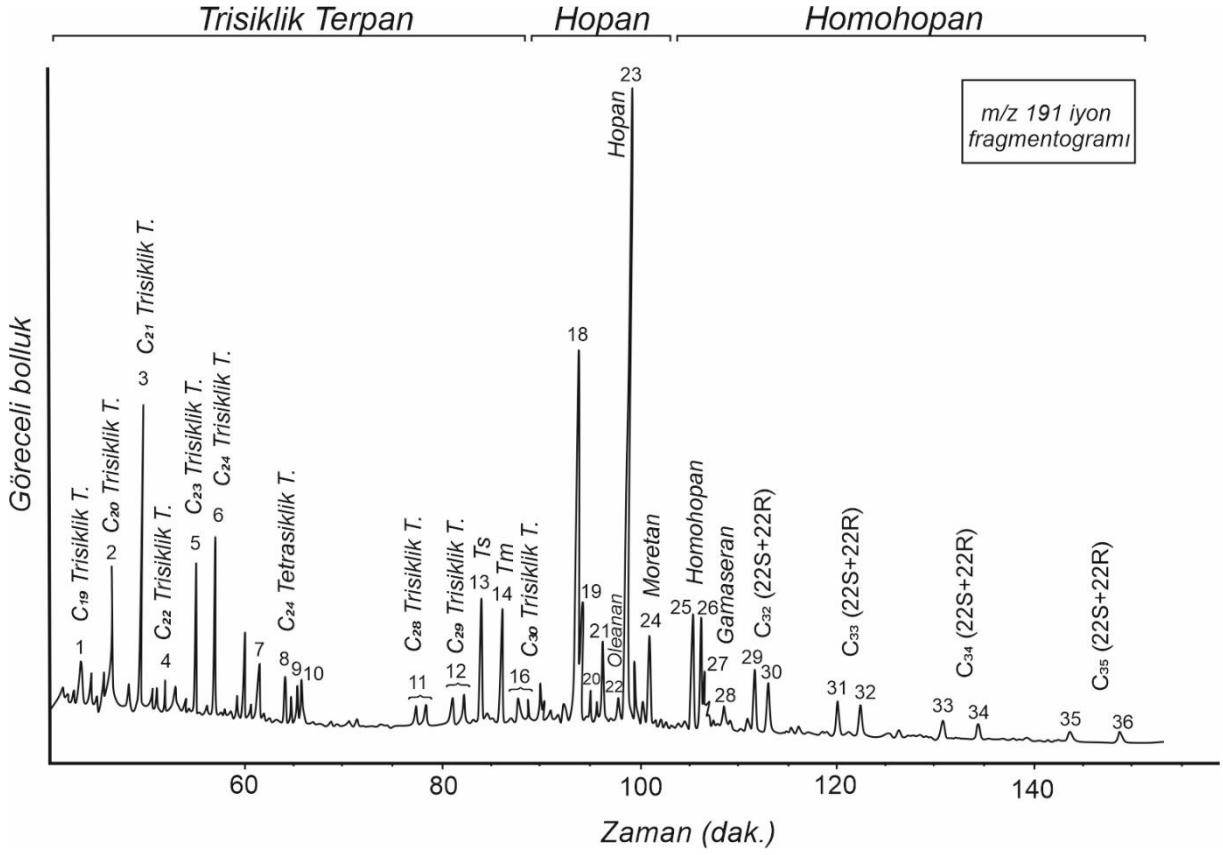
oranı <1 olarak tespit edilmiştir (Zumberge, 1987a,b). Yüksek molekül ağırlıklı trisiklik terpanların (C_{28} ve C_{29}) bolluğu aquatik (sucul) alg plankton kaynaklı organik maddeyi ve hafif tuzlu ve aşırı tuzlu depolanma ortamını işaret eder (Bao vd., 2007; Hao vd., 2009; Tuo vd., 1999). Yüksek C_{30} trisiklik terpan denizel ortamı işaret eder (Peters vd., 2005). Gammaseran önemli bir C_{30} terpandır ve denizel sedimanlarda yaygın olan tetrahmanollerden kaynaklanabilir (Dutta ve Raju, 2013). Gammaseran, genellikle tabakalaşmış su kolonu göstergesi olarak kullanılan bir parametredir (Sinninghe Damsté vd., 1995; Tian vd., 2017). Yüksek gammaseran içeriği yüksek tuzluluk oranına sahip ortamlarda tipiktir ve genellikle hipersalin ve suboksiasyon derinliğinden kaynaklanır (Chang vd., 2013). Bu nedenle, gammaseran içeriği denizel ve denizel olmayan kaynak kayaların depolanma ortamlarındaki tabakalı su seviyelerinin (sütun/kolon) varlığını tanımlamak için kullanılabilir (Holba vd., 2003). Gammaseran biyodegradasyona karşı oldukça dayanıklıdır. Bunun sonucu olarak birçok petrol ve kaynak kaya örneğinde bulunabilir. Denizel ve gölsel aşırı tuzlu ortam belirleyicisi olan, bir depolanma ortamı parametresidir (Hunt, 1995). Yüksek C_{29} hopan değeri karasal organik madde bakımından zengin kaynak kayalardan elde edilen birçok ham petroleri karakterize etmektedir (Brooks, 1986). Ancak bunun nedeni kaynak organik madde türü nedeniyle değil, büyük olasılıkla fazla biyolojik bozunmaya uğramış petrolerdeki C_{30} 'un C_{29} hopana oranla daha fazla biyodegradasyonuyla ilgilidir. C_{29}/C_{30} hopan oranı, litoloji parametresidir ve karbonat ve kırıntı litolojileri ayırt etmek için kullanılır. C_{29}/C_{30} hopan oranının >1 olması karbonat kaynak kaya, <1 olması ise kırıntılı kaynak kaya litolojisini işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991). C_{31}/C_{30} hopan oranı depolanma ortamı parametresi olarak kullanılır ve oranın 0.25'ten büyük değerde olması denizel şeyl, karbonat ve marn kaynak kayayı, 0.25'ten küçük değerde olması ise gölsel kaynak kayayı ifade eder. Homohopanlar prokaryotik hücre zarının bakteriyopolihopanolünden türemiştir ve dağılımları ve birbirlerine oranları paleoortam yorumlamalarında kullanılmaktadır (Peters vd., 2005). Homohopan dağılımlarında C_{31} 'den C_{35} 'e doğru pik yüksekliklerinde gözlenen düzenli bir düşüş genellikle kırıntılı fasiyesi işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991). C_{31} ve C_{32} 'nin baskın ve C_{35} homohopan indeks değerinin düşük olduğu durumlar suboksik bir ortamı karakterize etmektedir (Hunt, 1995). C_{34} ve C_{35} homohopanların yüksek değerleri, kaynak kaya için yüksek indirgeyici, anoksik çökeltme ortamlarını göstermektedir (Hanson vd., 2001). C_{35} homohopanların yüksek değerleri karbonat ve evaporitlerle ilişkilendirilmiştir (Philp ve Gilbert, 1986; Connan vd., 1986; Fu Jiamo vd., 1985; Mello vd., 1988; Clark ve Philp, 1989; Jones ve

Philp, 1990; Riediger vd., 1990). Ayrıca fazla miktarda C_{35} homohopan değeri çökelme ortamında geniş bakteri aktivitesi ile ilişkilidir (Peters vd., 2005). Düşük C_{35} homohopan değeri denizel indirgen koşullarda deniz koşullarının oldukça azalması sırasındaki depolanmayı ifade eder, fakat depolanma sırasında genellikle oksitleyici koşullarda yüksek C_{35} homohopan konsantrasyonları gözlenir (Peters and Moldowan, 1993). C_{35}/C_{34} homohopan oranı karbonatlılığın bir ölçütü olarak önerilmiştir. C_{35}/C_{34} homohopan oranının yüksek değerleri litolojiden daha çok çökelim sürecindeki yüksek indirgeyici koşullar ile ilişkilidir (Peters ve Moldowan, 1991). Homohopan indeks değeri $C_{35}/C_{31}-C_{35}$ olarak ifade edilir ve $7\alpha(H), 21(H), 22R+22S$ konfigürasyonlu $C_{31}-C_{35}$ homohopan dağılımları kullanılarak hesaplanır (Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1993). Organik madde tipinin bir göstergesi olarak ve ayrıca kaynak kaya çökelişi sırasında veya hemen sonrasında kaynağın oksik/anoksik koşullarını değerlendirmek için de kullanılabilir (Peters ve Moldowan, 1993). C_{35} homohopan indeksi tipik olarak anoksik depolanma şartlarındaki kaynak kayayı gösterir (Hunt, 1995). C_{30}^* karasal organik madde girdisi göstergesidir. Yüksek C_{30}^*/C_{29} Ts oranı bakteriyel girdisi olan, kilce içeren ve oksik-suboksik depolanma şartlarını karakterize eder. Biyolojik bozunmaya karşı duraylı olması nedeniyle biyolojik bozunmanın olduğu durumlarda kullanılabilir (Peters vd., 2005).

Denizel ve karasal sedimanlar üzerine yapılan çalışmalar, C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranların farklı ortamlardaki depolanma ortamlarını ayırt etmek için kullanılan kaynak parametresi olduğunu göstermiştir (Huang ve Meinschein, 1979). Genel olarak, C_{27} steranın C_{29} steran üzerindeki baskınlığı denizel organik madde girdisini belirtirken, C_{29} steranın C_{27} steran üzerindeki baskınlığı yüksek bitki girdisini gösterir (Peters ve Moldowan, 1993; Gurgey, 2002). C_{28} steranın göreceli bollukları ise görsel algileri işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Peters vd., 2005). C_{27} , C_{28} ve C_{29} steranların üçlü diyagramları, petroler ve kaynak kayalar arasındaki ilişkileri belirlemek ve farklı paleoortamları ayırt etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Peters vd., 2000). Bu diyagramların temel kullanım amacı, petrol gruplarını farklı olan kaynak kayalardan veya aynı kaynak kayadaki farklı organik fasiyelerden ayırmaktır (Mackenzie vd., 1983a; Moldowan vd., 1985). Bazı araştırmacılar, jeolojik zaman içerisinde denizel petroler içerisinde C_{28} steranların göreceli bolluğunda genel bir artış ve C_{29} steranlarda ise azalma olduğunu ifade etmişlerdir (Moldowan vd., 1985; Grantham ve Wakefield, 1988). C_{28} steranlarında gözlenen bu artışın, Jura ve Kretase dönemlerinde fitoplankton gruplarının çeşitliliğinin artmasıyla ilişkili olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca bu yaklaşımın, petrol ve kaynak kaya jeolojik yaşını belirlemek

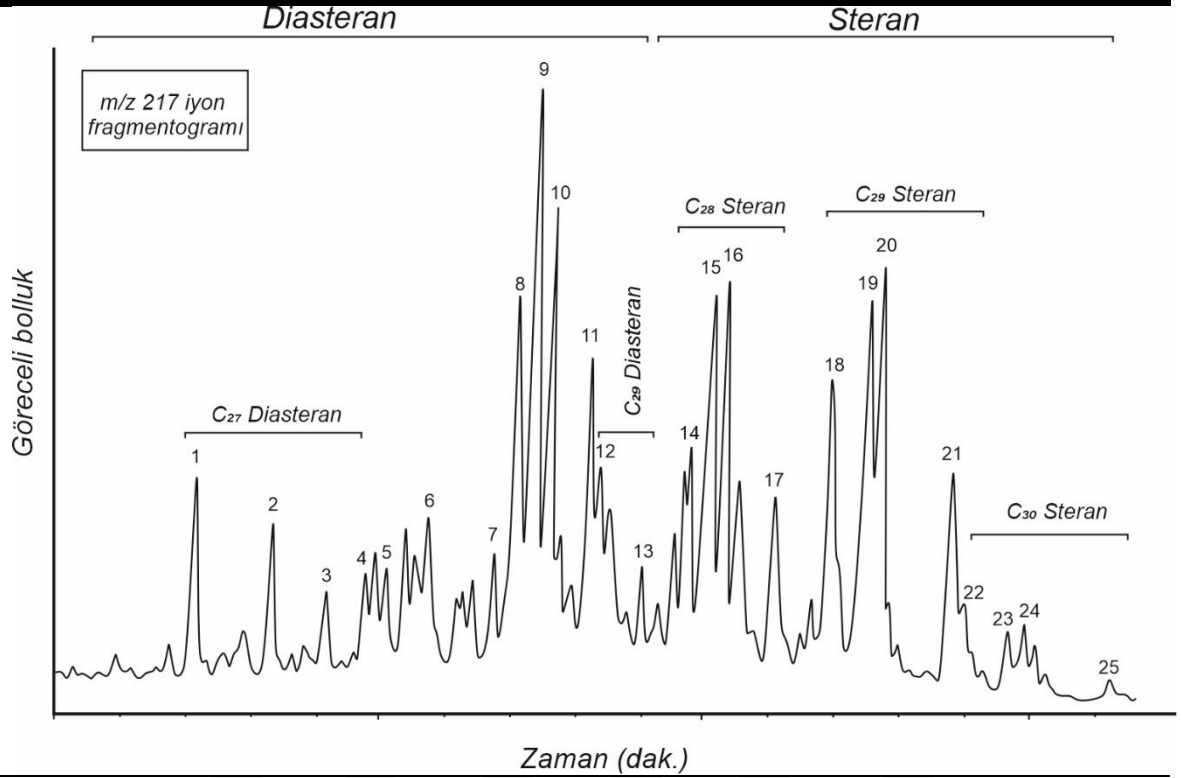
için yeterince doğru olmasa da Üst Kretase ve Tersiyer petrollerini Paleozoik ve daha yaşlı petrolerden ayırt etmek için kullanılabilir olduğu ileri sürülmüştür (Grantham ve Wakefield, 1988). Bu araştırmacılar C_{28}/C_{29} steran oranlarının <0.5 olmasını Alt Paleozoik veya daha yaşlı, $0.4-0.7$ arasında olmasını Üst Paleozoik- Alt Jura yaşlı ve >0.7 olmasını ise Üst Jura–Miyosen petroleri için karakteristik olduklarını belirtmişlerdir (Grantham ve Wakefield, 1988). $C_{30} /C_{27-C_{30}}$ steran oranı denizel organik madde girdisini belirlemek için kullanılan bir parametredir. Ham petrol içerisindeki C_{30} 4-desmetilsteranların varlığı, kaynak kayaya denizel organik madde girdisinin olduğunun güçlü bir kanıtıdır (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986). Peters ve Moldowan (1993), C_{30} steranın bolluğunun, denizel bir çökelim ortamını yansıttığını, yokluğunu ise denizel olmayan petrol ya da bitümleri gösterdiğini belirtmişlerdir. Diğer taraftan, C_{30} steran yokluğunun her zaman karasal ortamı yansıtmadığı da ifade etmişlerdir (Moldowan vd., 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998). Yani, C_{30} steran denizel organik madde katkısını işaret etmektedir ancak yokluğu aksini ispat etmez (Volkman, 1988). $C_{30} /C_{27-C_{30}}$ steran oranına karşı çizilen oleanan/hopan diyagramı, kaynak kaya ve petrole denizel veya karasal organik madde girdisinin belirlenmesinde tek başına her iki parametreden daha iyi bir değerlendirmesini sağlamaktadır (Peters vd., 1999a; Peters vd., 2005). Moldowan vd. (1992), birçok petrol örneğinde $C_{30} /C_{27-C_{30}}$ steran oranına karşı çizilen C_{34} veya $C_{35} / (C_{31}-C_{35})$ 17a-homohopan diyagramında açık deniz sistemlerinde çökelen kaynak kayaların hipersalin lagün koşullarında çökelen kaynak kayalara oranla daha düşük $C_{30} /C_{27-C_{30}}$ steran oranı gösterdiğini ileri sürmüşlerdir. Diasteran/steran oranları yaygın olarak karbonat ve kırıntılı kaynak kayaları ayırmak için kullanılır (Mello vd., 1988). Düşük diasteran /steran oranları anoksik, kilce fakir veya karbonat kaynaklı kayayı gösterirken, yüksek diasteran /steran oranları ise kilce zengin kırıntılı kaynak kayalardan türeyen petrolerin tipik özelliğidir (Peters vd., 2005). Buna ek olarak, bazı ham petrollerdeki yüksek diasteran/steran oranları, yüksek termal olgunluktan (Seifert ve Moldowan, 1978) ve/veya ağır biyodegradasyondan (Seifert ve Moldowan, 1979) kaynaklanabilir. Bunun nedeni, olgunluğun artmasıyla steranların diasteranlara dönüşmesi ve biyolojik bozunmada steranların diasteranlara oranla daha çok bozunmalarıdır.

Tablo 9. Gaz kromatografi-kütle spektrometere analizi ile elde edilen m/z 191 iyon fragmentogramı ve terpan pik tanımlamaları.



PİK	BİLEŞEN	PİK	BİLEŞEN
1	<i>C</i> ₁₉ Trisiklik Terpan	18	<i>C</i> ₂₉ 17α (H)-21β (H)-30-Norhopan
2	<i>C</i> ₂₀ Trisiklik Terpan	19	<i>C</i> ₂₉ TS (18α (H)-30-Norhopan)
3	<i>C</i> ₂₁ Trisiklik Terpan	20	<i>C</i> ₃₀ (17α (H)-Diahopan)
4	<i>C</i> ₂₂ Trisiklik Terpan	21	<i>C</i> ₂₉ 17β (H)-21α (H)-30-Normoretan
5	<i>C</i> ₂₃ Trisiklik Terpan	22	Oleanan
6	<i>C</i> ₂₄ Trisiklik Terpan	23	<i>C</i> ₃₀ 17α (H)-21β (H)-Hopan
7	<i>C</i> ₂₅ (22S+22R) Trisiklik Terpan	24	<i>C</i> ₃₀ 17β (H)-21α (H)-Moretan
8	<i>C</i> ₂₄ Tetrasiklik Hopan (SECO)	25	<i>C</i> ₃₁ 17α (H)-21β (H)-30-Homohopan (22S)
9	<i>C</i> ₂₆ 22 (S) Trisiklik Terpan	26	<i>C</i> ₃₁ 17α (H)-21β (H)-30-Homohopan (22R)
10	<i>C</i> ₂₆ 22 (R) Trisiklik Terpan	27	Gamaseran
11R	<i>C</i> ₂₈ Trisiklik Terpan (R)	28	Homomoretan
11S	<i>C</i> ₂₈ Trisiklik Terpan (S)	29	<i>C</i> ₃₂ 17α (H)-21β (H)- Bishomohopan (22S)
12R	<i>C</i> ₂₉ Trisiklik Terpan (R)	30	<i>C</i> ₃₂ 17α (H)-21β (H)- Bishomohopan (22R)
12S	<i>C</i> ₂₉ Trisiklik Terpan (S)	31	<i>C</i> ₃₃ 17α (H)-21β (H)- Trihomohopan (22S)
13	<i>C</i> ₂₇ 18α (H)-22, 29, 30-Trisnorneohopan (Ts)	32	<i>C</i> ₃₃ 17α (H)-21β (H)- Trihomohopan (22R)
14	<i>C</i> ₂₇ 17α (H)-22, 29, 30-Trisnorhopan (Tm)	33	<i>C</i> ₃₄ 17α (H)-21β (H)- Tetrakishomohopan (22S)
15	17α (H)-28, 30-Bisnorhopan	34	<i>C</i> ₃₄ 17α (H)-21β (H)- Tetrakishomohopan (22R)
16	<i>C</i> ₃₀ Trisiklik Terpan	35	<i>C</i> ₃₅ 17α (H)-21β (H)- Pentakishomohopan (22S)
17	17α (H)-28, 30-Bisnorhopan	36	<i>C</i> ₃₄ 17α (H)-21β (H)- Pentakishomohopan (22R)

Tablo 10. Gaz kromatografi-kütle spektrometere analizi ile elde edilen m/z 217 iyon fragmentogramı ve steran pik tanımlamaları.



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

Karasal yüksek bitkilerin göstergesi olan oleanan, anjiyospermler (çiçekli kara bitkileri) tarafından üretilen pentasiklik triterpenoidlerden kaynaklanmaktadır (Whitehead, 1973, 1974). Deneysel fosil kanıtlarına dayanarak, polen, yaprak ve ağaç damar yapıları gibi anjiyospermler muhtemelen Triyas dönemi veya öncesinde ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, anjiyospermler Erken Kretase'ye kadar düşük çeşitlilikte ve nadir, Geç Kretase zamanına kadar ise belirgin olmamışlardır. Bu nedenle, oleananın varlığı petrol ve kaynak kayalar için Kretase veya daha genç bir jeolojik yaşı ifade etmektedir (Peters ve Moldowan, 1991; Hunt, 1995). Diğer taraftan, oleananın yokluğu, Kretase veya daha eski kayalardan ham petrolün üretildiğini tam olarak kanıtlamaz. Örneğin, Jura ham petrolünde (Peters vd., 1999b), kaynak kaya özütlerinde (Moldowan vd., 1994a) ve daha eski kayalardan elde edilen megafosil ekstralarında az miktarda oleanan bulunduğu bilinmektedir (Taylor vd., 2004). Oleanan/C₃₀ hopan olarak hesaplanan oleanan indeks değeri çökelme ortamları ve karasal organik madde girdisi yorumlamalarında kullanılır ve genel olarak olgunlaşmamış kaynak kayalarda düşük değerlerde ve petrol üretim penceresinin en üstünde maksimum değerdedir (Hunt, 1995). Oleanan indeks değerinin 0.2'den büyük olması örneklerin Tersiyer yaşlı ve deltaik bir ortamda biriktiğini gösterir. Buna karşılık, oleanan indeks değerinin 0.2'den düşük olması ise deltaik veya deniz şelf ortamlarında biriken Kretase yaşlı kaynak kayaların karakteristiğidir (Corte, vd., 2013). Ayrıca, bu değerın >30 olması güçlü karasal organik madde girdisini, <10 olması ise önemsiz karasal organik madde girdisini yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Oleanan ayrıca karasal ve deltaik bir çökelme ortamını da yansıtır (Nazir ve Fazeelat, 2014). C₂₈/C₂₉ steran oranının jeolojik yaşa bağlı olarak arttığı belirlenmiş ve bu parametreye göre jeolojik yaşın belirlenebileceği bir diyagram geliştirilmiştir. Grantham ve Wakefield (1988) tarafından önerilen petrol ve kaynak kayanın yaşının belirlendiği bu diyagram, sadece denizel kaynak kayaya sahip örnekler için yapılmıştır. Buradaki temel prensip kaynak kayalar gençleşirken sahip oldukları C₂₈/C₂₉ steran oranlarının yükselmesidir.

Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkalı biyomarkerler Tablo 12' de, farklı organik madde girdisinden oluşan petrol ve bitümlerin özellikleri Tablo 13'de ve karbonat ile şeyl kaynak kayalarından türeyen petrolerin bazı karakteristik özellikleri ise Tablo 14'de kısaca özetlenmiştir.

Tablo 11. m/z 191 (terpan) ve m/z 217 (steran) GC-MS değerleri ile hesaplanan biyomarker parametreleri.

<u>Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Parametreleri</u>	
C ₁₉ / C ₂₃ tt	C ₂₉ NH/C ₃₀ Hopan Oranı
C ₂₀ / C ₂₃ tt	C ₃₀ */C ₂₉ Ts [17 α -diahopan/18 α -30-norneohopan]
C ₁₉ +C ₂₀ / C ₂₃ tt	C ₃₁ /C ₃₂ Hopan
C ₂₂ / C ₂₁ tt	[C ₃₅ /(C ₃₁ -C ₃₅)] Homohopan İndeksi
C ₂₄ / C ₂₃ tt	C ₃₅ / C ₃₄ Homohopan Oranı
C ₂₄ tet / C ₂₃ tt	C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ Steran Bollukları (%)
C ₂₅ / C ₂₆ tt	Isosteran, Nsteran, Diasteran (%)
C ₂₅ tt / C ₂₄ tet	Diasteran / Steran
Oleanan İndeks [(Oleanan/C ₃₀ Hopan)*100]	Steran / 17 α -hopan
Gamaseran İndeks [Gamaserane/C ₃₀ Hopan]	C ₂₇ /C ₂₉
<u>Olgunluk Parametreleri</u>	
Moretan / Hopan Oranı	Ts / Tm
C ₃₂ 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi:	20S/(20S+20R) Steran Oranı (C ₂₉)
Ts / (Ts+Tm)	$\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$) Steran Oranı (C ₂₉)
<u>Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı ve Olgunluk Parametrelerinin Açık Formülleri ve Pik Yükseklikleri:</u>	
C ₁₉ / C ₂₃ tt: 1/5 (m/z 191), C ₂₀ / C ₂₃ tt: 2/5 (m/z 191), C ₁₉ +C ₂₀ / C ₂₃ tt: (1+2)/5 (m/z 191), C ₂₂ / C ₂₁ tt: 4/3 (m/z 191), C ₂₄ / C ₂₃ tt: 6/5 (m/z 191), C ₂₄ tet / C ₂₃ tt: 8/5 (m/z 191), C ₂₅ / C ₂₆ tt: 7/(9+10) (m/z 191), C ₂₅ tt / C ₂₄ tet: 7/8 (m/z 191),	
Oleanan İndeksi: Oleanan/Oleanan+C ₃₀ 17 α (H),21(H)-hopan: 22/(22+23) (m/z 191),	
Gamaseran İndeksi: Gamaseran/Gamaseran+C ₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopan: 27/(23+27) (m/z 191),	
C ₂₉ NH/C ₃₀ Hopan Oranı C ₂₉ 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopan/C ₃₀ 17 α (H),21 β (H)-hopan: 18/23 (m/z 191),	
C ₃₀ */C ₂₉ Ts C ₃₀ 17 α (H)-diahopan/C ₂₉ Ts18 α (H)-30-norneohopan: 20/19 (m/z 191),	
C ₃₁ /C ₃₂ Hopan C ₃₁ 17 α (H),21 β (H)-30-homohopan(22S+22R) / C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)-30,31-bishomohopan(22S+22R): (25+26)/(29+30) (m/z 191)	
[C₃₅/(C₃₁-C₃₅)] Homohopan İndeksi: C ₃₁ -C ₃₅ 17 α (H),21 β (H)-(22S+22)R: (35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36)]*100 (m/z 191)	
C₃₅/C₃₄ Homohopan Oranı: C ₃₄ -C ₃₅ 17 α (H),21 β (H)-(22S+22R): (35+36)/(33+34) (m/z 191)	
C₂₇ Steran (%): [(8+9+10+11)/(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)]*100 (m/z 217)	
C₂₈ Steran (%): [(14+15+16+17)/(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)]*100 (m/z 217)	
C₂₉ Steran (%): [(18+19+20+21)/(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)]*100 (m/z 217)	
Diasteran (%): [(1+2+3+4+5+6+7+12+13)/(1+2+3+4+5+6+7+12+13+8+11+14+17+18+21+9+10+15+16+19+20)]*100 (m/z 217)	
Nsteran (%): [(8+11+14+17+18+21)/(1+2+3+4+5+6+7+12+13+8+11+14+17+18+21+9+10+15+16+19+20)]*100 (m/z 217)	
İsosteran (%): (9+10+15+16+19+20)/(1+2+3+4+5+6+7+12+13+8+11+14+17+18+21+9+10+15+16+19+20)]*100 (m/z 217)	
Diasteran/Steran: C ₂₇ 13 β (H),17 α (H)-(20S+20R)diasteran/C ₂₇ 5 α (H),14 α (H),17 α (H)-(20S+20R)steran= [(1+2)/(8+11)]*100 (m/z 217)	
Steran/ 17 α-hopan: C ₂₇ -C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H), 17 α (H)- 5 α (H), 14 β (H), 17 β (H)-steran (20S+20R)/C ₂₉ -C ₃₀ 17 α (H)-21 β (H)-hopan, C ₃₁ -C ₃₃ 17 α (H), 21 β (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)	
Moretan / Hopan Oranı: C ₃₀ 17 β (H), 21 α (H)-moretan / C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-hopan: 24/23 (m/z 191)	
C₃₂ 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi: C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)= 29/(29+30) (m/z 191)	
Ts / Tm: C ₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopan (Ts) / C ₂₇ 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopan (Tm): 13/14 (m/z 191)	
Ts / (Ts+Tm): 13/(13+14) (m/z 191)	
20S/(20S+20R) Steran Oranı (C₂₉) C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)=18/(18+21) (m/z 217)	
$\beta\beta$/($\beta\beta$+$\alpha\alpha$) Steran Oranı (C₂₉): C ₂₉ 5 α (H), 14 α (H),17 α (H)-(20S+20R)/ C ₂₉ 5 α (H), 14 β (H),17 β (H)-(20S+20R): (19+20)/(19+20+18+21) (m/z 217)	

Tablo 12. Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkalı biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters ve Moldowan, 1993).

BİLEŞİK	BİYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
Doygunlar		
<i>C₁₅-C₂₃ sikloheksil alkanlar (tek)</i>	~Ordovisiyen, <i>G. prisca</i>	Denizel
<i>β -karoten</i>	Cyanobakteri, alg	Kurak,hipersalin
<i>Fillokladanlar</i>	Kozalaklı ağaç	Karasal
<i>C₂₇-C₂₉ steran</i>	Alg (C27), alg ve yüksek bitki (C29)	Değişken
<i>C₃₀ 24-n-propilkolestan (4-desmetil) 4-metilsteran</i>	Chrysophyte alg Deniz Dinoflagellatlar/ bazı bakteriler	Deniz Göl ya da deniz
<i>Diasteren</i>	Alg ya da yüksek bitki	Kilce zengin kayalar
<i>Dinosteran</i>	Dinoflagellatlar	Deniz, Triyas ya da daha genç
<i>25, 28, 30-trinorhopan</i>	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling (?)
<i>C₃₅ 17α, 21β (H)- hopan</i>	Bakteri	İndirgen-anoksik
<i>2-metilhopan</i>	Bakteri	Karbonat kaya
<i>23, 28-bisnorlupan</i>	Yüksek bitki (?)	Karasal
<i>4β-Eudesman</i>	Yüksek bitkiler	Karasal
<i>Gammaseran</i>	Protozoa (?), bakteri	Aşırı tuzlu
<i>18α (H)-oleanan</i>	Yüksek bitki (angiosperm)	Kretase ya da daha genç
<i>Hekzahidrobenzohopan</i>	Bakteri	Anoksik, karbonat-anhidrit
<i>Pregnan, homopregnan</i>	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
<i>C₂₄ tetrasiklik terpan</i>	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
<i>Squalene</i>	Archaeobakteri	Aşırı tuzlu
<i>Norhopan (C₂₉ hopan)</i>	Değişken	Karbonat/evaporit
<i>C₃₁-C₄₀ baş-baş izopirenoidler</i>	Methanojen	Tanımlanmamış
<i>C₁₉-C₃₀ trisiklik terpan</i>	Tasmanites (?)	Tanımlanmamış
Aromatikler		
<i>Benzotiyofen, alkildibenzotiyofen</i>	Bilinmiyor	Karbonat/evaporit
<i>Aril izopirenoide (1-alkil, 2, 3,6, trimetilbenzen)</i>	Yeşil sülfür bakterisi	Aşırı tuzlu
<i>Trimetilated 2-metil-2-trimetildesilkroman</i>	Bilinmiyor	Tuzlu

Tablo 13. Değişik tipte organik madde girdisinden oluşan petrol ve bitümlerin bazı tipik karakteristikleri (Peters ve Moldowan, 1993).

KARAKTERİSTİK	DENİZEL	KARASAL	GÖLSEL
Biyomarker olmayan parametreler;			
Sülfür	Yüksek	Düşük	Düşük
C ₂₁ -C ₃₅ n-alkanlar (Yüksek C ₂₇ , C ₂₉ , C ₃₁)	Düşük	Yüksek	Yüksek
Biyomarker parametreleri;			
Pristan/Fitan	≤2	≥3	~1-3
Pristan/nC17	Düşük (<0,5)	Yüksek (>0,6)	-
4-metil steran	Orta	Düşük	Yüksek
C ₂₇ -C ₂₉ steran	Yüksek C ₂₈	Yüksek C ₂₉	Düşük C ₂₈
C ₃₀ steran (24-npropilkolestanlar)	Mevcut	Yok ya da düşük	Yok
Steran/hopan	Yüksek	Düşük	Düşük
Bisikliksesquiterpan (Örneğin: Eudesman)	Düşük	Yüksek	Düşük
Trisiklik diterpan (Örneğin: 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 14. Karbonat ve şeyl kaynak kayalarından türeyen petrolerin bazı karakteristik özellikleri (Peters ve Moldowan, 1993).

KARAKTERİSTİK	ŞEYL	KARBONAT
Biyomarker olmayan parametreler		
API, gravity	Orta-yüksek	Düşük-orta
Sülfür (%)	Değişken	Yüksek
Tiyofenik sülfür	Düşük	Yüksek
Doygun/aromatik	Orta-yüksek	Düşük-orta
Naften/parafin	Orta-düşük	Orta-yüksek
CPI (C ₂₂ -C ₃₂)	≥1	≤1
Biyomarker parametreleri		
Pristan/Fitan	Yüksek (≥1)	Düşük (≤3)
Fitan/nC18	Düşük (≥0,3)	Yüksek (≤0,3)
Steran	C ₂₇ <C ₂₉	C ₂₇ >C ₂₉
Steran/17α(H)-hopan	Yüksek	Düşük
Diasteran/steran	Yüksek	Düşük
C ₂₄ Tetra-/C ₂₆ trisiklik diterpan	Düşük-orta	Orta-yüksek
C ₂₉ /C ₃₀ hopan	Düşük	Yüksek (>1)
C ₃₅ -homohopan indeksi	Düşük	Yüksek
Hekzahidrobenzohopan ve benzohopan	Düşük	Yüksek
Dia/(reg+dia) MA-streoid	Düşük	Yüksek
Ts/(Ts+Tm)	Yüksek	Düşük
C ₂₉ MA-steroid	Düşük	Yüksek

2.3.2.2.3.2. Olgunluk Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Biyomarkerlerin bir kısmı gömülme derinliğine bağlı olarak artan sıcaklık ve bu sıcaklığın etki ettiği zamana göre dönüşüme uğrarlar (örn. olgunluğun artmasıyla steranlarda 20R konfigürasyonunun 20S'ye veya $\alpha\alpha$ formunun $\beta\beta$ formuna dönüşmesi veya terpanlarda artan sıcaklık ile birlikte Ts (*18 α (H) trisnorhopan*)'a oranla daha duraysız olan Tm (*17 α (H) trisnorhopan*)'nın azalıp, Ts miktarının göreceli olarak artması vb). Biyomarkerlerdeki bu dönüşüm oranları hem çökdikleri ortamın sıcaklığından hem de bu sıcaklığa maruz kalma sürelerinden etkilenmeleri nedeniyle, olgunlaşmanın bir göstergesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadırlar (Waples ve Machihara, 1991).

Genel olarak olgunluğun belirlenmesine yönelik olarak hesaplanan biyomarker olgunluk parametreleri; terpanlar için C_{32} 22S/(22S+22R) homohopan izomerizasyonu, Ts/(Ts+Tm), Ts/Tm ve moretan/hopan oranları, steranlar için ise 20S/(20S+20R) C_{29} , $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C_{29}) ve diasteran/steran oranlarıdır.

Biyomarker olgunluk parametresi olarak kullanılan 22S/(22S+22R) homohopan oranı, biyolojik olarak 22R'nin homohopan moleküllerinin 22S konfigürasyonuna dönüşmesini ifade eder. Hopanlar ısısal basınç altında kademeli olarak 22R ve 22S diastereomerlerin karışımına dönüşen 22R konfigürasyonuna sahiptir (Waples ve Machihara, 1991; Hunt, 1995; Peters vd., 2005). Genel olarak, 22S/(22S+22R) oranı C_{32} 17 α homohopan kullanılarak hesaplanır, ancak bazen C_{31} - C_{35} aralığındaki diğer karbon numaraları kullanılabilir. 22S/(22S+22R) oranı, olgunlaşma arttıkça 0.6 değerine kadar yükselir ve 0.57-0.62 arasında değerlerde dengeye ulaşır (Seifert ve Moldowan, 1980). 22S/(22S+22R) oranının 0.50-0.54 arasındaki değerler örneklerin nadiren petrol oluşumuna girdiğini, 0.57-0.62 arasındaki değerler ise örneklerin ana petrol oluşumu evresine ulaştığını gösterir. 22S/(22S+22R) oranı gösteren örnekler nadiren petrol oluşumuna girerken Olgunlaşma sırasında C_{32} homohopanların 22S/(22S + 22R) oranı 0.6'ya kadar yükselir (Mashhadi ve Rabbani, 2015). Ayrıca, 17 α -homohopan oranını litolojiden etkilenebilir (Moldowan vd., 1992). Hipersalin koşullar altında depolanan ve henüz olgunlaşmamış kaynak kayalardaki bitüm, genellikle henüz olgunlaşmamış hopan emaresi gösterir.

Moretan/hopan oranı termal olgunluğu belirlemek için kullanılır. Genellikle 17 β , 21 α (H)-moretanlar nispeten kararsız bileşiklerdir ve artan olgunlukla birlikte 17 α , 21 β (H)-hopanlara dönüşürler. Moretan, C_{30} hopana dönüşmesi ile ısısal olgunlukla beraber artmakta, yani azalan moretanla birlikte olgunluk artmaktadır. Bu dönüşüm moretanın moleküler

yapısındaki metilen grubu ve hidrojen atomunun uzaklaştırılması şeklinde meydana gelir (Seifert ve Moldowan, 1980; Cornford vd., 1983; Curiale, 1986; Grantham, 1986; Bazhenova ve Arefiev, 1990). Moretan/hopan oranı olgunlaşmanın artmasıyla birlikte azalır. Olgunlaşmamış kaynak kayalarda bu oran 0.8, olgun kaynak kayalarda ve petrolde ise 0.15'den daha düşük değerlere (minumum 0.05) ulaşır (Mackenzie vd., 1980; Seifert ve Moldowan, 1980). Moretan/hopan oranı için genellikle C_{30} bileşeni kullanılır ancak bu oran C_{29} bileşeni kullanılarak da belirlenir (Seifert ve Moldowan, 1980).

$Ts/(Ts+Tm)$ oranı, kaynak kaya olgunluk derecesinden, kaynak kaya litolojiden ve çökelme ortamı redoks koşullarından etkilenmektedir (Peters ve Moldowan, 1993). Aslında, olgunlaşmamış-aşırı olgun aralığındaki C_{27} hopanlarının göreceli stabilitesine dayanan bir termal parametredir. Katajenez sırasında C_{27} 17α -trisorhopan (Tm veya 17α -22,29,30-trisorhopan), $C_{27}18\alpha$ -trisorhopana (Ts veya 18α -22,29,30-trisorneohopan) oranla daha az stabildir (Seifert ve Moldowan, 1978). Bu görüş, Ts ve Tm dahil olmak üzere çeşitli hopanların oluşumu için moleküler mekanik hesaplamaları kullanılarak doğrulanmıştır (Kolaczowska vd., 1990). $Ts/(Ts+Tm)$ oranı olgunluğun artmasıyla birlikte artar. Ts/Tm oranları <1 ise olgunlaşmamış, >1 ise olgun organik maddeye işaret etmektedir (Seifert ve Moldowan 1978). Bu oranın aynı zamanda hem olgunluğa hem de kaynak kaya litolojisine bağlı olduğu ve oksik ortamda anoksik ortama göre daha düşük olduğu bilinmektedir (Moldowan vd., 1986). Bazı araştırmalarda da $Ts/(Ts+Tm)$ oranı karbonatlardan türeyen petrolde, şeylden türeyen petrole kıyasla daha düşük gözlenmiştir (McKirby vd., 1983, 1984; Rullkötter vd., 1985; Price vd., 1987). Oran kil katalizörlü reaksiyonlara da duyarlıdır. Karbonat kaynaklı kayalardan elde edilen petrolerin, şeyllere olanlara kıyasla alışılmadık derecede düşük $Ts / (Ts+Tm)$ oranları olduğu görülmektedir (McKirby vd., 1983; McKirby vd., 1984; Rullkotter vd., 1985; Price vd., 1987). Birçok hipersalin kaynaklı kayadan gelen bitümler yüksek $Ts / (Ts+Tm)$ oranları gösterir (Fan Pu vd., 1987; Rullkotter ve Marzi, 1988).

C_{29} $\alpha\alpha\alpha$ 20S/20S+20R oranı steranlarda olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan bir parametredir. Canlı organizmalardaki steroidlerde yalnızca R konfigürasyonu bulunmaktadır. Gömülme sıcaklığı süresi boyunca R ve S steran konfigürasyonu karışımında sürekli bir değişim vardır. Olgunluğun artmasıyla 20R steranlar 20S steranlara dönüşür 20S/20S+20R oranı 0 değerinden itibaren giderek artar (0'dan ~0.5'e kadar) ve bu dönüşüm 0.55'de dengeye ulaşır (Mackenzie vd., 1980; Spiro, 1984; Seifert ve Moldowan, 1981, 1986; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993). Hunt

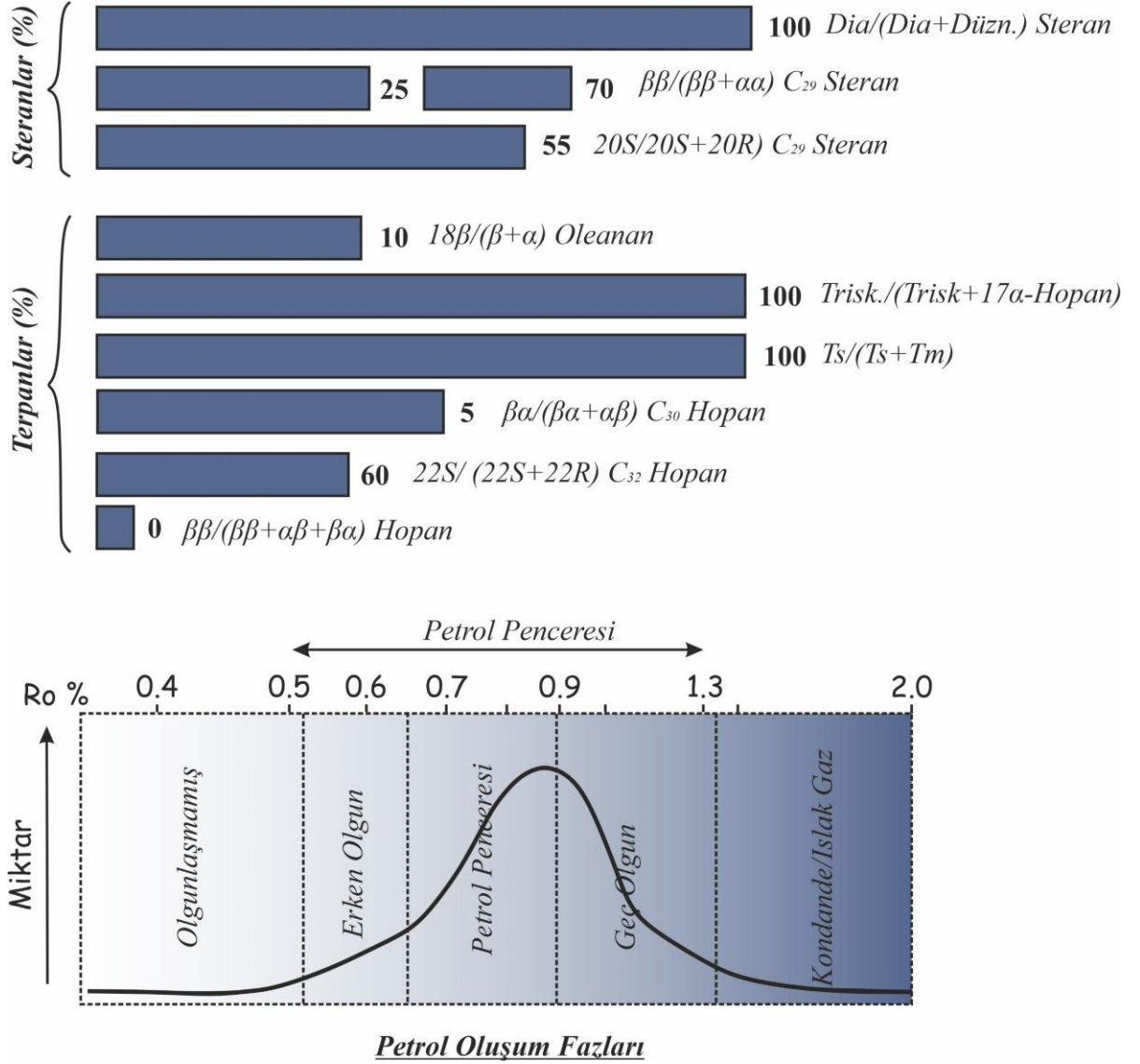
(1995), kaynak kaya ve petrol örneklerine ait C_{29} $\alpha\alpha$ $20S/(20S+20R)$ steran oranı <0.5 ise olgunlaşmamış, >0.54 ise olgunlaşmış olduğunu ileri sürmüştür. Bununla birlikte, Seifert ve Moldowan (1981) 0.23-0.29 aralığındaki C_{29} $\alpha\alpha$ $20S/(20S+20R)$ steran oranının düşük olgunluğu ifade ettiğini belirtmişlerdir.

$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ İzomerizasyonu 217 (m/z) steran iyon kromatogramlarından elde edilen diğer bir olgunluk parametresidir. Artan olgunluk ile $\alpha\alpha$ formları $\beta\beta$ formlarına dönüşür (Mackenzie vd., 1980; Spiro, 1984; Waples, 1985; Waples ve Machihara, 1991). C_{29} 20S ve 20R düzenli steranlarda C-14 ve C-17'de izomerizasyon olgunlaşmaya ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ oranına bağlı olarak ~0'dan ~0.7'ye kadar bir artışa neden olmakta ve 0.67-0.71 aralığında ise dengeye ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1986). Bu oranın kaynak kayaya organik madde girdisinden bağımsızdır ve $20S/(20S+20R)$ oranının dengeye ulaşması biraz daha yavaş olduğu için yüksek olgunluk seviyelerinde etkili olmaktadır (Peters vd., 2005). $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ karşı $20S/(20S+20R)$ diyagramı olgunlaşma parametresi olarak petrol veya kaynak kayanın ısıl olgunlaşmasının tanımlanmasında kullanılmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1986).

Peters ve Moldowan (1993), biyomarker olgunluk parametrelerinin yaklaşık aralıklarını, vitrinit yansıması değerleri ile genelleştirilmiş bir petrol üretim eğrisine karşı çizerek aralarındaki ilişkiyi göstermiştir (Şekil 14). Şekilde, çeşitli biyomarkerlerin termal olgunluk parametrelerinin petrol üretim penceresine göre yaklaşık aralıkları gösterilmektedir. Burada biyomarker olgunlaşma parametreleri farklı olgunluk aralıklarına karşılık gelir ve petrol üretim penceresine göre ham petrolerin veya kaynak kaya ekstraktlarının olgunluğunu belirlemek için kullanılabilir. Belirlenen olgunluk değerleri yaklaşık değerlerdir. Çünkü çoğu parametre üretilen petrol miktarından ziyade sıcaklığa ve zamana (termal stres) bağlıdır. Petrol üretimi aşamalarına göre biyomarker olgunluk parametre çizgileri, her aralık için belirli bir oran gösterir. Bu oran, çizgilerin sonundaki sabit bir yüzde değerine ulaşır. Değerler $18\beta/(18\alpha+18\beta)$ -oleanan, $\beta\alpha/(\alpha\beta+\beta\alpha)$ -hopan (C_{30}), $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\beta+\beta\alpha)$ -hopan (C_{30}) olgunluk parametreleri dışında (sırasıyla min. 10, 5 ve 0), çoğu için maksimumdur. Petrol üretimi ve vitrinit yansıması ile ilgili tüm değerler ve aralıklar yaklaşıktır ve kaynak kayanın sıcaklığa maruz kalma süresi, litofasiyes ve organik fasiyes özelliklerine göre değişebilir (Peters ve Moldowan, 1993) (Şekil 14).

Şekilde görüldüğü gibi C_{29} normal steran izomerizasyonu, en yaygın kullanılan biyomarker olgunluk parametresidir. $20S/(20S+20R)$ C_{29} , $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C_{29} oranları sırasıyla

0.52-0.55 ve 0.67-0.70 denge değerlerine ulaştığında (Seifert ve Moldowan, 1986), verimli petrol üretim bölgesine yaklaşmış olur (Peters ve Moldowan, 1993).



Şekil 14. Biyomarker olgunluk parametreleri ile vitrinit yansıması (R_o) arasındaki ilişki (Peters ve Moldowan, 1993).

3. BULGULAR

3.1. Giriş

Adıyaman yöresindeki Üst Kretase yaşlı Karaboğaz ve Karababa formasyonlarına ait arazi örnekleri, Şambayat-9, Cendere-1, Karakuş-10 ve Çalgan-1 kuyularına ait kırıntı örnekleri ve Şambayat-9, Cendere-1, Karakuş-10 kuyularına ait ham petrol örneklerinin jeokimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla Piroliz (Rock-Eval)/TOC, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre (GC/MS) analizleri yapılmış ve analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

3.2. Piroliz (Rock-Eval) / TOC Analizleri

3.2.1. Karaboğaz Formasyonu

Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin Piroliz/TOC analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler Tablo 15’de verilmiştir. Karaboğaz Formasyonu’na ait, ölçülü stratigrafik kesitler boyunca alınan 5 adet saha örneği, Şambayat-9, Cendere-1 ve Karakuş-10 kuyularından alınan 6 adet kırıntı ve 114Y631 nolu TÜBİTAK projesinden alınan Çalgan-1 kuyusuna ait 9 adet kırıntı örneği olmak üzere toplam 20 adet örnek değerlendirilmiştir.

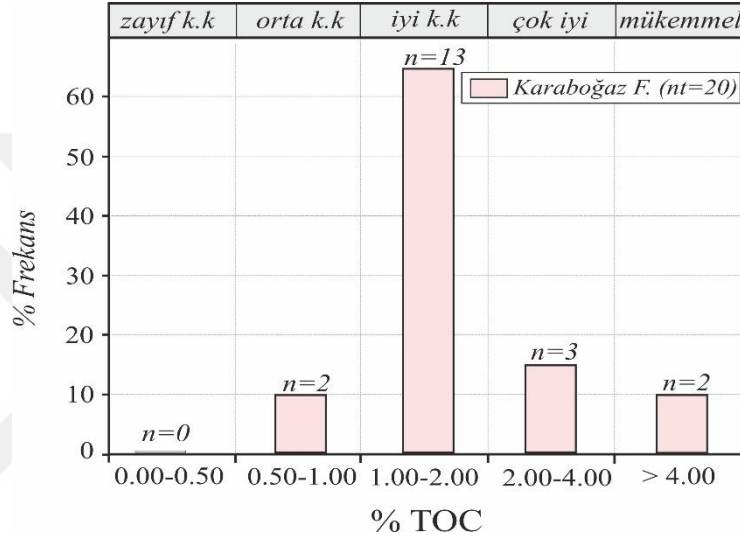
3.2.1.1. Organik Madde Miktarı ve Hidrokarbon Türetme Potansiyeli

Karaboğaz Formasyonu’na ait kireçtaşlarının TOC değerleri %0.89-6.58 arasında değişmekte olup ortalama %2.07 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Karaboğaz Formasyonu örneklerinin iyi kaynak kaya özelliğine sahip olduğunu göstermektedir (Tablo 15). TOC verilerinin % frekans diyagramında Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin çoğunlukla %1-2 arasında yoğunlaştığı görülmektedir (Şekil 15). Genel olarak %1’den daha yüksek TOC değerleri (Jarvie ve Tobey, 1999), örneklerin hidrokarbon türümü için yeterli organik maddeye sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 15. Karaboğaz Formasyonu örneklerinin TOC/Piroliz analiz sonuçları ve bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan parametreler.

Örnek No	TOC	S ₁	S ₂	S ₃	T _{max}	HI	OI	PI	RC	PC	MINC	S ₁ /TOC	S ₄	S ₂ /S ₃	PY
<u>Karaboğaz ÖSK.</u>															
KZ-1	0.89	0.40	5.05	0.27	438	567	30	0.07	0.41	0.48	6.94	0.45	4.10	18.70	5.45
KZ-3	1.26	0.15	5.79	1.05	438	460	83	0.02	0.72	0.54	5.13	0.12	7.20	5.51	5.94
KZ-5	6.45	1.26	39.57	2.44	445	613	38	0.03	2.95	3.50	7.61	0.20	29.50	16.22	40.83
KZ-6	6.58	0.89	41.64	1.91	437	633	29	0.02	2.95	3.63	7.46	0.14	29.50	21.80	42.53
KZ-7	1.62	0.31	8.95	0.20	438	552	12	0.03	0.83	0.79	7.30	0.19	8.30	44.75	9.26
<u>Şambayat-9 Kuyusu</u>															
Şmby-1/2016	1.24	0.81	5.27	0.55	436	425	44	0.13	0.71	0.53	5.20	0.65	7.10	9.58	6.08
Şmby-1/2038	2.28	1.45	8.59	0.33	441	377	14	0.14	1.42	0.86	6.38	0.64	14.20	26.03	10.04
<u>Cendere-1 Kuyusu</u>															
Cndr-1/2464	1.27	1.04	3.30	0.32	440	260	25	0.24	0.88	0.39	6.00	0.82	8.80	10.31	4.34
Cndr-1/2468	1.05	0.85	2.80	0.41	441	267	39	0.23	0.72	0.33	5.61	0.81	7.20	6.83	3.65
<u>Karakuş-10 Kuyusu</u>															
Krkş-10/2392	1.52	0.88	5.57	0.28	443	366	18	0.14	0.96	0.56	8.27	0.58	9.60	19.89	6.45
Krkş-10/2408	0.97	0.66	3.60	0.25	441	371	26	0.15	0.60	0.37	5.92	0.68	6.00	14.40	4.26
<u>Calgan-1 Kuyusu</u>															
Çlg-1 / 1280	1.79	1.83	6.49	0.66	432	363	37	0.22	1.06	0.73	7.79	1.02	10.6	9.83	8.32
Çlg-1 / 1290	2.34	1.58	9.04	0.80	433	386	34	0.15	1.41	0.93	6.25	0.68	14.1	11.30	10.62
Çlg-1 / 1298	1.79	1.34	7.78	0.54	432	435	30	0.15	1.00	0.79	4.67	0.75	10	14.41	9.12
Çlg-1 / 1308	1.39	1.10	5.81	0.64	432	418	46	0.16	0.78	0.61	4.38	0.79	7.8	9.08	6.91
Çlg-1 / 1314	1.37	1.04	5.58	0.60	432	407	44	0.16	0.79	0.58	4.61	0.76	7.9	9.30	6.62
Çlg-1 / 1322	1.51	0.91	5.80	0.52	434	384	34	0.14	0.92	0.59	6.76	0.60	9.2	11.15	6.71
Çlg-1 / 1328	3.36	1.60	13.87	0.65	436	413	19	0.10	2.03	1.33	8.18	0.48	20.3	21.34	15.47
Çlg-1 / 1340	1.39	0.70	5.63	0.66	434	405	47	0.11	0.82	0.57	9.41	0.50	8.2	8.53	6.33
Çlg-1 / 1348	1.32	0.78	5.46	0.59	435	414	45	0.13	0.76	0.56	9.55	0.59	7.6	9.25	6.24
Minimum	0.89	0.15	2.80	0.20	432	260	12	0.02	0.41	0.33	4.38	0.12	4.10	5.51	3.65
Maksimum	6.58	1.83	41.64	2.44	445	633	83	0.24	2.95	3.63	9.55	1.02	29.50	44.75	42.53
Ortalama	2.07	0.98	9.78	0.68	436	425	34	0.13	1.14	0.93	6.67	0.57	11.36	14.91	10.76
<p>TOC (%): Toplam Organik Karbon. S₁(mgHC/gkaya): Kaya içerisinde oluşmuş fakat dışarı atılmamış hidrokarbonlar. S₂(mgHC/gkaya): Piroliz ile kerojeniden oluşan hidrokarbonlar. S₃(mgCO₂/gkaya): Kerojenin pirolizi ile açığa çıkan CO₂. T_{max}(°C): Kerojenin ısıl parçalanmasından açığa çıkan hidrokarbonların max. olduğu noktadaki sıcaklık değeri. HI (mgHC/gTOC): Hidrojen İndeksi [(S₂/TOC)*100]; OI (mgCO₂/gTOC): Oksijen İndeksi [(S₃/TOC)*100]. PI: Üretim İndeksi S₁/S₁+S₂; PY: Potansiyel Ürün S₁+ S₂. RC: Kalıntı Karbon; PC (%): Piroliz edilebilir karbon. MINC (%): Mineral Karbon</p>															

Örneklere ait piroliz edilebilir hidrokarbon oranı yüksek olup, ortalama potansiyel ürün (S_1+S_2) değeri 3.65-42.53 mgHC/gkaya (*ort.* 10.76) olarak hesaplanmıştır ve Espitalié vd. (1977)'e göre iyi kaynak kaya potansiyelini yansıtmaktadır. Ortalama 5 mgHC/gkaya'dan daha yüksek bir S_2 değerinin iyi kaynak kaya potansiyeli taşıdığı belirtilmiştir (Jarvie ve Tobey, 1999). Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerindeki S_2 değerlerinin de 2.80-41.64 mgHC/gkaya arasında değişmesi, genel olarak yüksek hidrokarbon potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

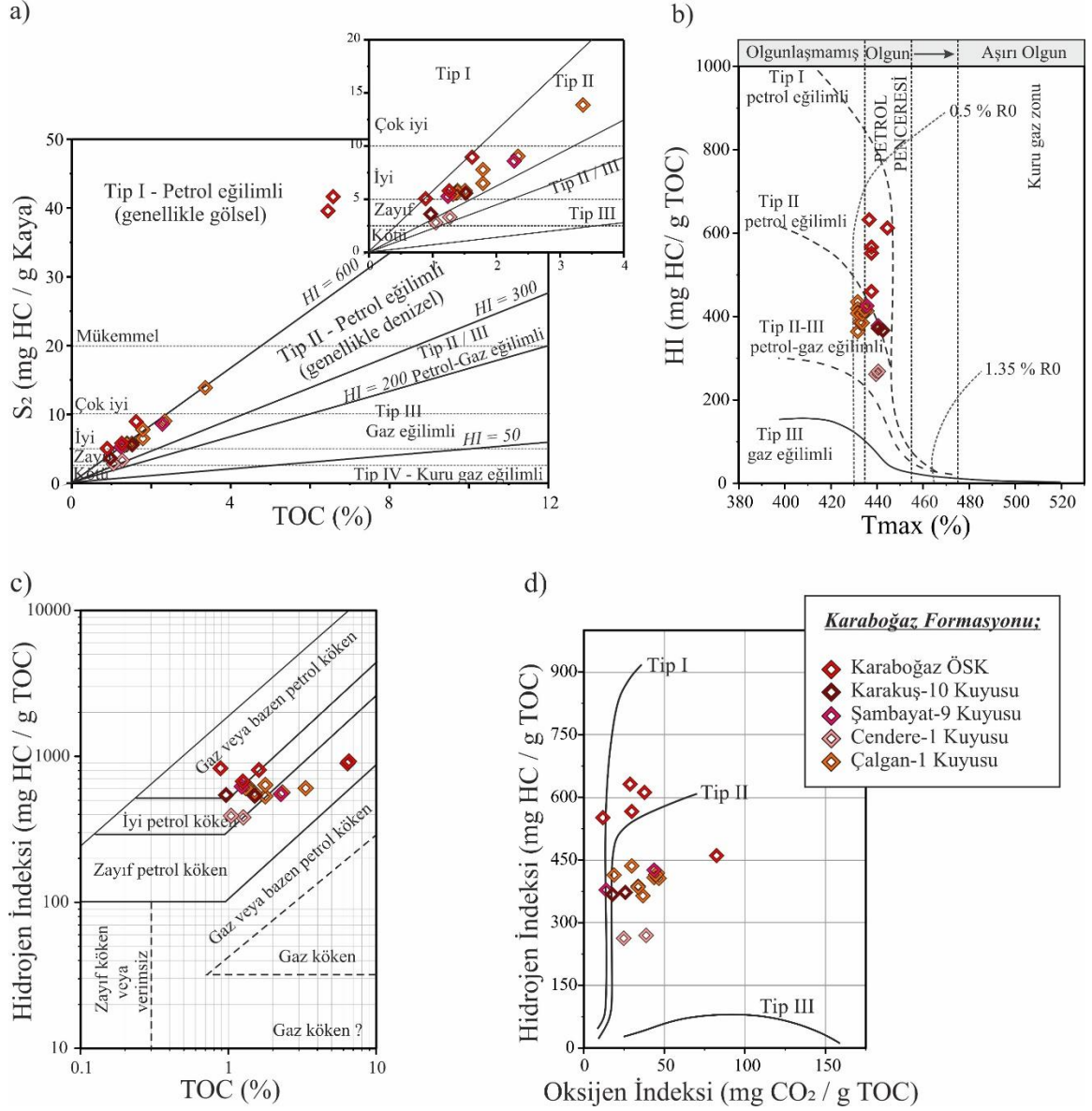


Şekil 15. Karaboğaz Formasyonu kireçtaşlarına ait TOC değerlerinin örnek sayısına (%) göre frekans grafiği (n: örnek sayısı).

3.2.1.2. Organik Madde Tipi

Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin kerojen tiplerini belirlemek amacıyla S_2 -TOC (Şekil 16-a), HI-Tmax (Şekil 16-b), HI-TOC (Şekil 16-c) ve HI-OI (Şekil 16-d) diyagramları ile HI ve S_2/S_3 parametreleri (Tablo 15) kullanılarak değerlendirilmiştir.

Karaboğaz Formasyonu örneklerinin S_2 -TOC diyagramında genellikle iyi kaynak kaya ve Tip II kerojen alanında dağılım göstermektedirler (Şekil 16-a). HI-Tmax diyagramında örneklerin Tip II kerojen alanında (Şekil 16-b), HI-TOC kaynak kaya sınıflama diyagramında "iyi petrol köken" alanında (Şekil 16-c), HI-OI diyagramında da orta-yüksek HI değerleri ve düşük-orta OI değerleri ile örneklerin tamamının Tip I ve Tip II alanlarında yer aldığı görülmektedir (Şekil 16-d). Genel olarak tüm diyagramlarda az miktarda Tip I kerojen alanına düşen örnekler olmasına rağmen Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin organik madde tipi Tip II kerojen olduğu söylenebilir.



Şekil 16. Karaboğaz Formasyonu kireçtaşlarının; a) S_2 -TOC diyagramı ve organik madde türleri [Peters ve Cassa (1994)'ten değiştirilerek], b) HI-Tmax diyagramındaki dağılımı [Peters ve Cassa (1994)'ten değiştirilerek], c) HI-TOC diyagramı [Jackson vd. (1985)'ten değiştirilerek], d) HI-OI kerojen tipi sınıflaması [Espitalie vd. (1977)'den değiştirilerek].

Kerojen tipi parametresi olarak bilinen S_2/S_3 oranı 5.5-44.75 arasında değişmekte olup, genel olarak yüksektir. S_2/S_3 oranıyla kerojen tipinin belirlenebildiği sınıflamaya göre (Clementz vd., 1979), Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin Tip I-Tip II kerojen içerdiği ve üretebileceği hidrokarbon türünün ise petrol olduğu belirlenmiştir (Tablo 15). İncelenen örneklerin Hidrojen indeksi (HI) değeri, 260-633 mgHC/TOC (ort. 425) aralığında değişmektedir. HI'nin yüksek olan ortalama değeri Merrill (1991)'e göre organik madde tipinin petrol üretimine uygun olduğunu göstermektedir. Oksijen İndeksi değerleri

ise 12-83 mgHK/gTOC (*ort.* 34) olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, Merrill (1991)'e göre düşük OI'ine karşı yüksek HI değerleri kaynak kaya potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir (Tablo 15).

3.2.1.3. Organik Maddenin Olgunluğu

Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin Tmax değerleri, 437 °C- 445 °C arasında değişmekte olup, ortalama değer 439 °C olarak hesaplanmıştır. Espitalie vd. (1985), Tmax sınır değerlerini önerdiği sınıflamada Tip II kerojen için 425-450 °C aralığındaki değerlerin petrol penceresi olgunluğunu yansıttığını ileri sürmüştür (Tablo 5). Bu yoruma dayanarak Karaboğaz Formasyonu örneklerinin olgun karakterde olduğu belirlenmiştir. Örneklerin Üretim indeksi (PI) değerleri 0.02-0.24 (*ort.* 0.13) aralığında yer almaktadır. Petrol penceresi aralığı için 0.08-0.50 olarak belirlenen üretim indeksine göre (Jarvie ve Tobey, 1999) Karaboğaz Formasyonu'na ait örnekler petrol penceresi değerlerini yansıtmakta, yani olgun özellik taşımaktadırlar.

3.2.2. Karababa Formasyonu

Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin Piroliz/TOC analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler Tablo 16'da verilmiştir.

Karababa Formasyonu'nu temsil eden ve ölçülü stratigrafik kesitler boyunca alınan 9 adet saha örneği ile Şambayat-9, Cendere-1 ve Karakuş-10 kuyularından alınan 6 adet kırıntı örneği olmak üzere toplam 15 adet örneğin analiz sonuçları değerlendirilmiştir.

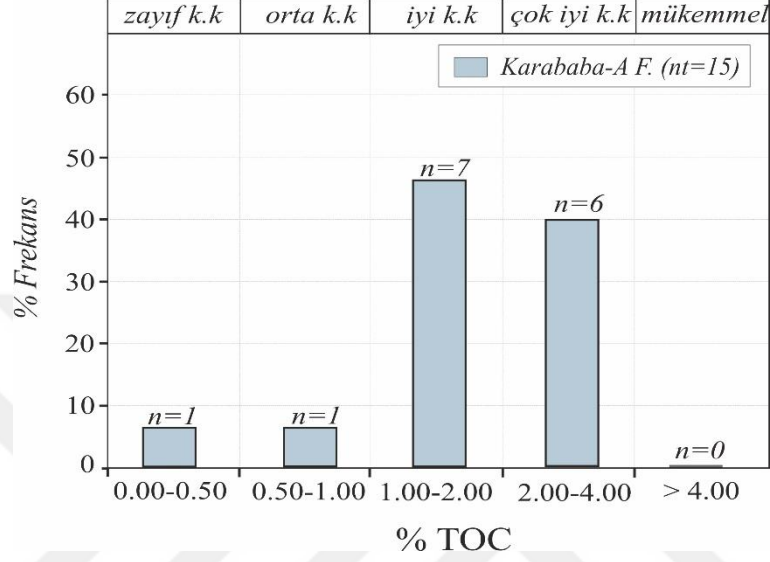
3.2.2.1. Organik Madde Miktarı ve Hidrokarbon Türetme Potansiyeli

Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin TOC değerleri %0.45-2.39 arasında değişmekte ve ortalama %1.58'dir. Bu değerler, çoğunlukla Karababa Formasyonu örneklerinin iyi kaynak kaya özelliğine sahip olduğunu göstermektedir (Tablo 16).

Tablo 16. Karababa Formasyonu örneklerinin TOC/Piroliz analiz sonuçları ve hesaplanan parametreler.

Örnek No	TOC	S ₁	S ₂	S ₃	T _{max}	HI	OI	PI	RC	PC	MINC	S ₁ /TOC	S ₄	S ₂ /S ₃	PY
<u>Karababa-A F. ÖSK</u>															
KA-1	2.38	0.11	14.43	0.49	432	606	21	0.01	1.14	1.24	7.18	0.05	11.40	29.45	14.54
KA-2	1.39	0.19	7.42	0.12	434	534	9	0.02	0.73	0.66	7.05	0.14	7.30	61.83	7.61
KA-3	1.26	0.09	6.05	0.55	434	480	44	0.01	0.72	0.54	7.90	0.07	7.20	11.00	6.14
KA-5	2.07	0.22	12.18	0.07	435	588	3	0.02	1.02	1.05	7.48	0.11	10.20	174.00	12.40
KA-6	2.15	0.17	11.59	0.63	432	539	29	0.01	1.14	1.01	7.47	0.08	11.40	18.40	11.76
KA-8	1.89	0.09	7.38	1.54	433	414	81	0.01	1.15	0.74	9.16	0.05	11.50	4.79	7.47
KA-10	2.05	0.12	12.12	0.39	434	591	19	0.01	1.01	1.04	7.92	0.06	10.10	31.08	12.24
KA-12	2.39	0.09	14.02	0.48	433	587	20	0.01	1.19	1.20	8.32	0.04	11.90	29.21	14.11
KA-13	0.82	0.25	4.53	0.17	432	552	21	0.05	0.41	0.41	6.67	0.30	4.10	26.65	4.78
<u>Sambayat-9 Kuyusu</u>															
Şmbyt-1/2118	2.13	1.14	8.69	1.66	437	408	78	0.12	1.24	0.89	8.93	0.54	12.40	5.23	9.83
Şmbyt-1/2128	0.45	0.26	1.42	1.31	441	316	291	0.15	0.25	0.20	8.48	0.58	2.50	1.08	1.68
<u>Cendere-1 Kuyusu</u>															
Cndr-1/2560	1.17	0.58	2.62	0.41	446	224	35	0.18	0.88	0.29	6.64	0.50	8.80	6.39	3.20
Cndr-1/2564	1.16	0.69	2.49	0.33	443	215	28	0.22	0.87	0.29	7.41	0.59	8.70	7.55	3.18
<u>Karakuş-10 Kuyusu</u>															
Krkş-10/2490	1.25	0.74	3.60	0.63	443	288	50	0.17	0.86	0.39	7.98	0.59	8.60	5.71	4.34
Krkş-10/2498	1.09	0.63	3.04	1.10	439	279	101	0.17	0.74	0.35	7.89	0.58	7.40	2.76	3.67
Minimum	0.45	0.09	1.42	0.07	432	215	3	0.01	0.25	0.20	6.64	0.04	2.50	1.08	1.68
Maksimum	2.39	1.14	14.43	1.66	446	606	291	0.22	1.24	1.24	9.16	0.59	12.40	174.00	14.54
Ortalama	1.58	0.36	7.44	0.66	436	441	55	0.08	0.89	0.69	7.77	0.28	8.90	27.68	7.80
<p>TOC (%): Toplam Organik Karbon. S₁(mgHC/gkaya): Kaya içerisinde oluşmuş fakat dışarı atılmamış hidrokarbonlar. S₂(mgHC/gkaya): Piroliz ile kerojenden oluşan hidrokarbonlar. S₃(mgCO₂/gkaya): Kerojenin pirolizi ile açığa çıkan CO₂. T_{max} (°C): Kerojenin ısıl parçalanmasından açığa çıkan hidrokarbonların max. olduğu noktadaki sıcaklık değeri. HI (mgHC/gTOC): Hidrojen İndeksi [(S₂/TOC)*100]; OI (mgCO₂/gTOC): Oksijen İndeksi [(S₃/TOC)*100]. PI: Üretim İndeksi S₁/S₁+S₂; PY: Potansiyel Ürün S₁+ S₂. RC: Kalıntı Karbon; PC (%): Piroliz edilebilir karbon. MINC (%): Mineral Karbon; KZ: Karabğaz Formasyonu; KA: Karababa-A Üyesi; AG:Alt Germav Üyesi</p>															

Karaboğaz Formasyonu örneklerine ait TOC verilerinin % frekans dağılım diyagramında genel olarak %1-2 arasında yoğunlaştığı görülmektedir (Şekil 17). Bu durum, %1'den daha yüksek TOC değerleri ile örneklerin hidrokarbon türümü için yeterli organik maddeye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 17. Karababa Formasyonu ait killi kireçtaşlarına ait TOC değerlerinin örnek sayısına (%) göre frekans grafiği (n: örnek sayısı).

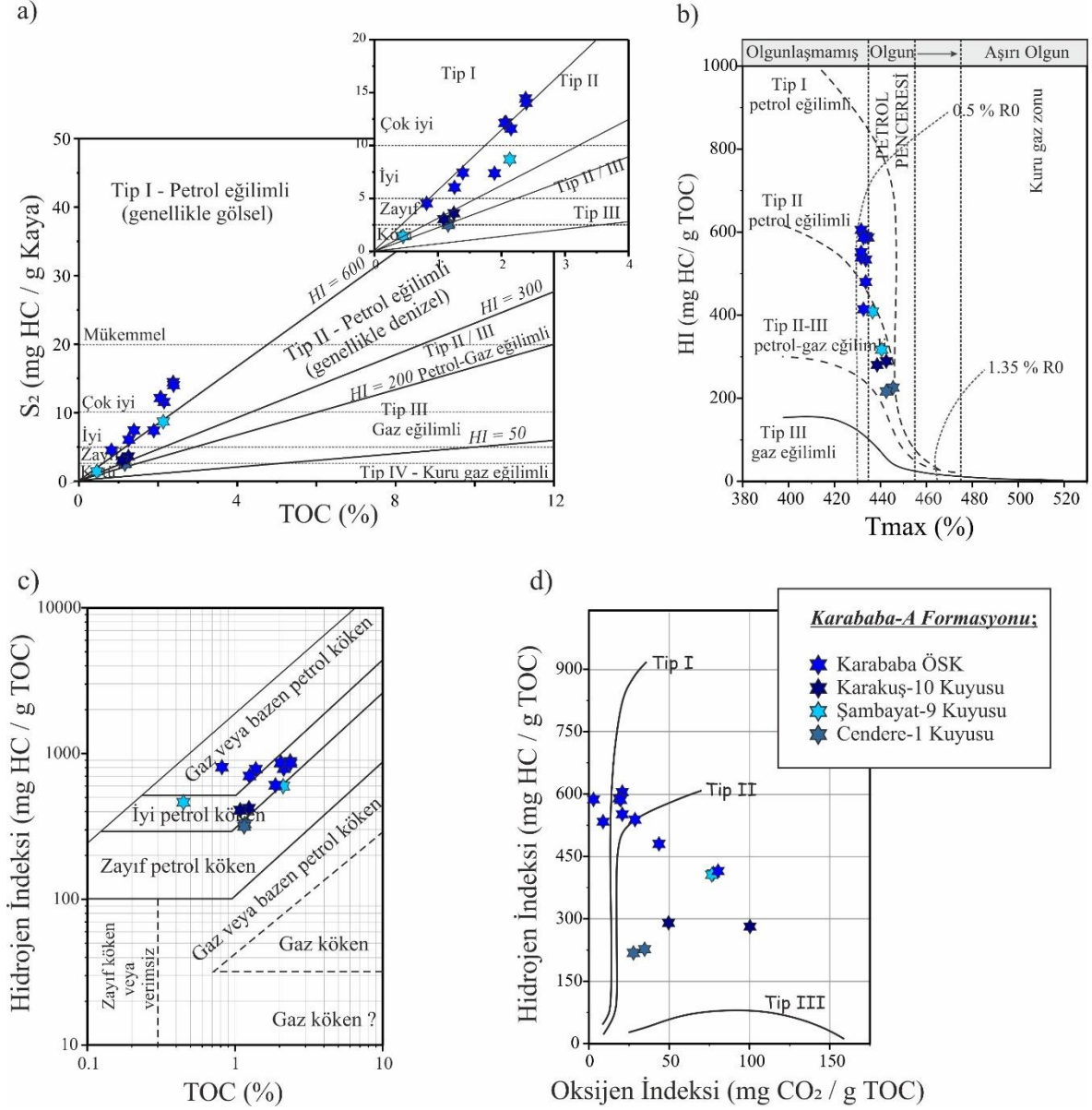
Örneklerin piroliz edilebilir hidrokarbon oranı yüksek olup, ortalama potansiyel ürün (S_1+S_2) değeri 1.68-14.54 (ort.10.76) mgHC/gTOC olarak hesaplanmıştır ve Espitalié vd. (1977)'e göre iyi kaynak kaya potansiyelini yansıtmaktadır. Örneklerdeki S_2 değeri 1.42-14.43 (ort. 7.44) mg HC/gkaya arasında değişmekte ve bu değerler Jarvie ve Tobey (1999)'e göre Karababa Formasyonu'nun da iyi bir hidrokarbon potansiyeline sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

3.2.2.2. Organik Madde Tipi

Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin kerojen tiplerini belirlemek amacıyla S_2 -TOC (Şekil 18-a), HI-Tmax (Şekil 18-b), HI-TOC (Şekil 18-c) ve HI-OI (Şekil 18-d) diyagramları ile HI ve S_2/S_3 parametreleri (Tablo 16) kullanılmıştır.

İncelenen örnekler S_2 -TOC diyagramında genellikle iyi kaynak kaya ve Tip II kerojen alanında dağılım göstermektedirler (Şekil 18-a). HI-Tmax diyagramında Tip II kerojen alanında (Şekil 18-b), HI-TOC kaynak kaya sınıflama diyagramında "iyi petrol köken"

alanında (Şekil 18-c) ve HI-OI diyagramında da orta-yüksek HI değerleri ve düşük-orta OI değerleri ile örneklerin Tip I ve Tip II alanlarında yer aldığı görülmektedir (Şekil 18-d). Tüm diyagramlarda az miktarda Tip I kerojen alanına düşen örnekler olmasına rağmen Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin organik madde tipi Tip II kerojen olduğu kabul edilebilir.



Şekil 18. Karababa Formasyonu ait killi kireçtaşlarının; a) S₂-TOC diyagramı ve organik madde türleri (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek), b) HI-Tmax diyagramındaki dağılımı (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek), c) HI-TOC diyagramı (Jackson vd. 1985'ten değiştirilerek), d) HI-OI kerojen tipi sınıflaması (Espitalie vd., 1977'den değiştirilerek).

Karababa Formasyonu örneklerinin S_2/S_3 oranı 1.08-174.00 arasında değişmekte olup genel olarak yüksektir ve Clementz vd (1979) S_2/S_3 oranının kerojen tipinin belirlenebildiği sınıflamaya göre örneklerin tümünün Tip I-Tip II kerojen içerdiği ve üretebileceği hidrokarbon türünün ise petrol olduğu ifade edilebilir.

İncelenen örneklerin Hidrojen indeksi (HI) değeri, 215-606 mgHC/TOC (*ort.* 441) arasında değişmektedir. HI'nin yüksek olan ortalama değeri, Merill (1991)'e göre organik madde tipinin petrol türetimine uygun olduğunu göstermektedir. Oksijen İndeksi değerleri ise 3-291 mgHK/gTOC (*ort.* 55) olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, düşük OI'ine karşı yüksek HI değerleri kaynak kaya potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir.

3.2.2.3. Organik Maddenin Olgunluğu

Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin Tmax değerleri, 432°C-446°C arasında ve ortalama 436 °C'dir. Bu değerler, Espitalie vd. (1985)'e göre Karababa Formasyonu örneklerinin olgun, yani petrol türüm aralığında olduğunu göstermektedir. Örneklerin Üretim İndeksi (PI) değerleri 0.01-0.22 (*ort.* 0.08) arasında değişmektedir. Bu değerlere göre de Karababa Formasyonu örnekleri petrol penceresi değer aralıklarında yer almakta, yani olgun özellik taşımaktadırlar.

3.3. Gaz Kromatografi Analizleri

3.3.1. Karaboğaz Formasyonu

Piroliz/TOC analiz sonuçlarına göre seçilen ve Karaboğaz Formasyonu'nu temsil eden 1 adet saha (KZ-5) ve 7 adet kuyu (Şmby-9/2038, Cndr-1/2464, Krkş-10/2392, Çlg-1/1290, Çlg-1/1308, Çlg-1/1328, Çlg-1/1348) olmak üzere toplam 8 örnek üzerinde Gaz Kromatografi (GC) analizi gerçekleştirilmiştir.

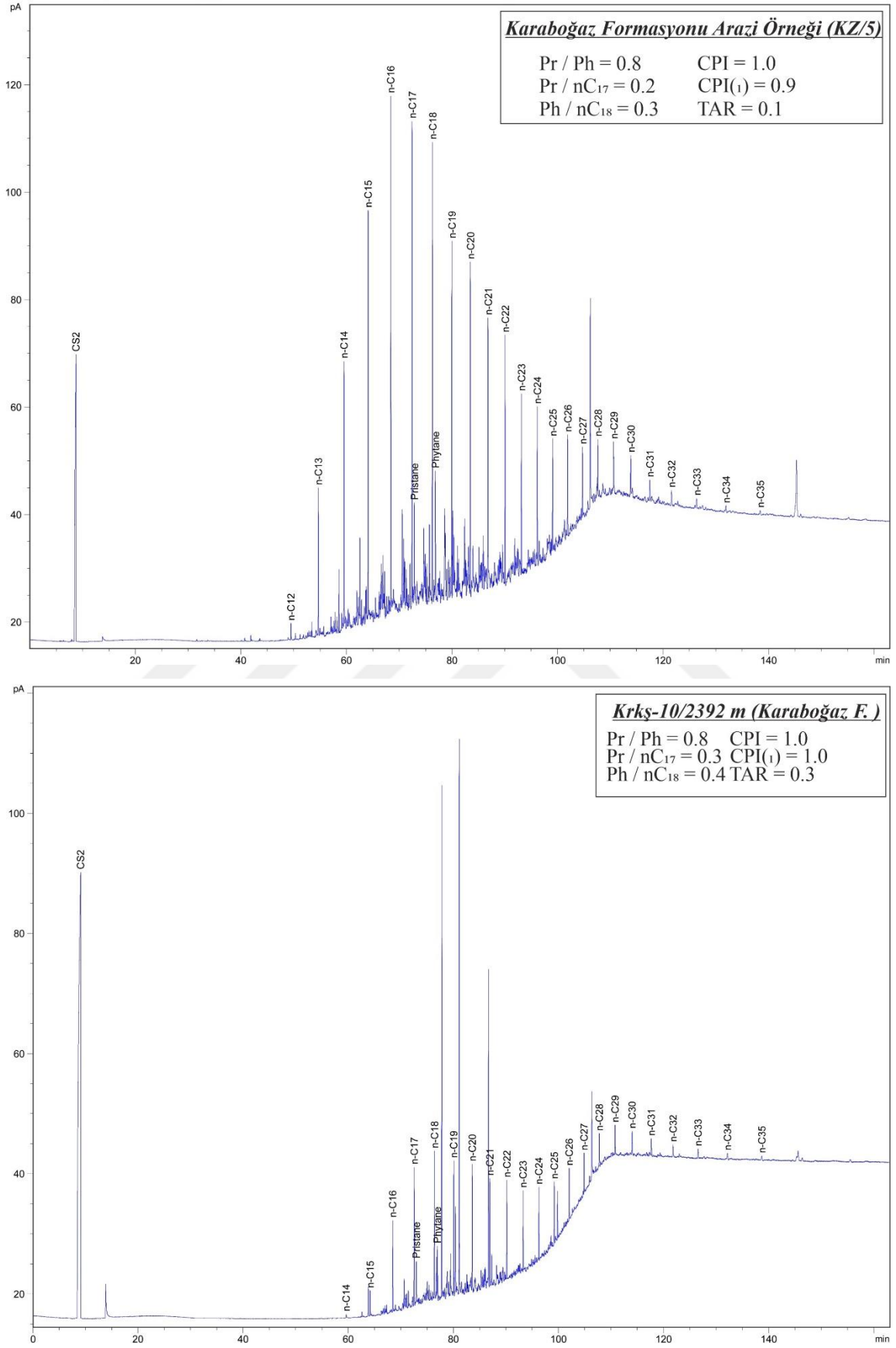
Karaboğaz kaynak kaya örnekleri içerisindeki organik maddeye ait hidrokarbon dağılımları (*n*-alkan ve izoprenoid) gaz kromatografi analiziyle değerlendirilerek, ölçülen parametrelerden itibaren Pr/Ph, Pr/nC₁₇, Ph/nC₁₈, CPI, TAR ve OEP oranları hesaplanmıştır. Hesaplanan oranlar Tablo 17'de, gaz kromatogramları ise Şekil 19'da verilmiştir.

Tablo 17. Karaboğaz Formasyonu örneklerinin gaz kromatogramlarından hesaplanan parametreler.

Örnek No	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈	CPI	CPI ₍₁₎	TAR	OEP
KZ-5	0.8	0.2	0.3	1.0	0.9	0.1	0.9
Şmby-9/2038	1.0	0.2	0.3	1.1	1.0	0.2	1.0
Cndr-1/2464	0.3	0.2	0.4	1.0	0.9	1.5	0.9
Krkş-10/2392	0.8	0.3	0.4	1.0	1.0	0.3	1.0
Çlg-1 / 1290	0.6	0.2	0.4	0.9	0.9	0.1	1.0
Çlg-1 / 1308	0.6	0.2	0.3	0.9	0.9	0.3	1.0
Çlg-1 / 1328	0.8	0.2	0.3	1.1	1.0	0.1	1.1
Çlg-1 / 1348	0.4	0.3	0.4	0.8	0.8	0.2	0.8

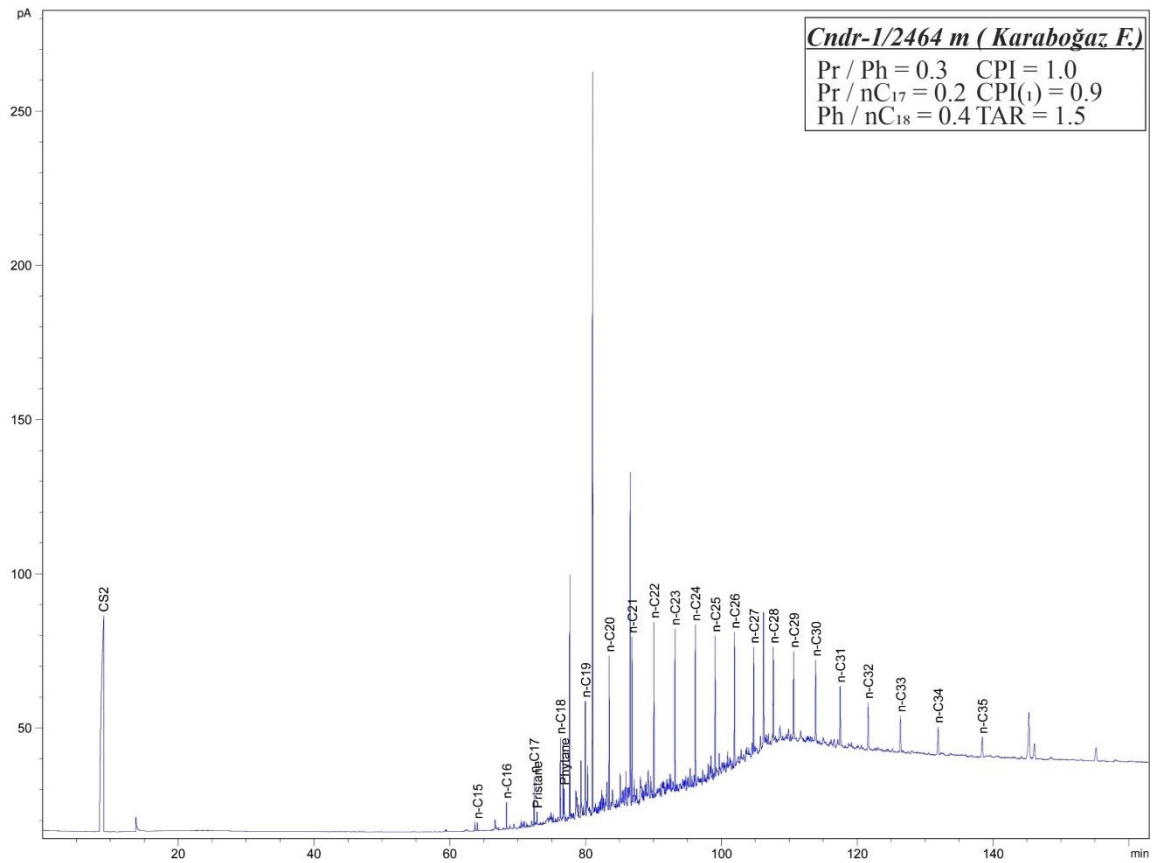
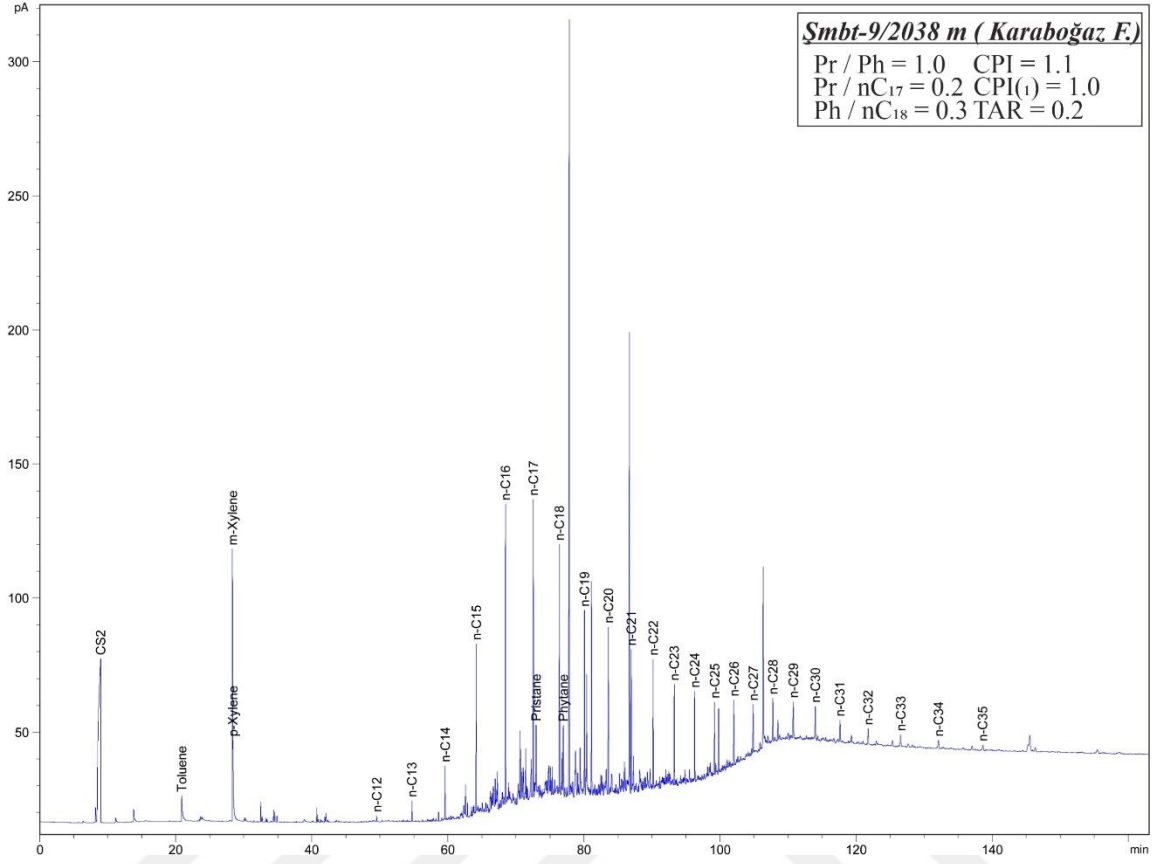
Pr: Pristan. Ph: Fitan. OEP: Tek-çift baskınlığı $[(C_{23}+6*C_{25}+C_{27}) / (4*C_{24}+4*C_{26})]$.
TAR: Karasal / Denizel organik madde oranı $[(C_{27}+C_{29}+C_{31}) / (C_{15}+C_{17}+C_{19})]$.
CPI: Karbon tercih indeksi $[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})] / 2$ (Bray ve Evans, 1961)
CPI₍₁₎: Karbon tercih indeksi $2*(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}) / (C_{22}+2*(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30})$ (Peters ve Moldowan, 1993)

Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerine ait gaz kromatogramında *n*-alkanlar nC₁₂-nC₃₅ aralığında kaydedilmiştir ve maksimum pik veren *n*-alkan C₁₆ olarak ölçülmüştür. Genel olarak gaz kromatogramlarındaki *n*-alkan dağılımları, düşük ve orta karbon numaralı *n*-alkanların baskın olduğu sola çarpık unimodal bir dağılım göstermektedir (Şekil 20). Tüm örneklerde fitan, pristana oranla daha baskındır ve Pr/Ph oranı 0.3-1.0 arasında ve ortalama 0.6 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17). Pr/Ph oranlarına göre Karaboğaz kireçtaşlarının çökeltme ortamının anoksik, denizel olduğu söylenebilir. Gaz kromatogramlarından CPI (Bray ve Evans, 1961) ve CPI₍₁₎ (Peters ve Moldowan, 1993) olmak üzere 2 farklı CPI değeri sırasıyla 1.0 ve 0.9 olarak hesaplanmıştır. CPI değerinin 1'e yakın değerler vermesi çift numaralı *n*-alkanların, tek numaralılara oranla daha baskın olduğunu göstermektedir.

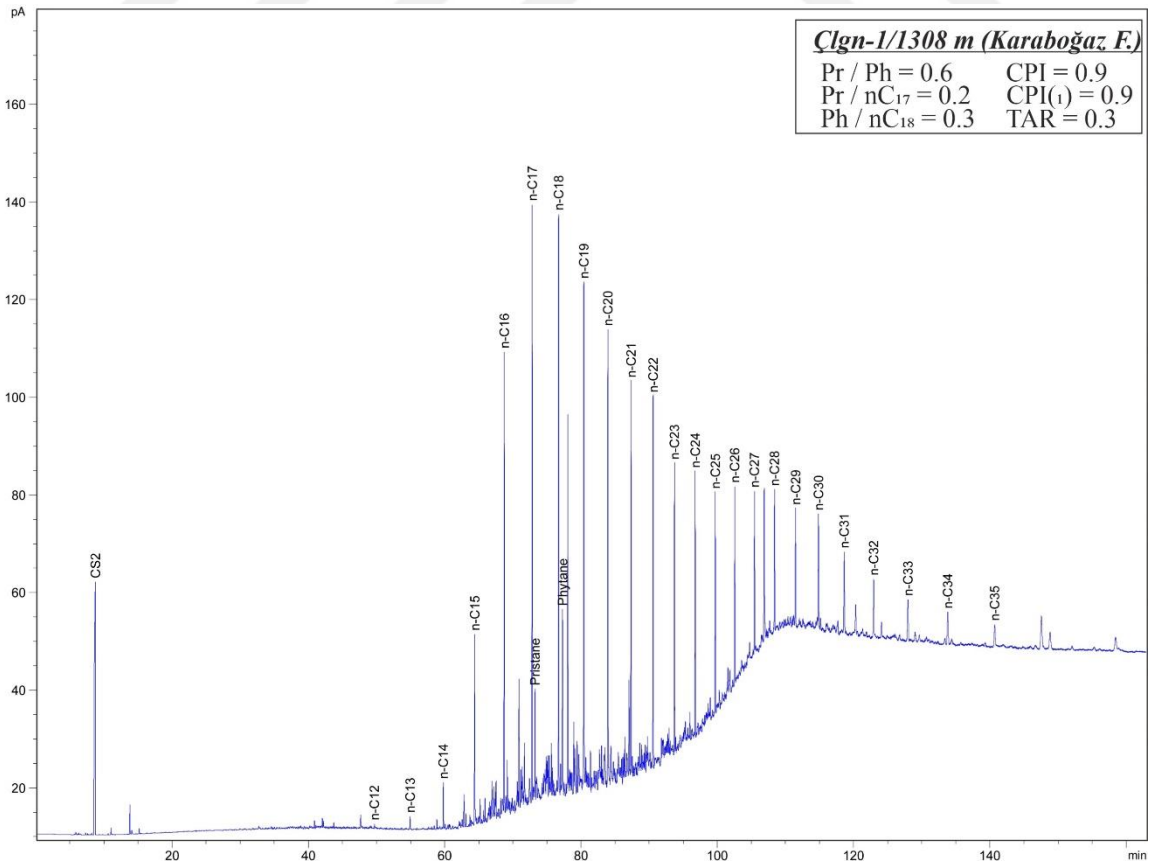
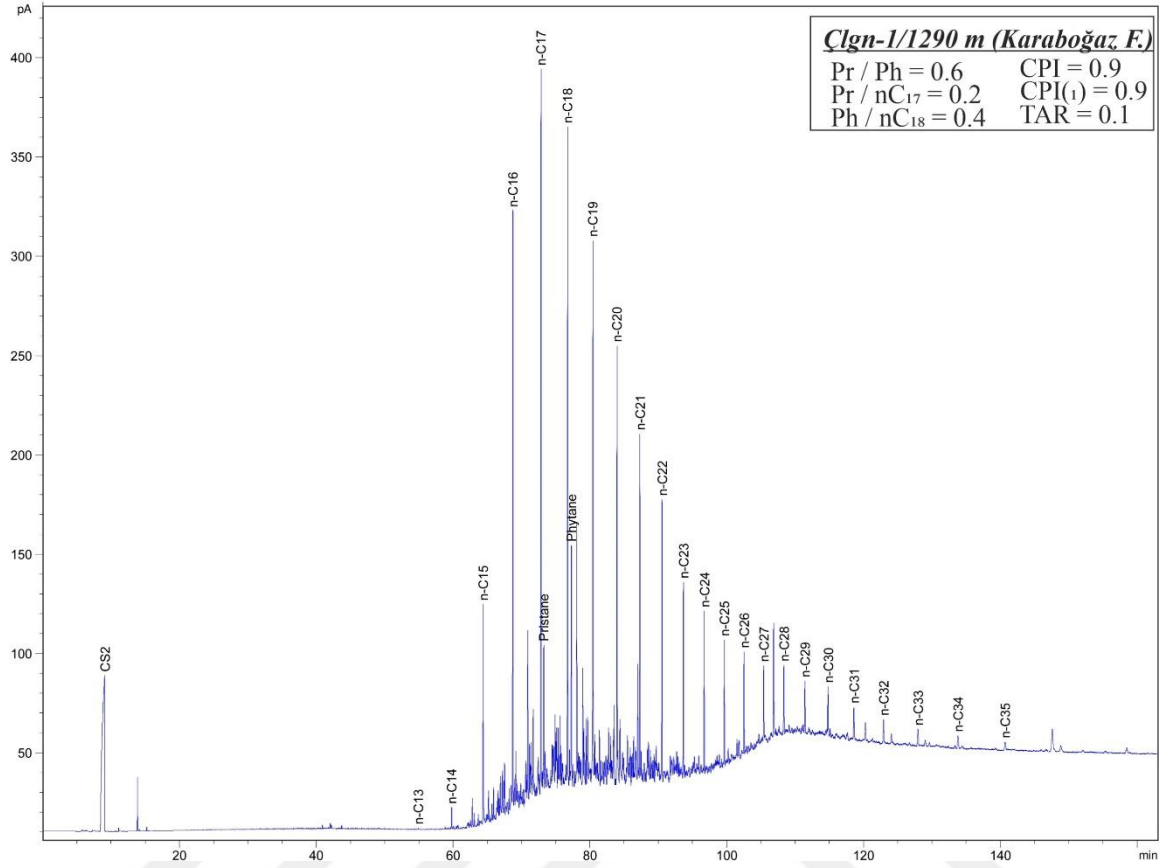


Şekil 19. Karaboğaz Formasyonu örneklerinden elde edilen gaz kromatogramları.

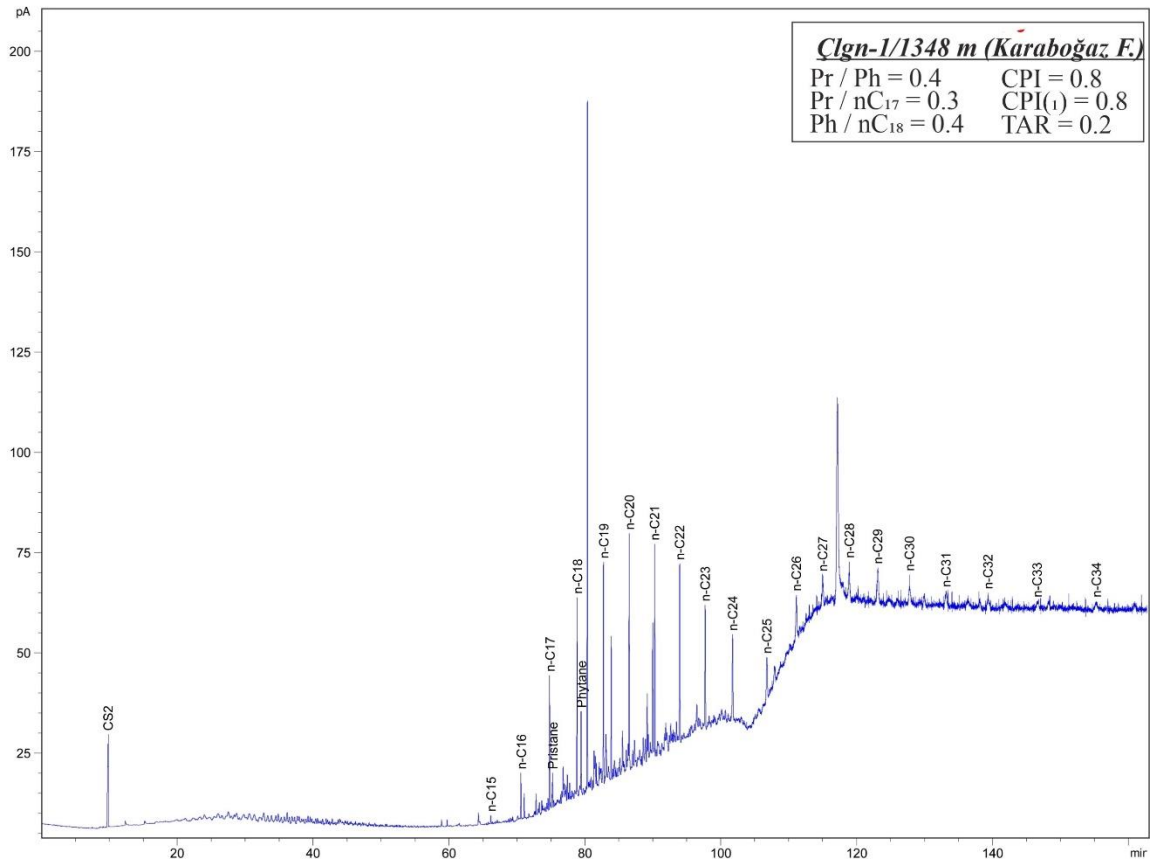
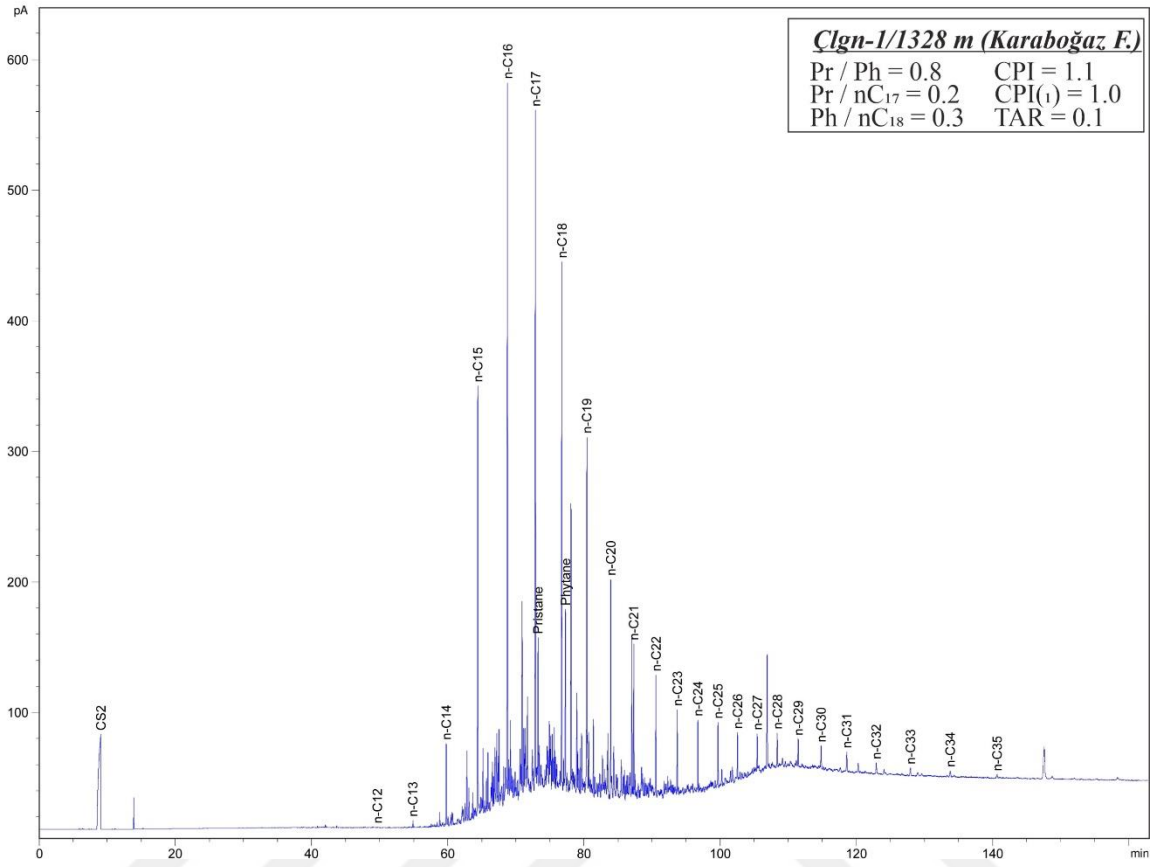
Şekil 19'un devamı

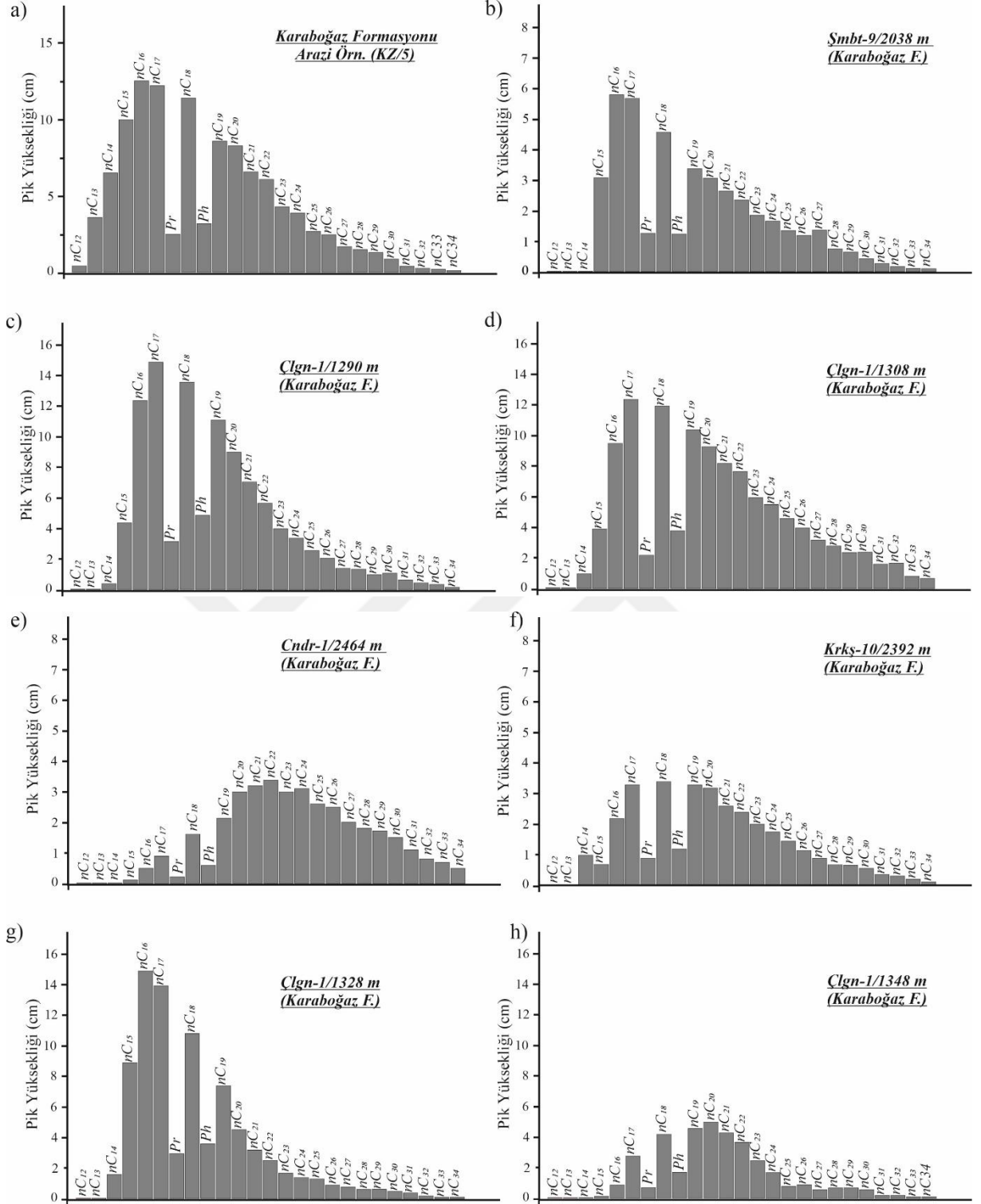


Şekil 19'un devamı



Şekil 19'un devamı

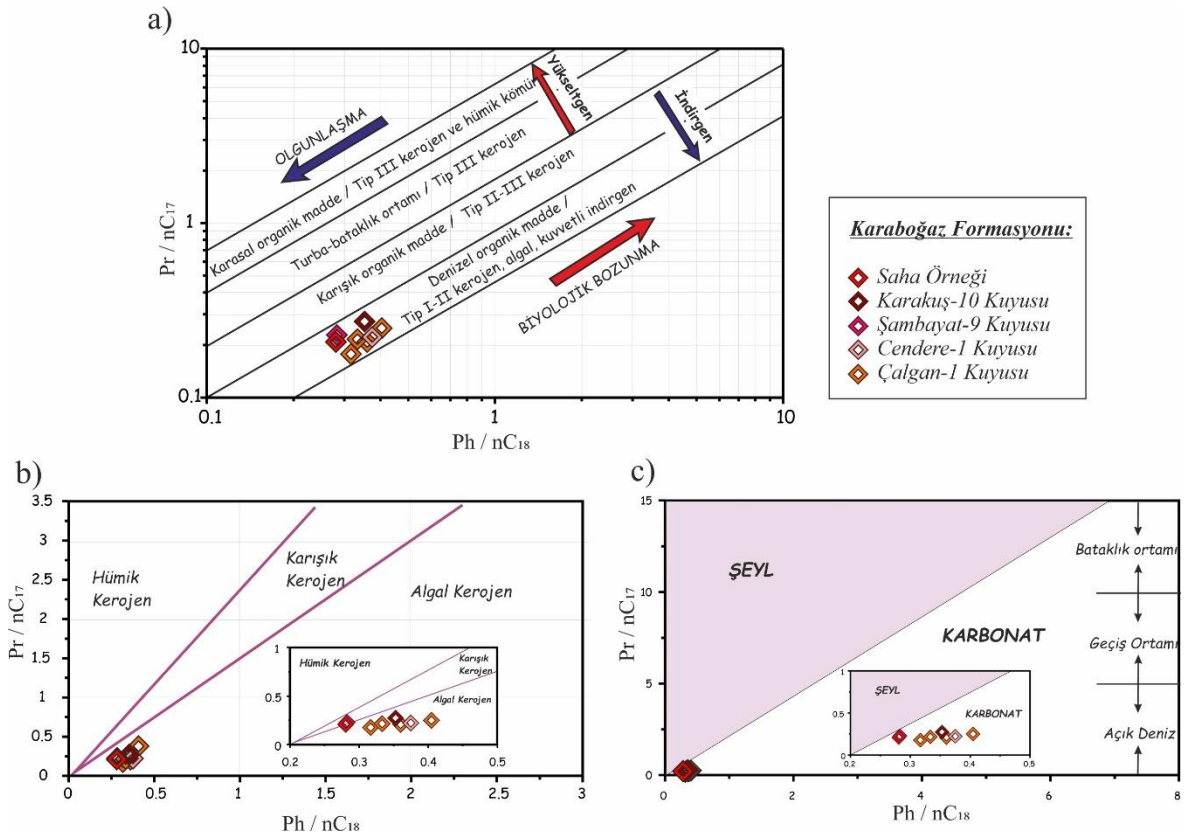




Şekil 20. Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramından elde edilen *n*-alkanların yüzde dağılım grafikleri.

Karasal ve algal kökenli organik madde girdisini ortaya koyan TAR (karasal/sucul organik madde oranı) değeri genel olarak 0.1-0.3 değer aralığında sadece tek bir örnekte (Cndr-1/2464) 1.5 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler genel olarak organik maddenin sucul

kökenli olduğunu ortaya koymaktadır. Pr/nC_{17} ve Ph/nC_{18} oranlarıyla kerojen sınıflama diyagramları (Şekil 21-a,b) ve çökeltme ortamı sınıflama diyagramı (Şekil 21-c) oluşturulmuştur (Peters vd., 1999, Chaula vd., 1987). Pristan/ nC_{17} -Fitan/ nC_{18} kerojen sınıflama diyagramlarında, Rock-Eval piroliz ile elde edilen sonuçlarla uyumlu olarak örneklerin Tip II kerojen alanına düştüğü ve çökeltme ortamının indirgen özellik gösterdiği görülmektedir (Şekil 21-a,b). $Ph/n-C_{18}$ - $Pr/n-C_{17}$ çökeltim ortamlarının yorumlandığı diyagramda ise tüm örneklerin karbonat kökenli açık deniz ortamında çöktüğü görülmektedir (Şekil 21-c).



Şekil 21. Karaboğaz Formasyonu örneklerinin; a) Pristan/ nC_{17} -fitan/ nC_{18} kerojen sınıflama diyagramı [Peters vd. (1999)'dan düzenlenerek], b) $Ph/n-C_{18}$ – $Pr/n-C_{17}$ kerojen tayini diyagramı (Chaula vd. 1987), c) $Ph/n-C_{18}$ – $Pr/n-C_{17}$ çökeltim ortamı diyagramı.

3.3.2. Karababa Formasyonu

Karababa Formasyonu'nu temsil eden killi kireçtaşlarından, Piroliz/TOC analiz sonuçlarına göre seçilen 1 adet saha (KA-5) ve 3 adet kuyu (Şmbyat-9/2118, Cndr-1/2564 ve Krkş-10/2490) olmak üzere toplam 4 örneğe Gaz Kromatografi (GC) analizi

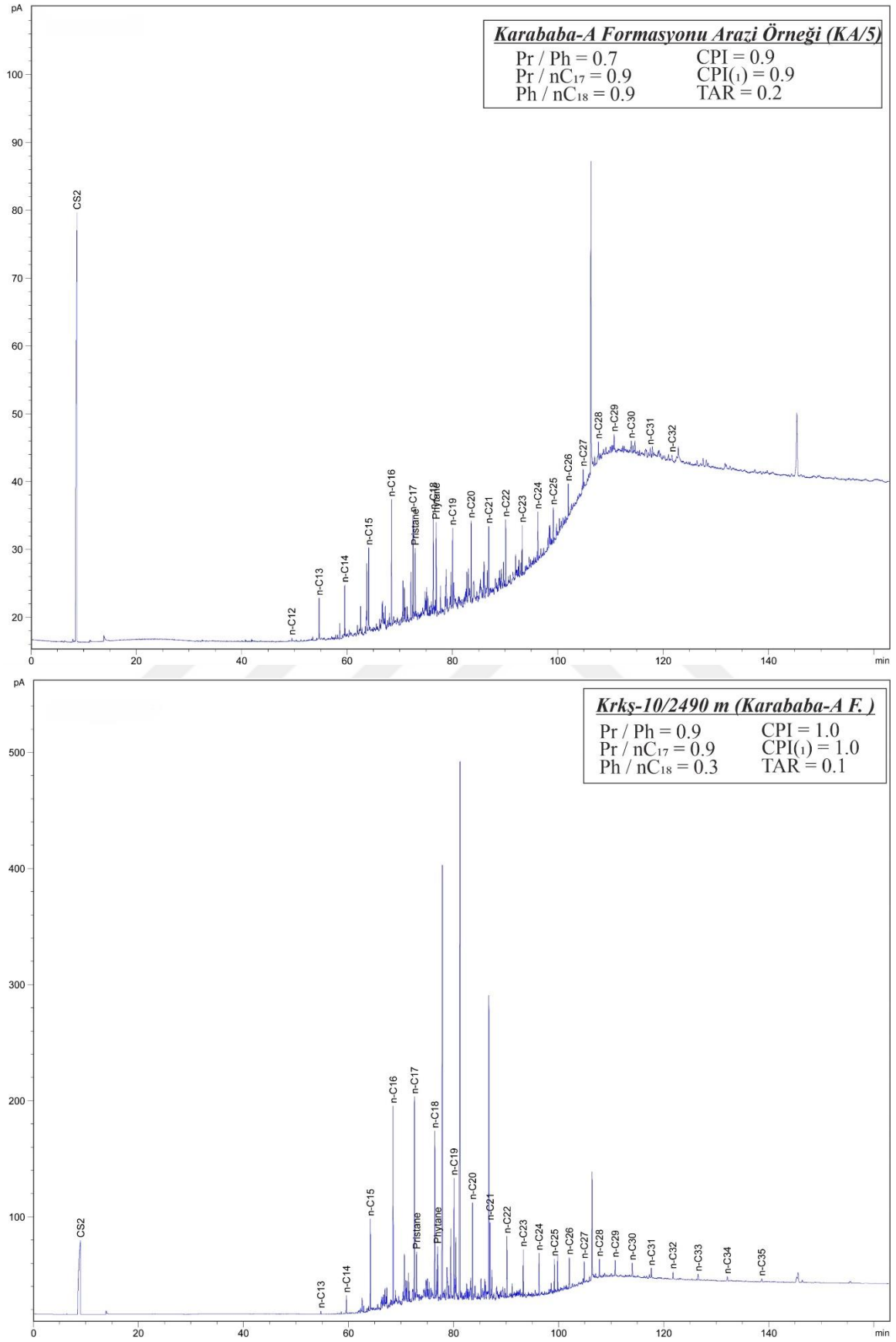
gerçekleştirilmiştir. Karababa Formasyonu örneklerinin gaz kromatografi analiziyle ölçülmüş hidrokarbon bileşiklerinin (*n*-alkan ve izoprenoid) genel dağılımları ve kromatogramlardaki pik dağılım ve boylarına bakılarak hesaplanan oranlar Tablo 18’de ve Gaz kromatogramları Şekil 22’de verilmiştir.

Karababa Formasyonu killi kireçtaşına ait gaz kromatogramında *n*-alkanlar nC_{12} - nC_{32} aralığında kaydedilmiştir ve bu örneklerde maksimum pik veren *n*-alkan C_{16} olarak tespit edilmiştir. Gaz kromatogramlarındaki *n*-alkan dağılımları sola çarpık unimodal bir dağılım göstermektedir (Şekil 23). Örneklerde 0.6-1.1 arasında ve ortalama 0.8 olarak hesaplanan Pr/Ph oranları Karababa Formasyonu killi kireçtaşlarının çökeltme ortamının anoksik, denizel olduğunu ifade etmektedir. Gaz kromatogramlarından, CPI (Bray ve Evans, 1961) ve $CPI_{(1)}$ (Peters ve Moldowan, 1993) olmak üzere 2 farklı CPI değeri sırasıyla 0.9-1.1 (ort. 1.0) ve 0.8-1.0 (ort. 0.9) olarak hesaplanmıştır. Örneklerin TAR (karasal/sucul organik madde oranı) değeri 0.1-0.4 (ort.0.2) olarak hesaplanmıştır ve bu değerler Bourbonniere ve Meyers, (1996)’e göre organik maddenin algal kökenli olduğuna işaret etmektedir. Pr/ nC_{17} -Ph/ nC_{18} kerojen sınıflama diyagramlarında örneklerin Tip I-II algal kerojen alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 24-a,b). Ph/ nC_{18} – Pr/ nC_{17} çökeltim ortamlarının yorumlandığı diyagramda ise (Şekil 24-c) tüm örneklerin karbonat kökenli açık deniz ortamında çöktüğü görülmektedir.

Tablo 18. Karababa Formasyonu örneklerinin örneklerine ait gaz kromatografilerden hesaplanan parametreler.

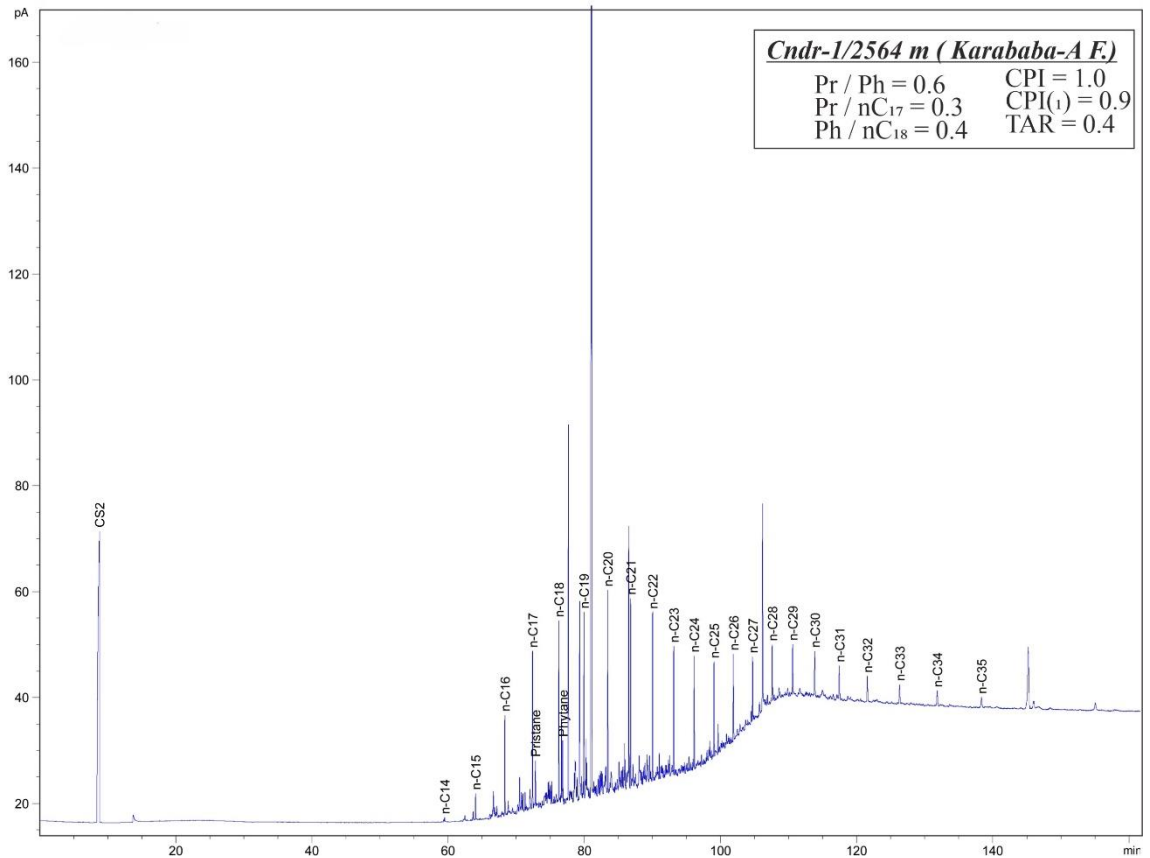
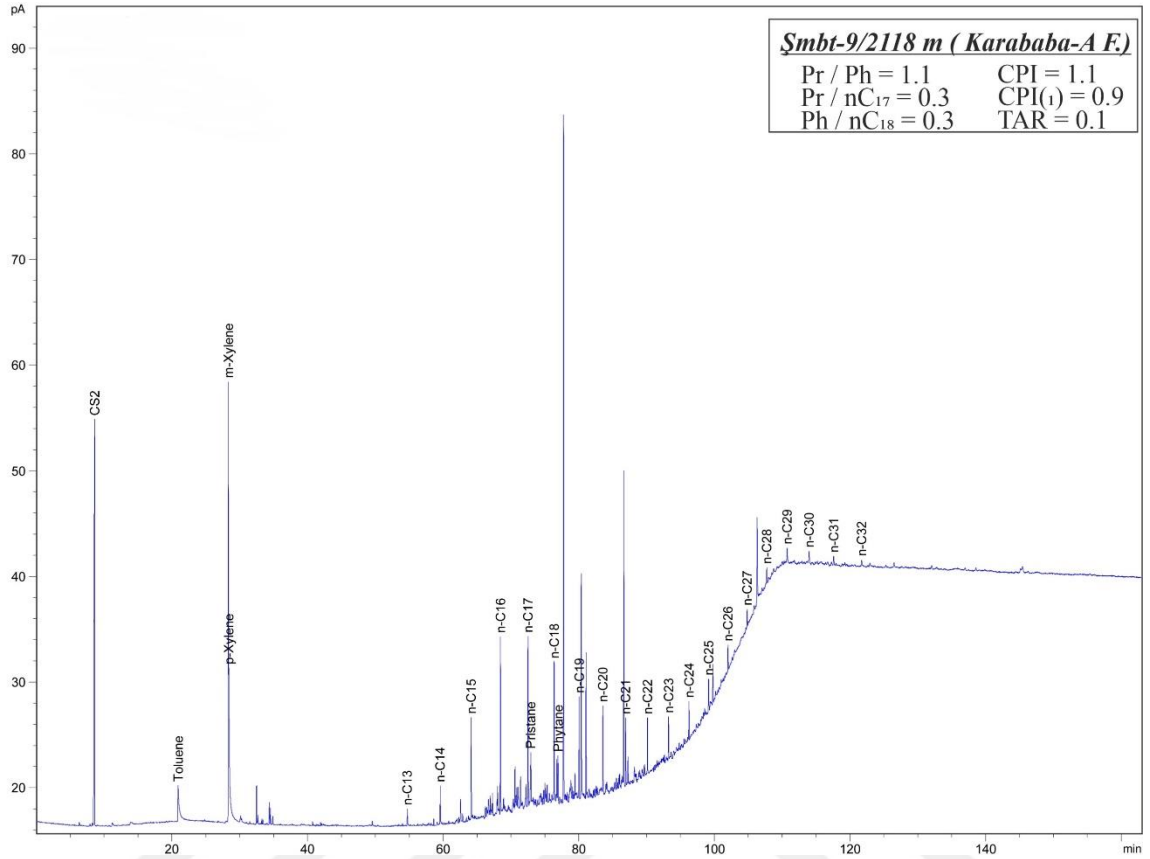
Örnek No	Pr/Ph	Pr/ nC_{17}	Ph/ nC_{18}	CPI	$CPI_{(1)}$	TAR	OEP
KA-5	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8	0.2	0.7
Şmbyt-9/2118	1.1	0.3	0.3	1.1	0.9	0.1	1.2
Cndr-1/2564	0.6	0.3	0.4	1.0	0.9	0.4	0.9
Krkş-10/2490	0.9	0.2	0.3	1.0	1.0	0.1	1.1

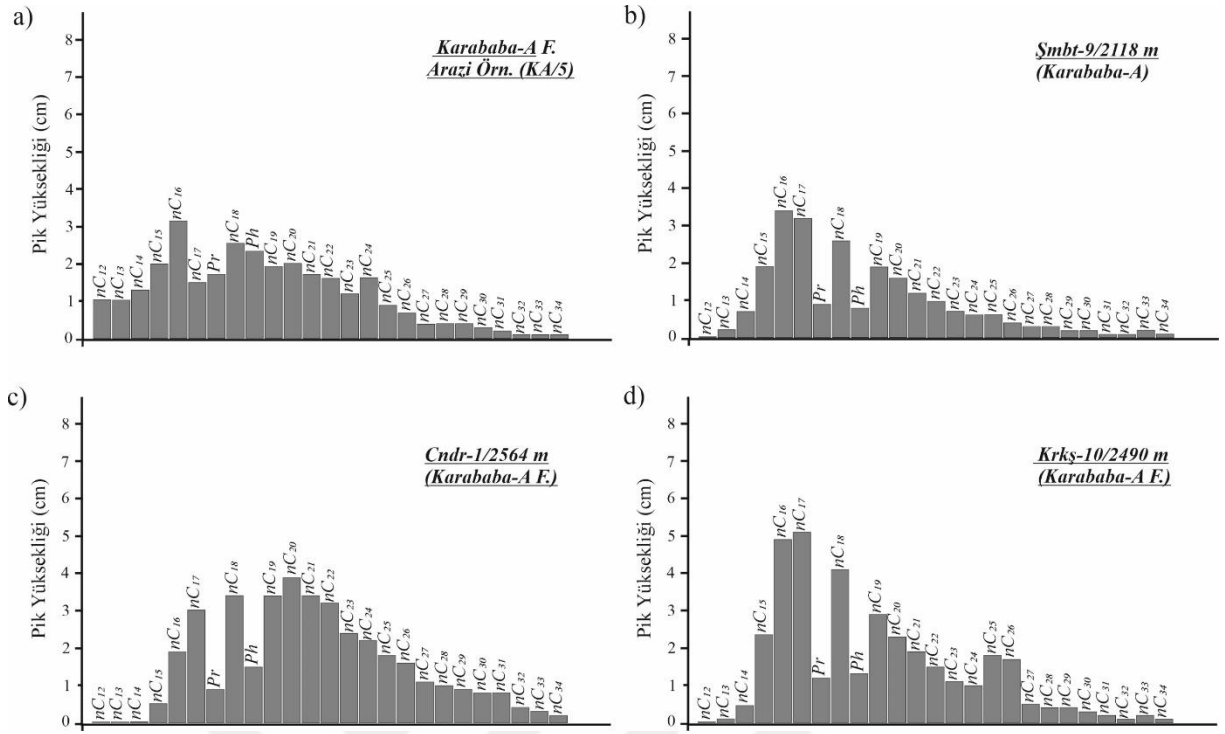
Pr: Pristan. **Ph:** Fitan. **OEP:** Tek-çift baskınlığı $[(C_{23}+6*C_{25}+C_{27}) / (4*C_{24}+4*C_{26})]$.
TAR: Karasal / Denizel organik madde oranı $[(C_{27}+C_{29}+C_{31}) / (C_{15}+C_{17}+C_{19})]$.
CPI: Karbon tercih indeksi $[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+ C_{34})] / 2$ (Bray ve Evans, 1961)
 $CPI_{(1)}$: Karbon tercih indeksi $2x(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}) / (C_{22}+2x(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30})$ (Peters and Moldowan, 1993)



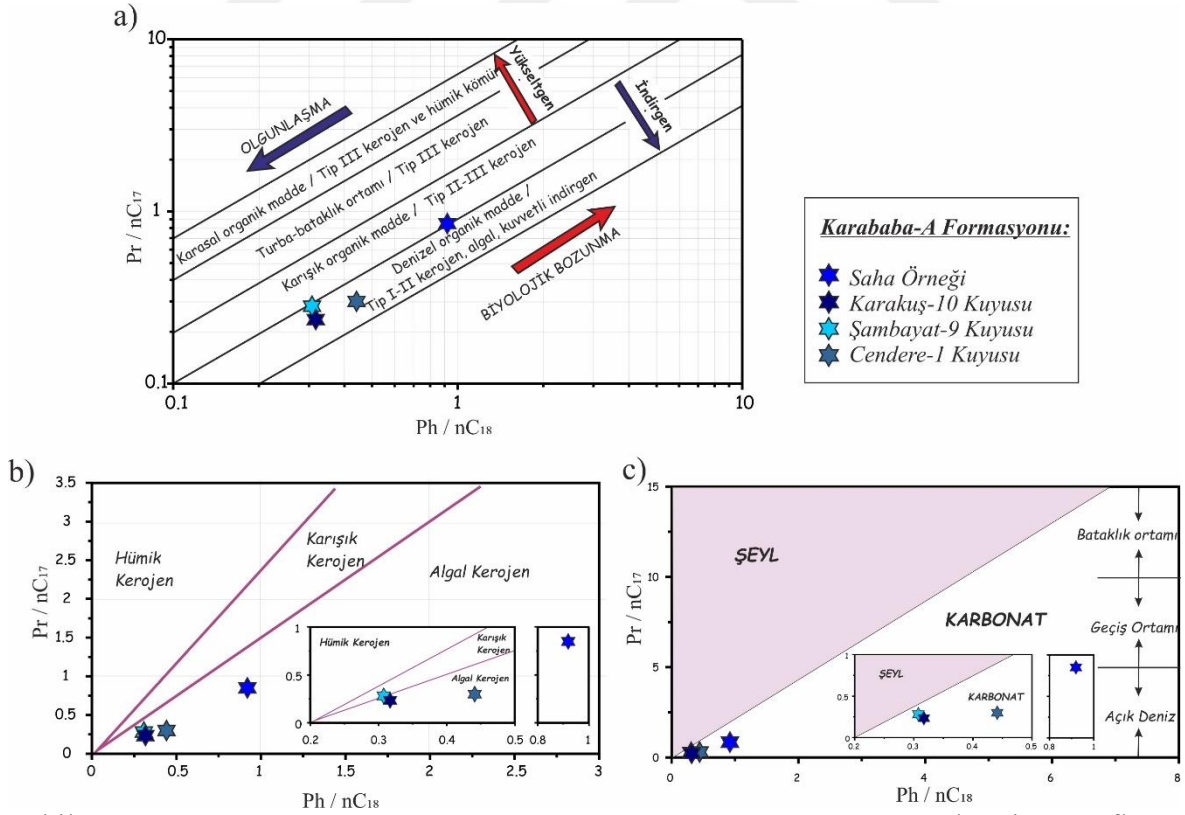
Şekil 22. Karababa Formasyonu örneklerinden elde edilen gaz kromatogramları.

Şekil 22'nin devamı





Şekil 23. Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin gaz Kromatogramından elde edilen n -alkanların yüzde dağılım grafiği



Şekil 24. Karaboğaz Formasyonu örneklerinin; a) Pristan/ nC_{17} -fitan/ nC_{18} kerajen sınıflama diyagramı (Peters vd., 1999'dan düzenlenerek), b) Ph/ nC_{18} -Pr/ nC_{17} kerajen tayini diyagramı (Chaula vd. 1987), c) Ph/ nC_{18} -Pr/ nC_{17} çökelim ortamı diyagramı.

3.3.3. Petrol Örnekleri

Şambayat-9, Cendere-1 ve Karakuş-10 kuyularından birer tane olmak üzere toplam 3 adet ham petrol örneğinin Gaz Kromatografi (GC) analizi gerçekleştirilmiştir. Ham petrol örneklerinin gaz kromatogramlarından ölçülmüş *n*-alkan ve izoprenoid dağılımlarından itibaren hesaplanan oranlar Tablo 19’da, gaz kromatogramları ise Şekil 25’de verilmiştir.

Petrol numunelerinin *n*-alkan dağılımı, düşük numaralı *n*-alkanların (nC_{11} - nC_{20}) hâkim olduğu ve düşük-yüksek numaralı *n*-alkanların sergilediği unimodal bir dağılım ile karakterizedir. Kısa zincirli *n*-alkanlar alg ve mikroorganizmada bulunur (Larter vd. 2005; Peters vd. 2005). *n*-alkanların bu dağılımı petrol örneklerinin biyodegradasyona uğramadığını ve organik maddenin denizel olduğunu göstermektedir.

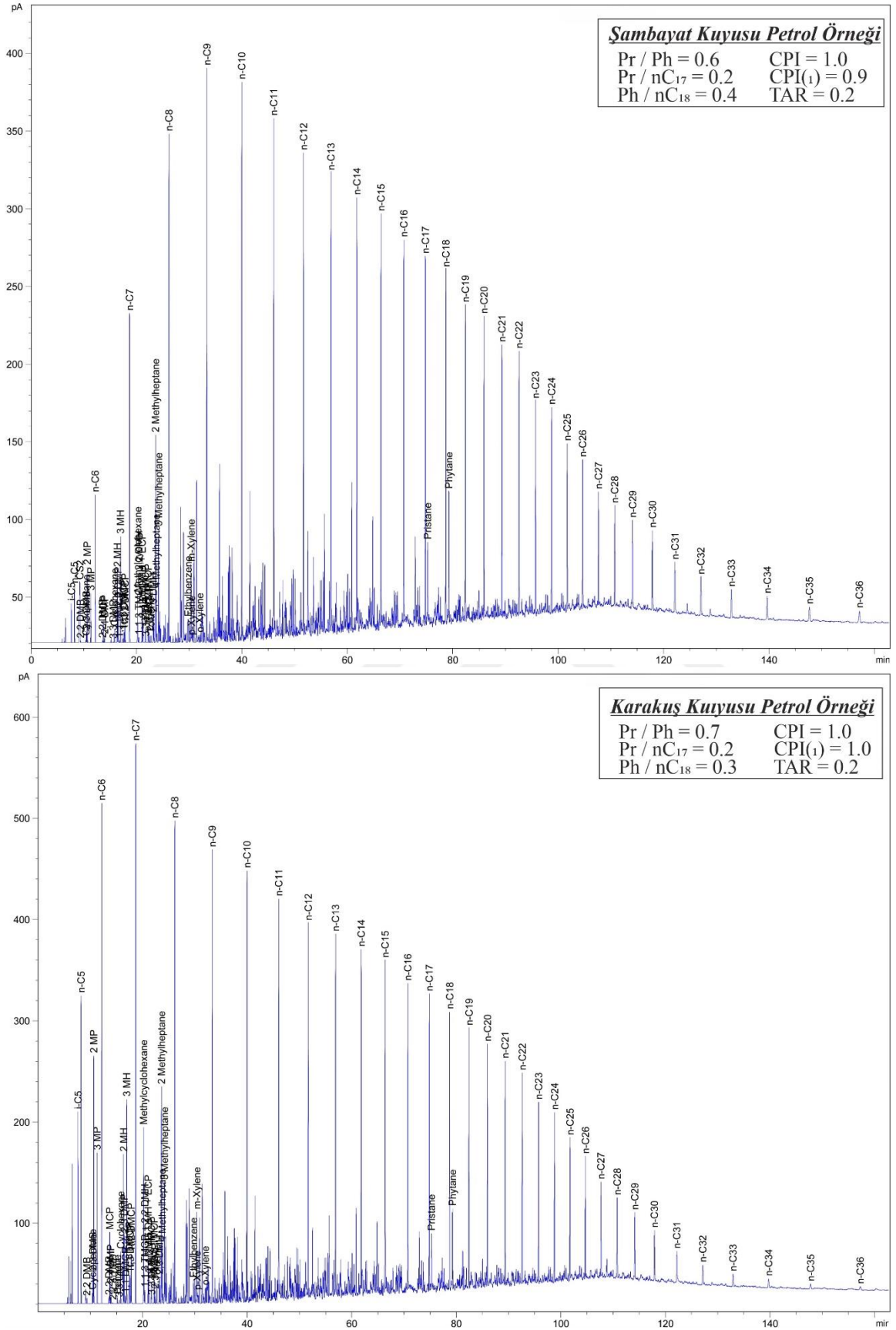
Pristan/Fitan (Pr/Ph) oranı Şambayat-9, Cendere-1 ve Karakuş-10 kuyularına ait petrol örneklerinin sırasıyla 0.6, 0.7 ve 0.7 olarak hesaplanmıştır (Tablo 19). Örneklerdeki Pr/Ph oranının <1 olması çökeltme ortamının denizel ve indirgen bir ortam olduğunu ve petrolün türediği kaynak kayanın karbonat kökenli olduğunu işaret etmektedir. Gaz kromatogramlarından, CPI ve $CPI_{(1)}$ iki farklı CPI değeri üç petrol örneği sırasıyla 1.0 ve 0.9-1.0 olmak üzere iki aralıkta hesaplanmıştır. Karasal ve algal kökenli organik madde girdisini ortaya koyan TAR (karasal/sucul organik madde oranı) değeri örneklerde 0.2-0.3 arasında hesaplanmıştır. İncelenen petrol örneklerindeki düşük TAR oranı denizel girdinin olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 19. Petrol örneklerine ait gaz kromatografilerden hesaplanan parametreler

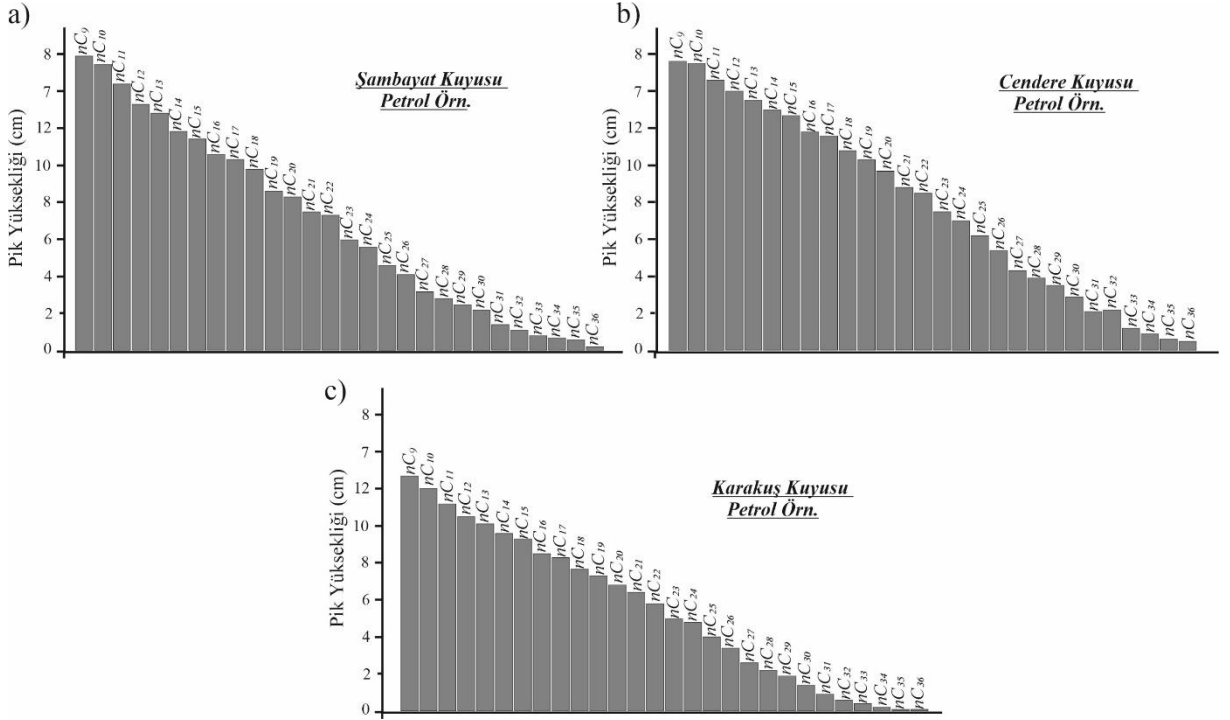
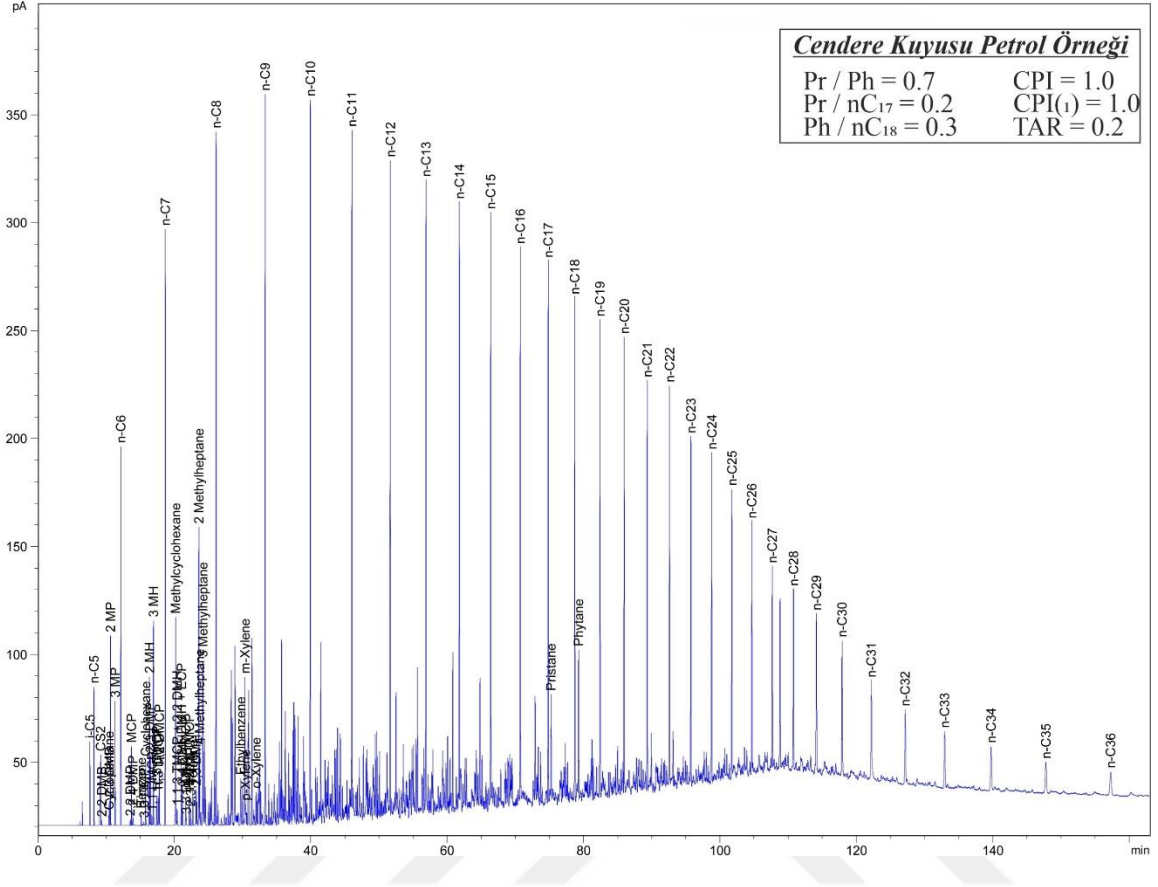
Örnek No	<i>Pr/Ph</i>	<i>Pr/nC₁₇</i>	<i>Ph/nC₁₈</i>	<i>CPI</i>	<i>CPI₍₁₎</i>	<i>TAR</i>	<i>OEP</i>
Şambayat petrol	0.6	0.2	0.4	1.0	0.9	0.2	0.9
Cendere petrol	0.7	0.2	0.3	1.0	1.0	0.3	1.0
Karakuş petrol	0.7	0.2	0.3	1.0	1.0	0.2	1.0

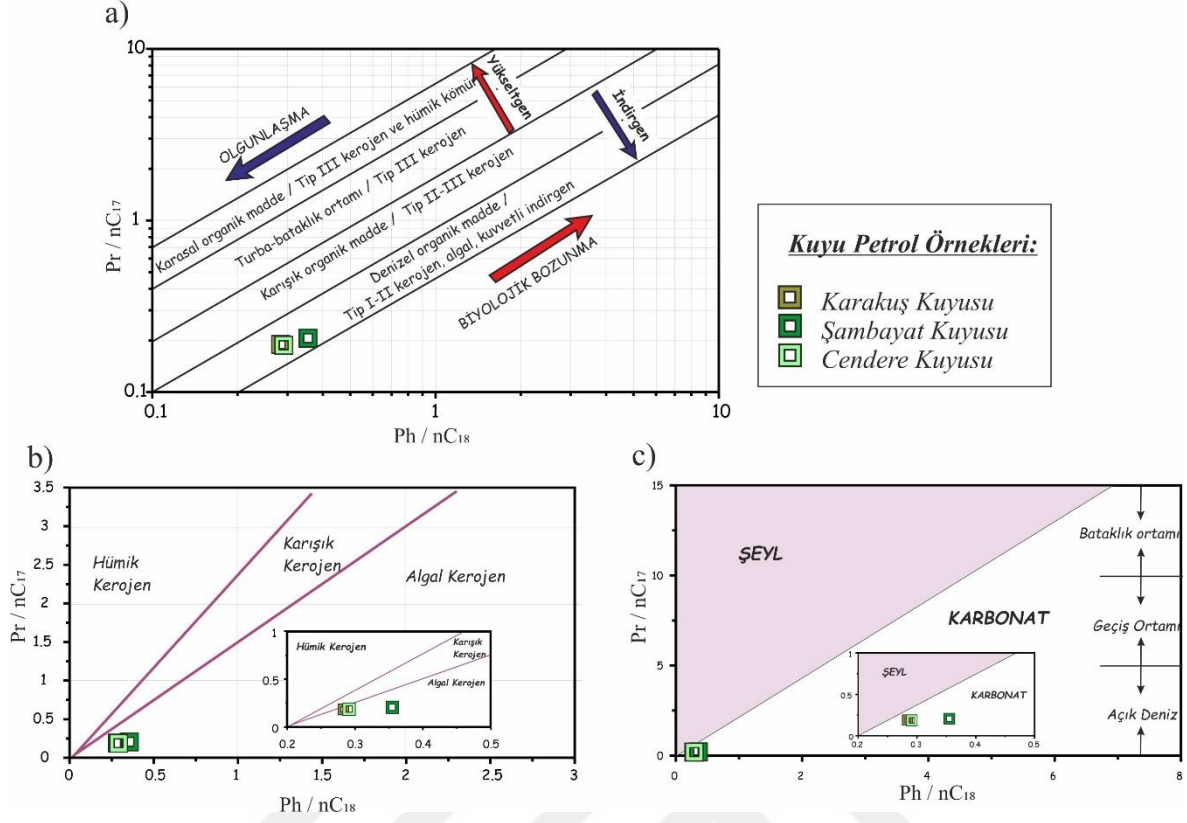
Pr: Pristan. *Ph*: Fitan. *OEP*: Tek-çift baskınlığı $[(C_{23}+6*C_{25}+C_{27}) / (4*C_{24}+4*C_{26})]$.
TAR: Karasal / Denizel organik madde oranı $[(C_{27}+C_{29}+C_{31}) / (C_{15}+C_{17}+C_{19})]$.
CPI: Karbon tercih indeksi $[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33}) / (C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})] / 2$ (Bray ve Evans, 1961)
CPI₍₁₎: Karbon tercih indeksi $2*(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29}) / (C_{22}+2*(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30})$ (Peters ve Moldowan, 1993)

Petrol örneklerine ait, Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} oranlarıyla kerojen tayini diyagramında örneklerin Tip I-II algal kerojen alanında (Şekil 27-a,b) çökeltim ortamı yorumlamasında kullanılan Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} diyagramında (Şekil 27-c) ise karbonat kökenli açık denizel ortamda çökeldiği görülmektedir.



Şekil 25'in devamı

Şekil 26. Petrol örneklerinin gaz kromatogramından elde edilen n -alkanların yüzde dağılım grafiği.



Şekil 27. Petrol örneklerinin; a) Pristan/ nC_{17} -fitan/ nC_{18} kerajen sınıflama diyagramı (Peters vd., 1999'dan düzenlenerek), b) Ph/ nC_{18} – Pr/ nC_{17} kerajen tayini diyagramı (Chaula vd. 1987), c) Ph/ nC_{18} – Pr/ nC_{17} çökelim ortamı diyagramı.

3.4. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre Analizi

3.4.1. Karaboğaz Formasyonu

3.4.1.1. Organik Fasiyes ve Çökelme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerine ait kromatogramlarında kaydedilen pikler üzerinden hesaplanan çeşitli parametre ve oranlar Tablo 20'de, terpan ve steran kromatogramları ise Şekil 28'de verilmiştir.

m/z 191 kütle kromatogramlarında trisiklik terpanlar pentasiklik terpanlara oranla daha düşük konsantrasyonlarda kaydedilmiştir. Pentasiklik terpanların trisiklik terpanlar üzerinde baskınlığı, düşük trisiklik terpan konsantrasyonu, trisiklik terpan alanında C_{23} trisiklik terpanın baskın pik olması, C_{19} ve C_{20} trisiklik terpanların C_{23} trisiklik terpana göre çok düşük bollukta kaydedilmiş olması, düşük molekül ağırlıklı trisiklik terpanlar (C_{19} - C_{22})

ile düşük C_{28} ve C_{29} trisiklik terpan konsantrasyonları, yüksek T_m/T_s oranı, moretanın oldukça düşük bollukta kaydedilmesi ve gamaseran molekülünün varlığı örneklere ait terpan fragmentogramlarında gözlenen önemli özelliklerdir.

Tablo 20. Karaboğaz Formasyonu örneklerinin GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.

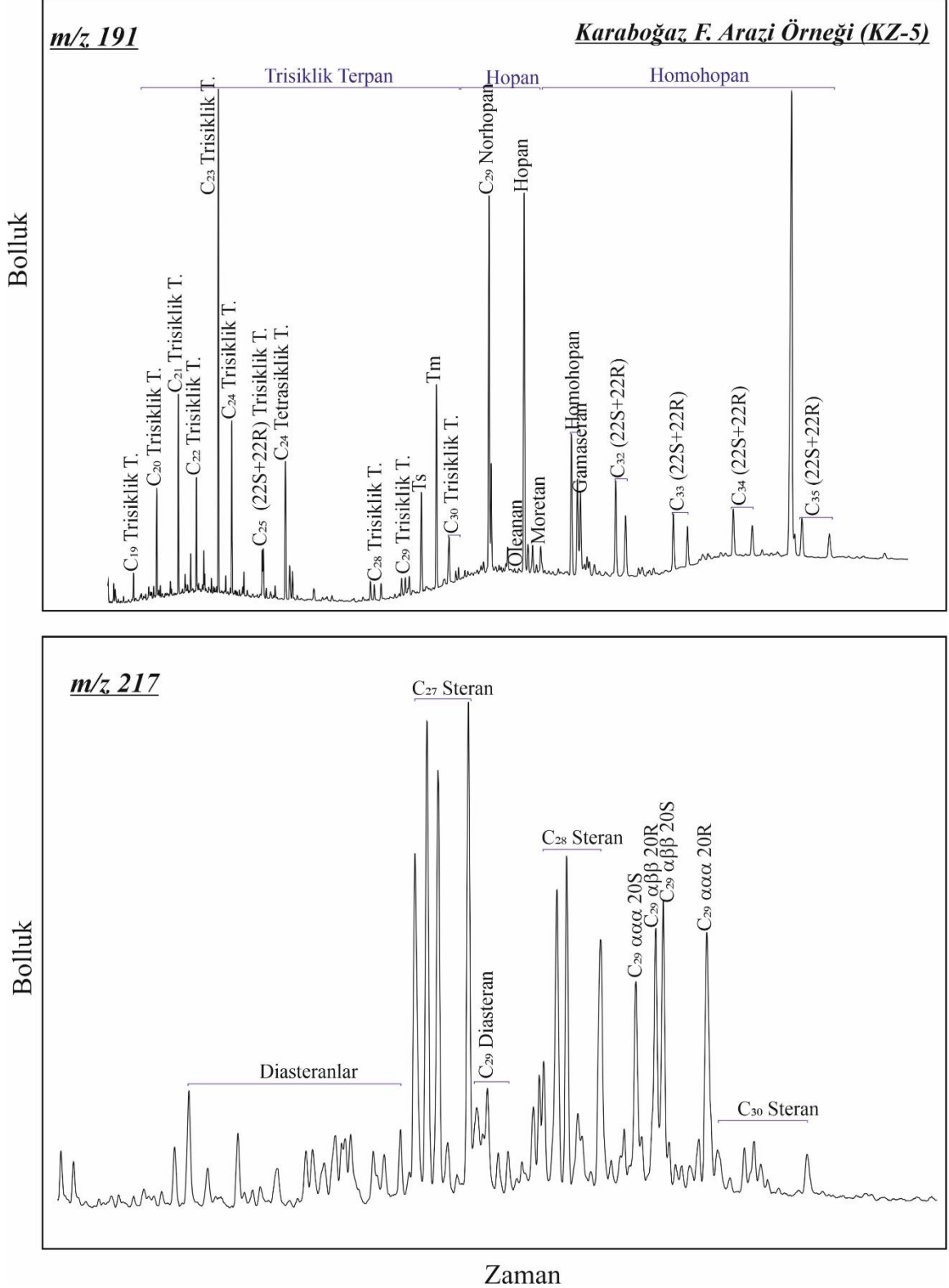
ÖRNEKLER	KZ-5	Şmbt-9/ 2038 m	Cndr-1/ 2464 m	Krks-10/ 2392 m	Çlg-1/ 1290 m	Çlg-1/ 1308 m	Çlg-1/ 1328 m	Çlg-1/ 1348 m
Formasyon	Karaboğaz	Karaboğaz	Karaboğaz	Karaboğaz	Karaboğaz	Karaboğaz	Karaboğaz	Karaboğaz
TERPAN								
$C_{19}/C_{23} tt$	0.06	0.02	0.04	0.04	0.04	0.02	0.05	0.02
$C_{20}/C_{23} tt$	0.21	0.11	0.16	0.19	0.16	0.11	0.16	0.16
$C_{19+20}/C_{23} tt$	0.27	0.14	0.19	0.23	0.19	0.13	0.20	0.13
$C_{19+20}/C_{23} + C_{24} tt$	0.20	0.11	0.14	0.16	0.16	0.11	0.17	0.10
C_{22}/C_{21}	0.56	1.00	0.59	0.53	1.08	1.20	1.03	1.09
$C_{24} tt / C_{23} tt$	0.35	0.24	0.42	0.44	0.19	0.18	0.19	0.25
$C_{25} tt / C_{26} tt$	1.07	1.23	1.05	1.15	1.18	1.44	1.30	1.21
$C_{24} tet / C_{23} tet + C_{24} tet$	0.21	0.15	0.22	0.21	0.11	0.13	0.14	0.16
$C_{25} tet / C_{24} tet$	0.44	0.73	0.74	0.85	0.81	0.76	0.59	0.65
$C_{24} tet / C_{26} tet$	2.43	1.69	1.41	1.35	1.45	1.89	2.20	1.86
$T_s / T_s + T_m$	0.32	0.25	0.49	0.42	0.16	0.15	0.24	0.28
$C_{31} R HH. / C_{30} H.$	0.21	0.14	0.21	0.26	0.20	0.29	0.23	0.24
$C_{30}^* / C_{29} T_s$	0.04	0.13	0.12	0.12	0.14	0.11	0.00	0.07
$C_{29} NH. / C_{30} H.$	0.96	1.11	1.31	1.07	1.55	1.38	1.68	1.09
<i>Oleanan Ind.</i>	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
<i>Moretan/H. O.</i>	0.06	0.05	0.10	0.07	0.05	0.06	0.07	0.11
<i>Gamm. Ind.</i>	0.14	0.12	0.08	0.05	0.15	0.21	0.09	0.10
$C_{32} (22S+22R)$	0.61	0.59	0.61	0.58	0.59	0.60	0.62	0.54
$C_{35}/C_{34} HH. O.$	0.83	1.15	1.00	1.05	1.45	1.21	1.27	1.17
C_{35}/C_{31-35}	0.09	0.13	0.12	0.12	0.12	0.11	0.11	0.13
$C_{24} tet / C_{30} H.$	0.36	0.24	0.65	0.33	0.21	0.18	0.31	0.23
STERAN								
<i>Diast/steran</i>	0.22	0.13	0.38	0.23	0.05	0.05	0.06	0.12
% C_{27}	46	41	39	37	42	44	42	43
% C_{28}	30	33	30	30	34	32	34	27
% C_{29}	24	26	31	33	24	24	24	30
<i>Norstren</i>	40	37	33	34	38	37	37	45
<i>İsosteran</i>	48	53	52	55	54	54	55	45
<i>Diasteran</i>	12	10	15	10	8	9	9	10
<i>Steran / Hopan</i>	2.90	3.46	5.19	3.32	3.22	2.51	3.27	2.35
$20S/20S+20R$ (C_{29})	0.41	0.48	0.53	0.51	0.49	0.52	0.48	0.40
$\beta\beta/(\beta\beta+aa)$ (C_{29})	0.53	0.58	0.57	0.56	0.59	0.60	0.61	0.48

Düşük değerlerde hesaplanan C_{19}/C_{23} trisiklik terpan (0.02-0.05), C_{20}/C_{23} trisiklik terpan (0.11-0.21), $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ trisiklik terpan (0.13-0.27) ve $(C_{19}+C_{20})/(C_{23}+C_{24})$ trisiklik terpan (0.1-0.2) değerleri denizel organik maddenin varlığını (Tao vd., 2015; Zhang ve Huang, 2005; Zumberge, 1987), C_{23} trisiklik terpanın, trisiklik alanda ana pik olması da karbonat kaynak kayayı ifade etmektedir (Peters ve Moldovan., 1993; Palacas vd., 1984), ve Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin litolojisi ile uyumludur. C_{25}/C_{26} trisiklik terpan oranının 1'den büyük değerde hesaplanması (1.05-1.44) denizel ortamı yansıtmaktadır (Burwood vd., 1992; Hanson, 1999; Hanson vd., 2000). Trisiklik terpan alanında, C_{24} tetrasiklik terpanını baskın pik olması ve C_{24} tetrasiklik/ C_{26} trisiklik oranının 1'den büyük değerde hesaplanması kaynak kaya litolojisinin karbonat olduğu sonucunu desteklemektedir (Palacas vd., 1984; Connan vd., 1986; Connan ve Dessort, 1987; Mann vd., 1987; Clark ve Philp, 1989).

Pentasiklik terpan dağılımları içerisinde en fazla konsantrasyonlarda gözlenen bileşen Hopan (C_{30} 17 α (H)-21 β (H)) olup, bunu Norhopan (C_{29} 17 α (H)-21 β (H)-30) takip etmektedir. 17 α (H)-trisorhopan (Tm) ise her zaman yanyana gözlendiği 18 α (H)-trisorhopan'a oranla daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. $C_{29}Ts$ ve C_{30}^* çok düşük konsantrasyonlarda kaydedilmiştir. Karasal organik madde girdisi yorumlamalarında (Hunt 1995) ve aynı zamanda bir yaş belirteci olarak kullanılan (Waples ve Machihara 1991; Peters ve Moldovan 1993; Hunt 1995) Oleanan indeks değeri çok düşük değerlerde kaydedilmiştir. Denizel ve gölsel çökeltim ortamındaki suyun tuzluluğu ve tuz oranındaki farklılaşmaya işaret eden Gammaceran İndeks değerleri (Hunt, 1995) ise düşük değerlerde (0.05-0.21) hesaplanmıştır. Homohopan serisindeki dağılımlarda C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} ve C_{35} homohopanların varlığı gözlenmektedir. Homohopan bollukları birbirlerine çok yakın oranlarda olup, baskın homohopanın C_{31} olduğu ve C_{34} 'e kadar azalıp, C_{35} 'de tekrar bolluğun arttığı bir dağılım söz konusudur (Şekil 29). C_{35}/C_{31-35} homohopan indeks değeri 0.09-0.13, C_{35}/C_{34} homohopan değeri ise 0.83-1.45 olarak hesaplanmıştır ve bu değerler tuzlu bir ortamı ve karbonat litolojisini işaret etmektedir. C_{35} hopan varlığı ve $C_{35}/C_{31-C_{35}}$ homohopan indeks değeri (<1), kaynak kaya için yüksek indirgeyici, anoksik çökeltme ortamını ve kaynak kayanın litolojisinin karbonat olduğu sonucunu desteklemektedir (Peters vd.,2005).

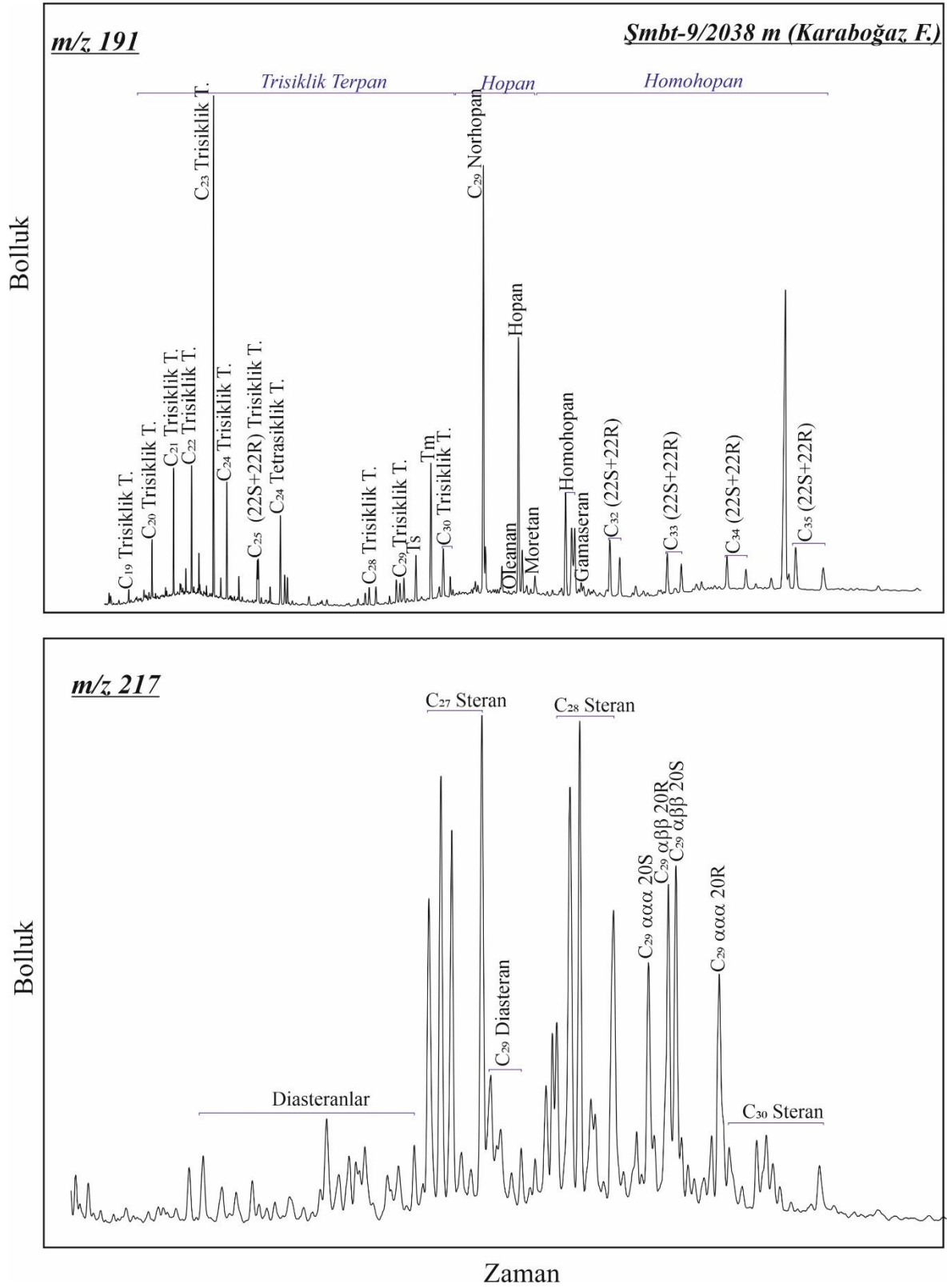
m/z 217 kütle kromatogramında C_{27} , C_{28} ve C_{29} steran bollukları sırasıyla % 37-46, % 27-34 ve % 24-33 olarak hesaplanmıştır ve genel olarak $C_{27} > C_{28} > C_{29}$ şeklinde bir dağılım söz konusudur. Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin m/z 217 kütle kromatogramlarında, C_{27} steranların baskın ve C_{29} steranların en düşük konsantrasyona sahip

olması, Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşlarının baskın olarak denizel organik madde içerdiğini göstermektedir (Şekil 30).

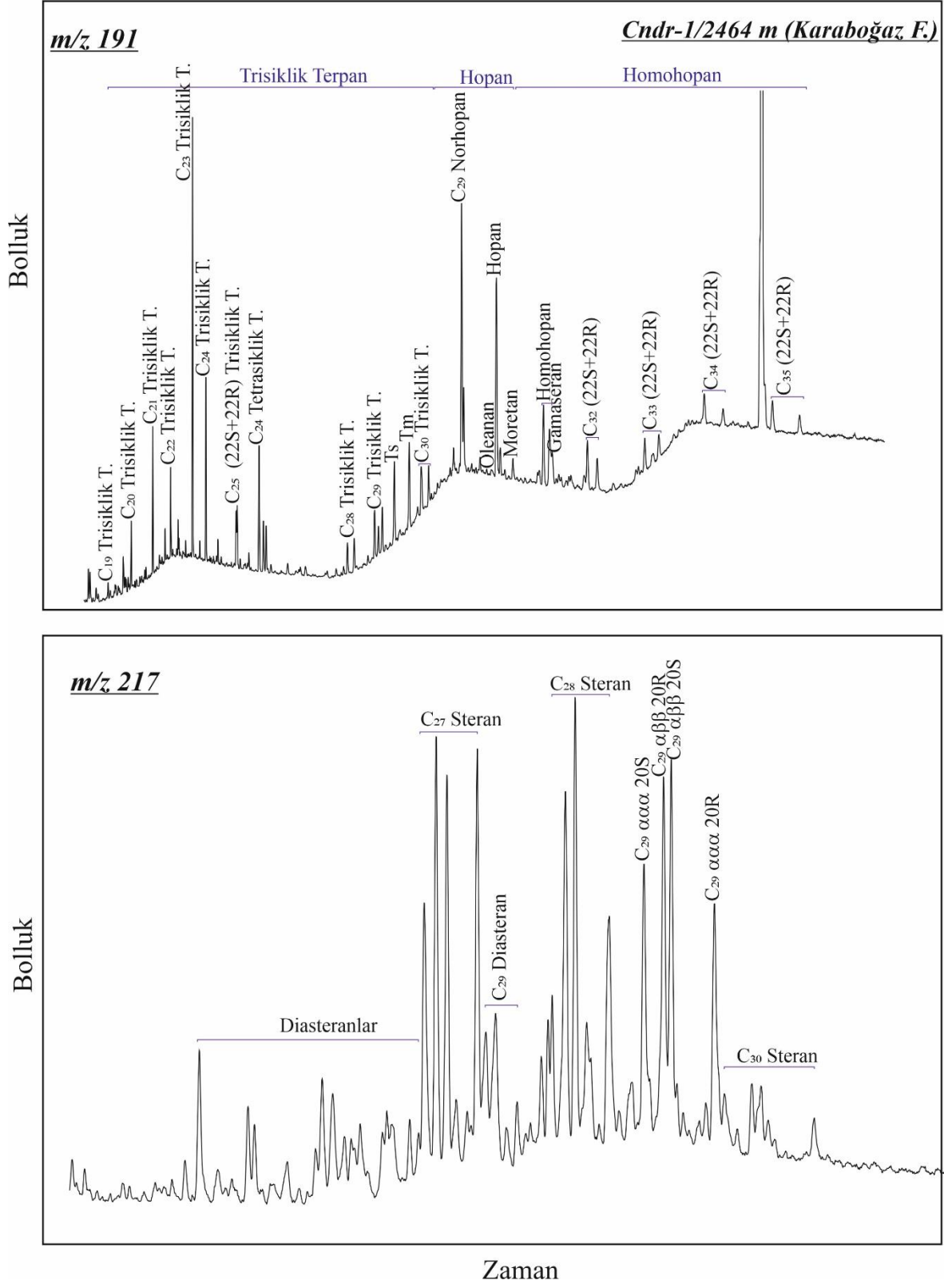


Şekil 28. Karaboğaz Formasyonu örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramları.

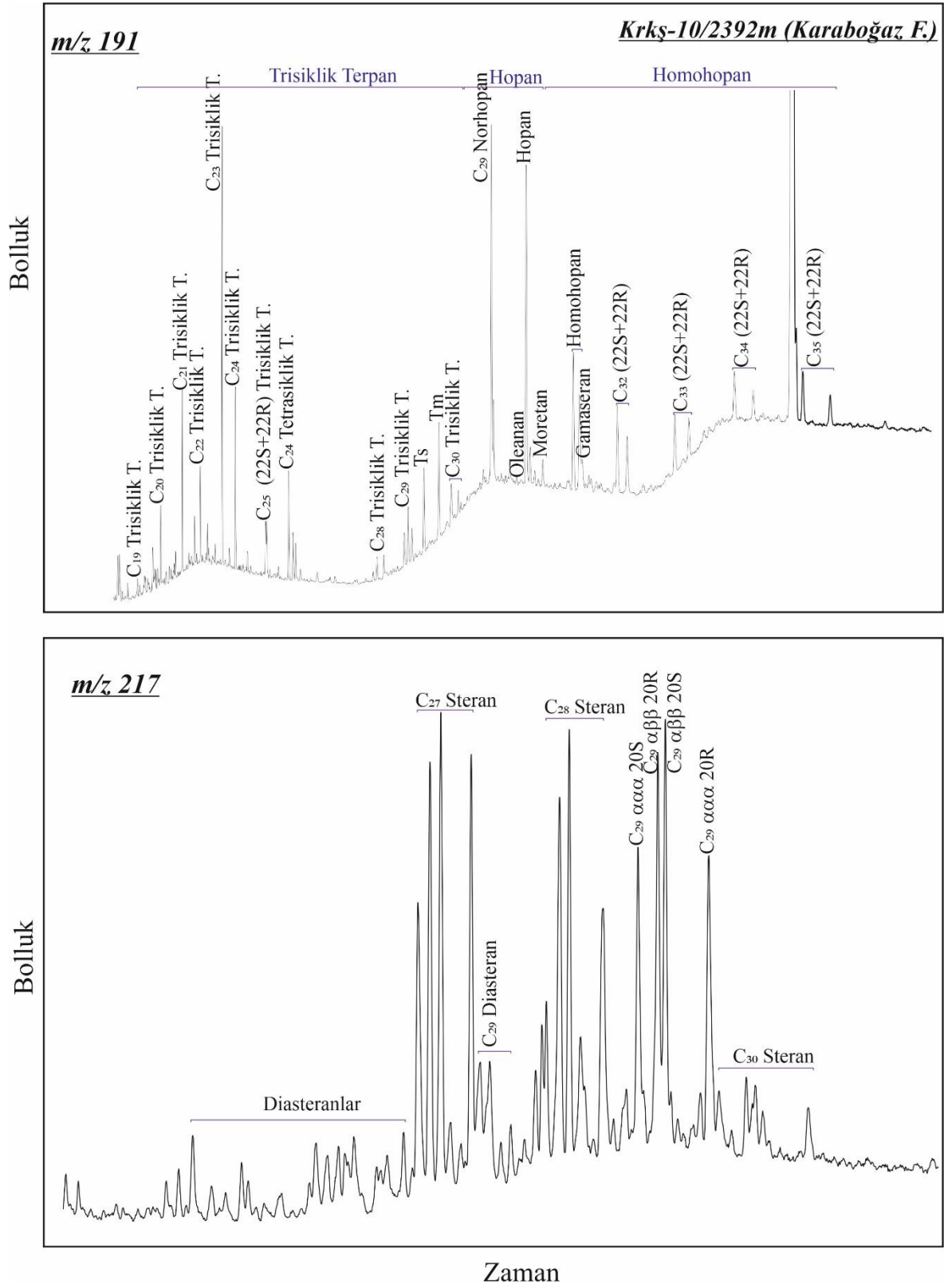
Şekil 28'in devamı



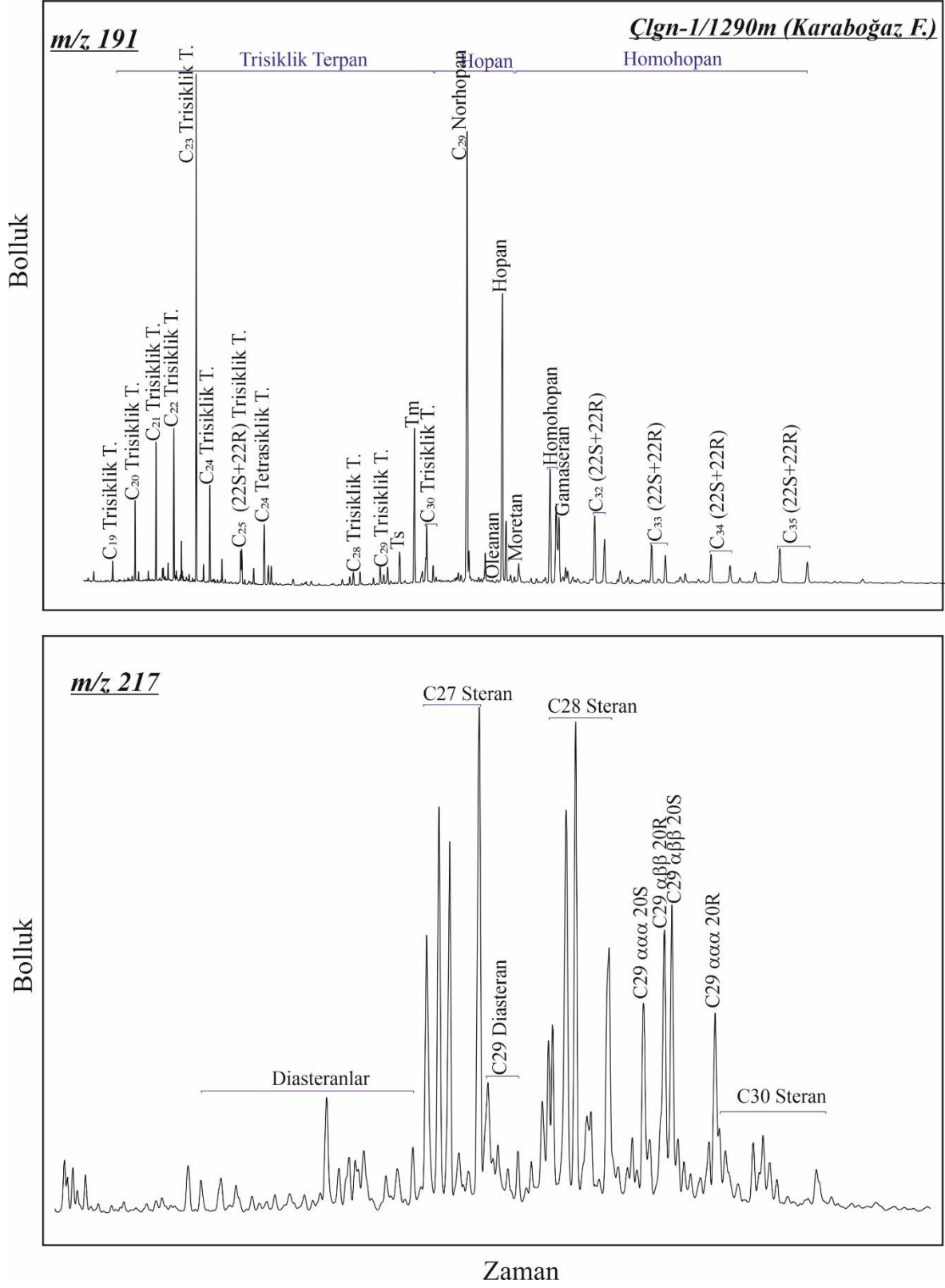
Şekil 28'in devamı



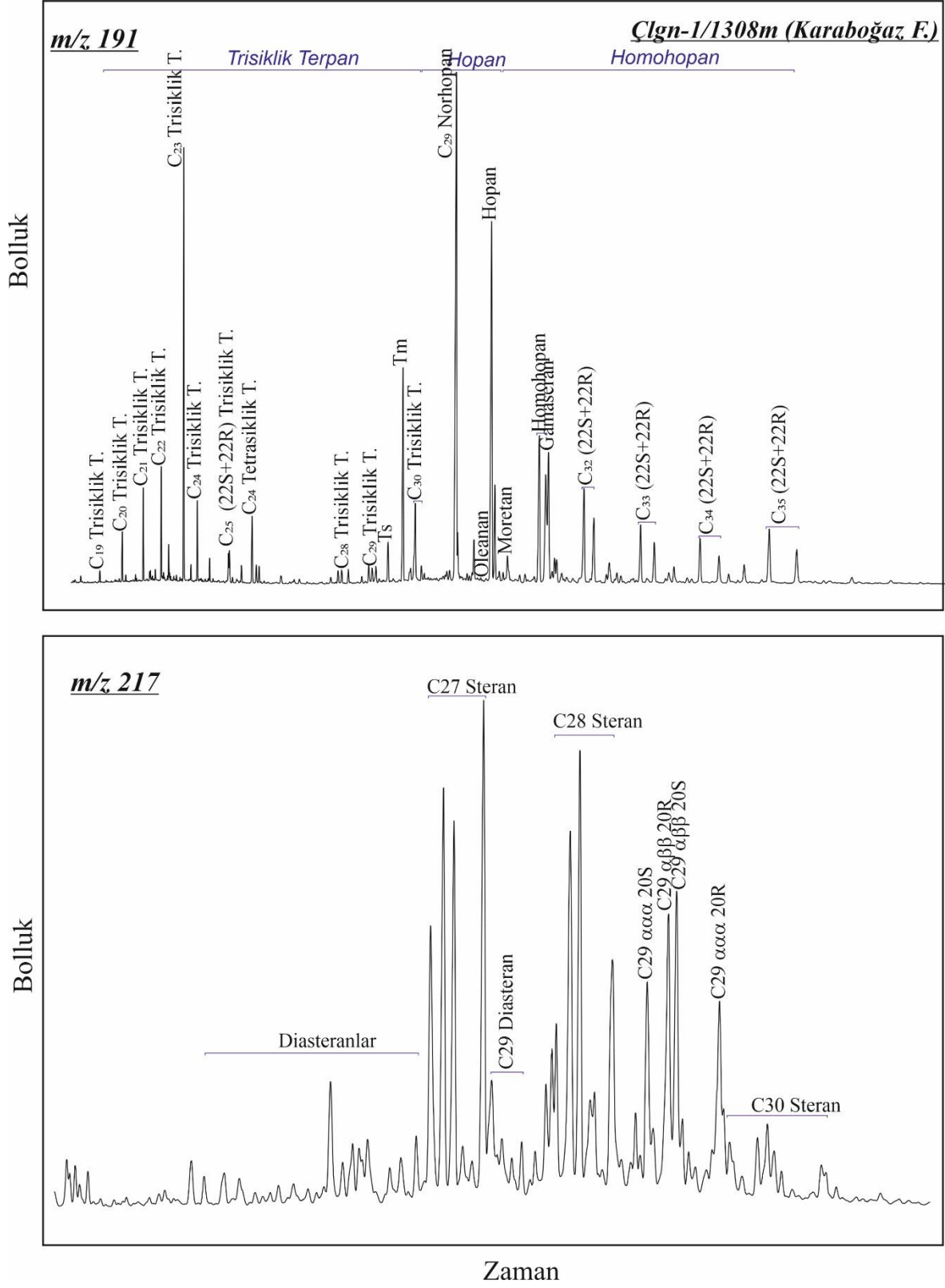
Şekil 28'in devamı



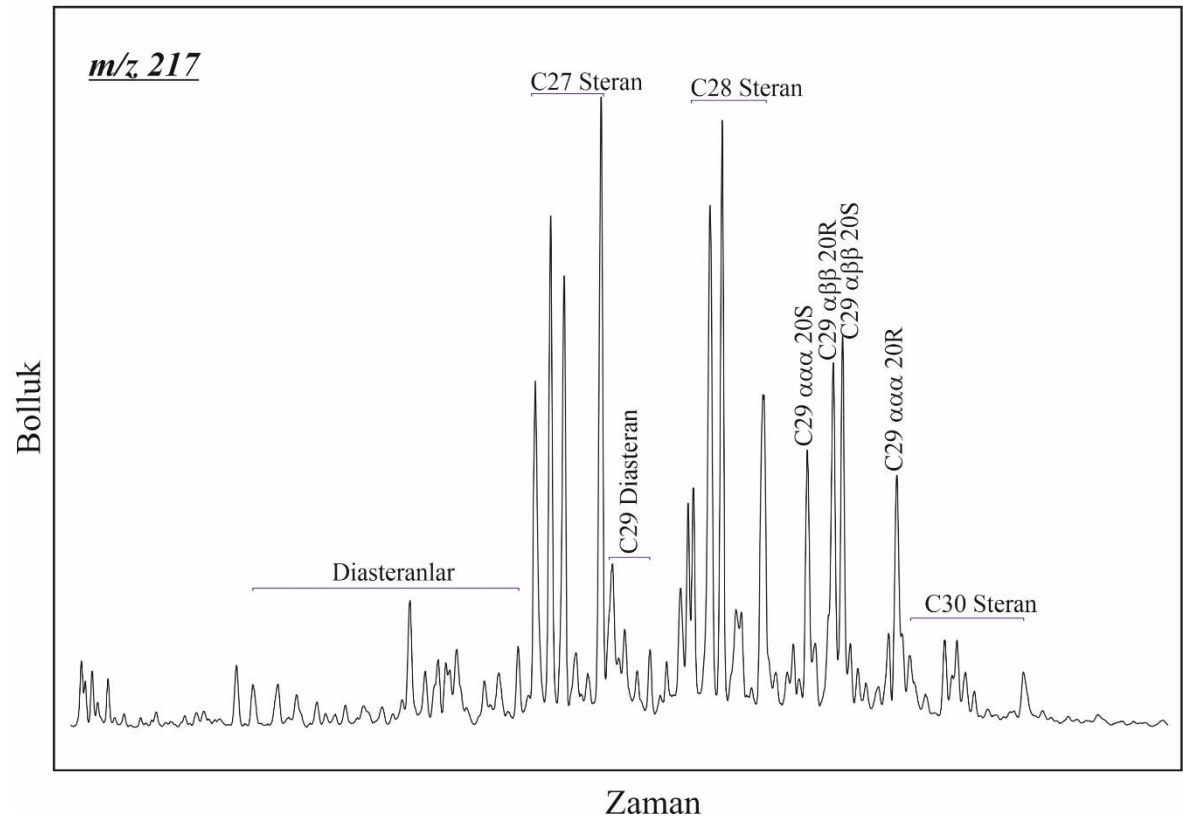
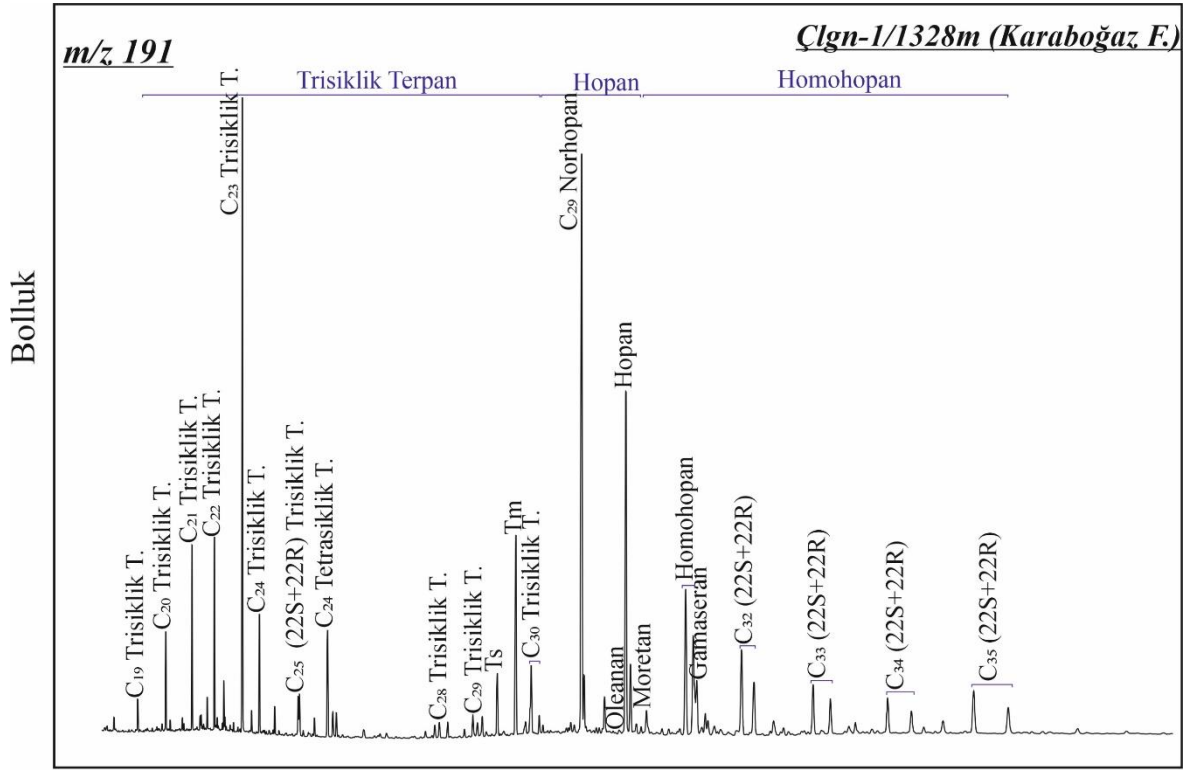
Şekil 28'in devamı



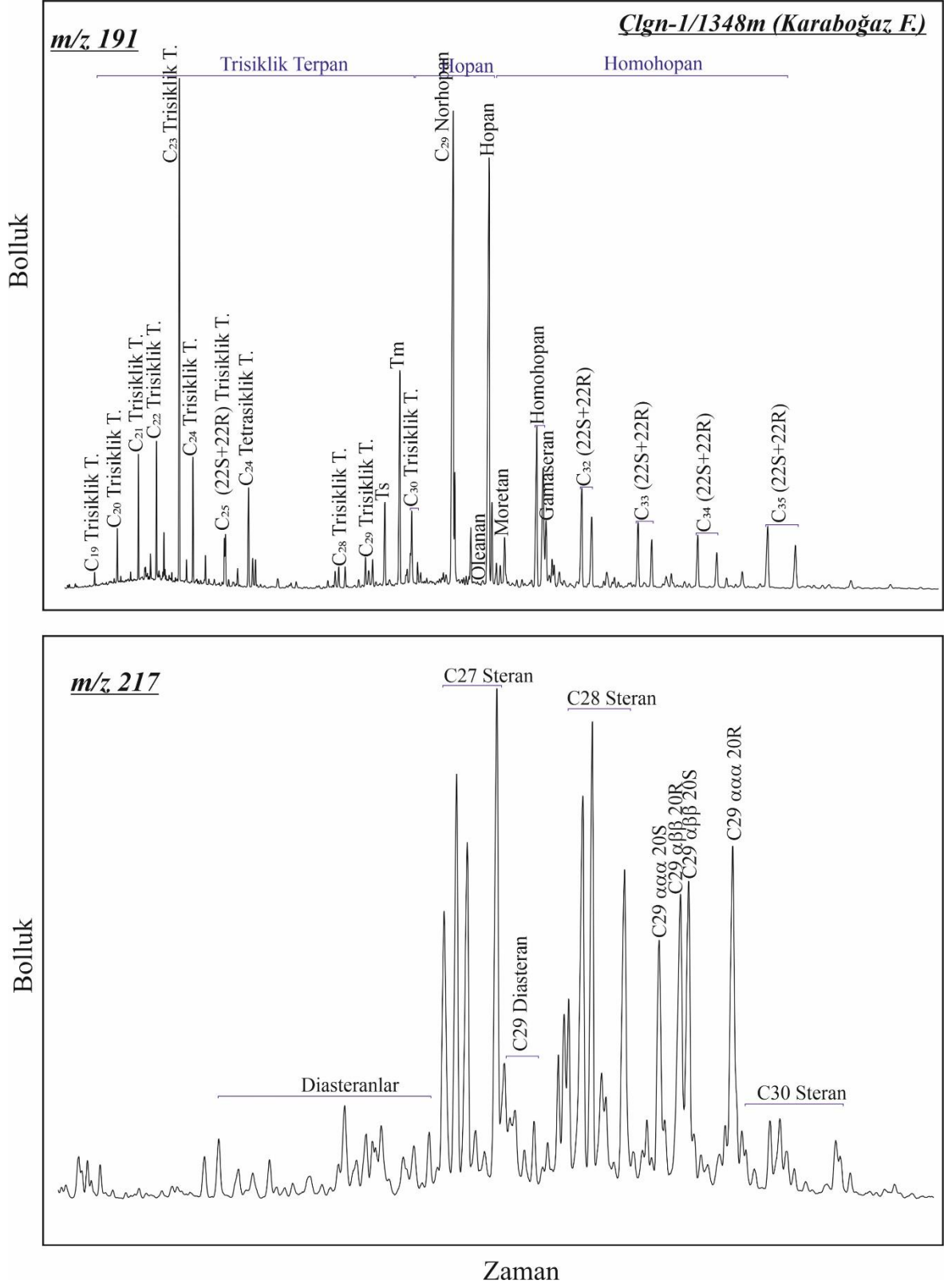
Şekil 28'in devamı

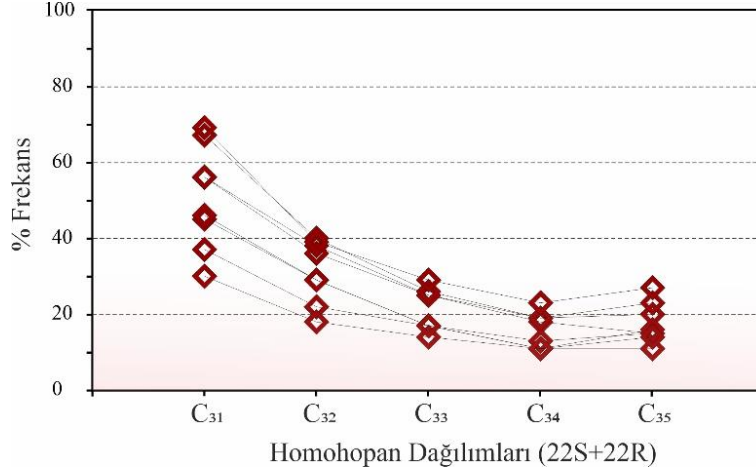


Şekil 28'in devamı



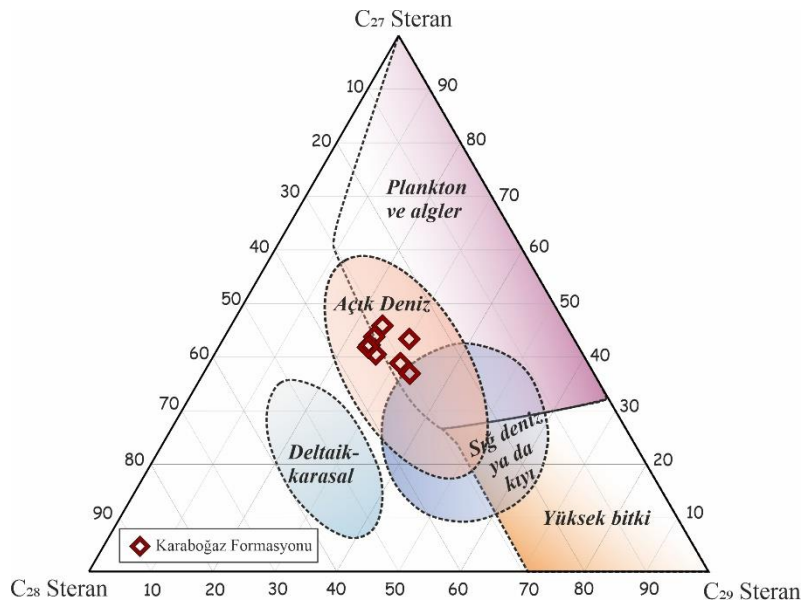
Şekil 28'in devamı





Şekil 29. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C₃₁-C₃₅ homohopan dağılımı.

Farklı paleoortamları ayırt etmek için yaygın olarak kullanılan C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran diyagramında, incelenen Karaboğaz örnekleri açık deniz alanında yer almaktadır (Şekil 30). m/z 217 kütle kromatogramında kaydedilen normal, iso ve diasteran bollukları sırasıyla 33-45, 45-55 ve 8-15 olarak hesaplanmıştır (Tablo 20). Diasteranlar çok düşük bollukta kaydedilmiş olup, iso-steranlar en baskın steranlardır. Gözlenen düşük diasteran oranları, Karaboğaz Formasyonu örneklerinin karbonat litolojisi ile ilişkilidir. Yaygın olarak karbonat ve kırıntılı kaynak kayaları ayırmak için kullanılan Diasteran/steran oranı (Mello vd., 1988), ise 0.05-0.38 aralığında hesaplanmıştır ve bu düşük değerler de karbonat kaynak kayayı işaret etmektedir (Tablo 20).



Şekil 30. Karaboğaz Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C₂₇-C₂₈-C₂₉ steran üçgen diyagramı (Huang ve Meinschein, 1979).

3.4.1.2. Olgunluk Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Isısal olgunluğun belirlenmesinde kullanılan C_{30} moretan/ C_{30} hopan ($C_{30}M/C_{30}H$) oranı olgunlaşmanın artmasıyla birlikte azalır. Olgunlaşmamış kaynak kayalarda bu oran 0.8, olgun kaynak kayalarda ve petrolde ise 0.15'den daha düşük değerlere (min. 0.05) ulaşır (Mackenzie vd., 1980; Seifert ve Moldowan, 1980). İncelenen saha örneğinde C_{30} Moretan/ C_{30} Hopan oranı 0.05-0.11 olarak hesaplanmış olup, bu çok düşük değerler olgun karakteri işaret etmektedirler.

$22S/(22S+22R)$ (C_{32}) homohopan oranı 0.54-0.62 aralığında hesaplanmıştır. Isısal olgunluk artışıyla birlikte artış gösteren C_{32} $17\alpha(H)-21\beta(H)$ - Bishomohopan (22S) denge değerine ulaşmış ve erken olgun evreye işaret etmektedir. Olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan $20S/(20S+20R)$ (C_{29}) ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C_{29}) steran oranları (Seifert ve Moldowan, 1981) sırasıyla 0.40-0.53 ve 0.48-0.61 aralığında hesaplanmıştır. $20S/(20R+20S)$ steran oranları izomerizasyonun dengede ya da dengeye yakın olduğunu ve Karaboğaz Formasyonuna ait örneklerin olgun (petrol penceresi) olduğunu, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C_{29}) steran oranı değerleri de Karaboğaz Formasyonu örneklerinin olgun karakterde olduğunu desteklemektedir.

Karaboğaz Formasyonu örneklerinin $Ts/(Ts+Tm)$ oranı 0.15-0.49 değer aralığında, Ts/Tm oranı ise 0.18-0.95 değer aralığında hesaplanmıştır. Olgunlukla birlikte artan $Ts/(Ts+Tm)$ oranı (Seifert ve Moldowan 1978), aynı zamanda litolojiden de etkilenmekte ve özellikle kilce zengin kayalarda Ts içeriği Tm 'ye göre daha yüksek, karbonatlı kayalarda ise daha düşük konsantrasyonlarda kaydedilmektedir (McKirdy vd., 1983; McKirdy vd., 1984; Rullkotter vd., 1985; Price vd., 1987; Peters vd., 2005). Karaboğaz Formasyonu örneklerine ait düşük $Ts/(Ts+Tm)$ değerleri Ts ve Tm bolluğunu kontrol eden ana faktörün olgunluktan ziyade litoloji olduğunu ortaya koymaktadır.

3.4.2. Karababa Formasyonu

3.4.2.1. Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Karababa Formasyonu saha örneğine (KA-5) ve kuyu kırıntı örneklerine ait kromatogramlarındaki pikler üzerinden hesaplanan çeşitli parametre ve oranlar ise Tablo 21'de, terpan ve steran kromatogramları ise Şekil 31'de verilmiştir.

m/z 191 kütle kromatogramlarında pentasiylik terpanların trisiylik terpanlar üzerinde baskınlığı, düşük trisiylik terpan konsantrasyonu, trisiklik terpan bolluklarının birbirlerine yakın olup C₂₃ trisiklik terpanın baskın pik olması, C₁₉ ve C₂₀ trisiklik terpanların C₂₃ trisiklik terpana göre çok düşük bollukta kaydedilmiş olması, düşük molekül ağırlıklı trisiklik terpanlar (C₁₉-C₂₂) ile düşük C₂₈ ve C₂₉ trisiklik terpan konsantrasyonları, yüksek Tm/Ts oranı C₂₆ trisiklik terpanın C₂₅ trisiklik terpana oranla ve C₂₉ norhopanın C₃₀ hopana göre daha yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmesi ve gamaseran molekülünün oldukça düşük bollukta kaydedilmesi Karababa killi kireçtaşı örneklerine ait terpan fragmentogramlarında gözlenen önemli özelliklerdir.

Düşük değerlerde hesaplanan C₁₉/C₂₃ trisiklik terpan (0.02-0.06), C₂₀/C₂₃ trisiklik terpan (0.18-0.19), (C₁₉+C₂₀)/C₂₃ trisiklik terpan (0.21-0.24) ve (C₁₉+C₂₀)/C₂₃+C₂₄ trisiklik terpan (0.11-0.17) değerleri denizel organik maddenin varlığını (Tao vd., 2015; Zhang ve Huang, 2005; Zumberge, 1987), C₂₃ trisiklik terpanın, trisiklik alanda ana pik olması da karbonat kaynak kayayı ifade etmektedir (Peters ve Moldovan., 1993; Palacas vd., 1984). C₂₉ norhopanın C₃₀ hopana göre baskın olması ve C₂₉/C₃₀ hopan oranı 0.58-1.38 aralığında değişmesi karbonat litolojiiyi göstermekte olup Karababa Formasyonu örneklerinin killi kireçtaşı (karbonat) olan litolojisini desteklemektedir. C₂₅/C₂₆ trisiklik terpan oranının 1'den büyük değerinde hesaplanması (1.09-1.33) denizel ortamı yansıtmaktadır (Burwood vd., 1992; Hanson, 1999; Hanson vd.,2000).

Pentasiylik terpan dağılımları içerisinde en fazla konsantrasyonlarda gözlenen bileşen Hopan (C₃₀ 17 α (H)-21 β (H)) olup, bunu Norhopan (C₂₉ 17 α (H)-21 β (H)-30) takip eder. 17 α (H)-trisorhopan (Tm) ise her zaman yan yana gözlendiği 18 α (H)- trisorhopan'a oranla daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. C₂₉Ts ve C₃₀* çok düşük konsantrasyonlarda kaydedilmiştir.

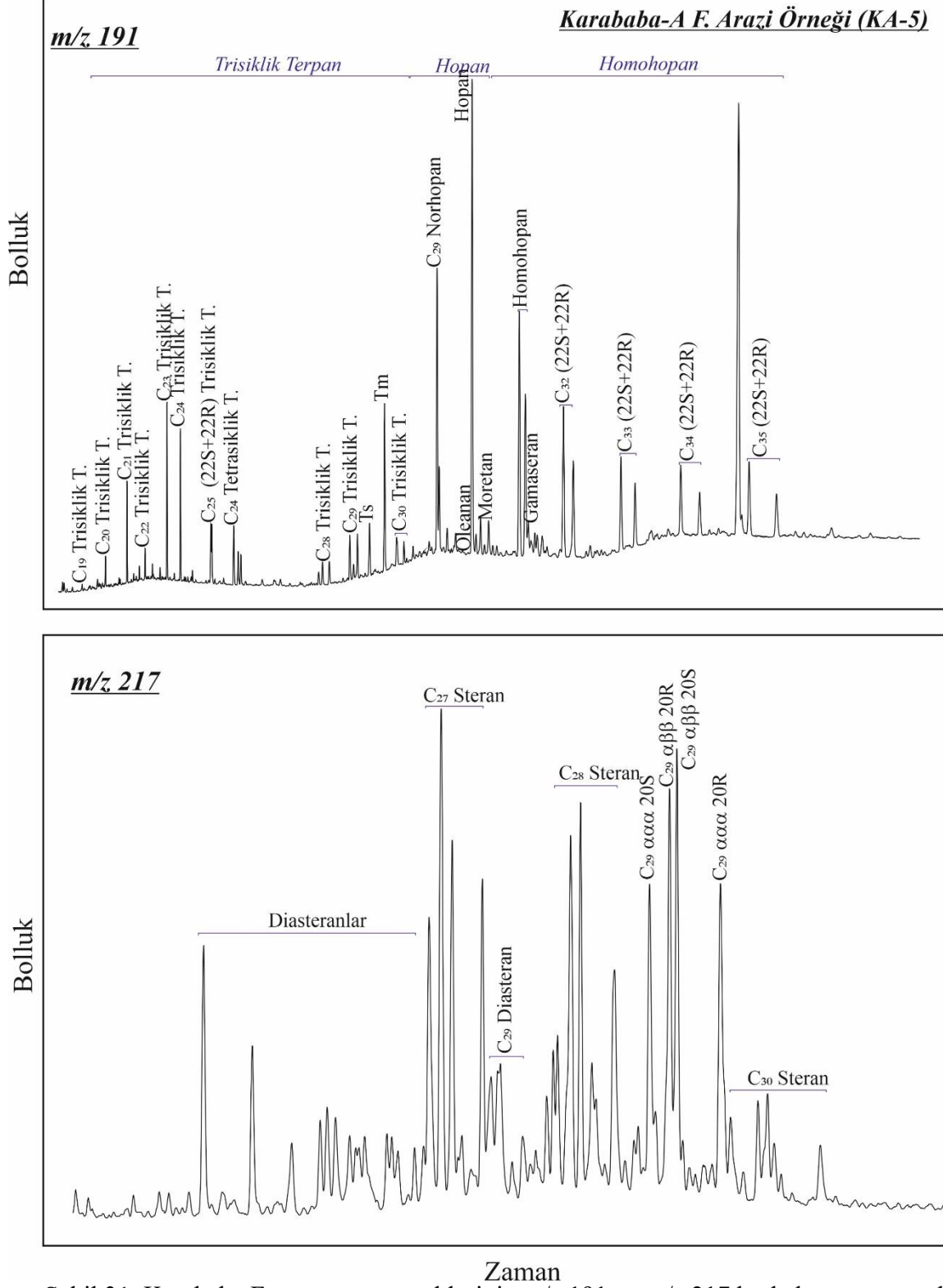
Homohopan serisindeki dağılımlarda C₃₁, C₃₂, C₃₃, C₃₄ ve C₃₅ homohopanların varlığı, genel olarak birbirine yakın homohopan bollukları, C₃₁ homohopanın baskın olduğu , C₃₂ homohopanının diğer homohopanlara oranla kısmen yüksek olduğu ve C₃₃-C₃₅ homohopanların yakın bolluklara sahip olduğu bir dağılım söz konusudur (Şekil 32). C₃₅/C₃₁₋₃₅ homohopan indeks değeri 0.11-0.13, C₃₅/C₃₄ homohopan değeri ise 0.72-1.04 değer aralığında hesaplanmıştır ve bu değer tuzlu bir ortamı işaret etmektedir. C₃₅ hopan varlığı ve C₃₅/C₃₁-C₃₅ homohopan indeks değeri (< 1), kaynak kaya için yüksek indirgeyici, anoksik çökelme ortamını ve kaynak kayanın litolojisinin karbonat olduğu sonucunu desteklemektedir.

Tablo 21. Karababa Formasyonu örneklerinin GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.

ÖRNEKLER	KA-5	Şmbt-9 / 2118 m	Cndr-1 / 2564 m	Krkş-10 2490 m
Formasyon	Karababa-A	Karababa-A	Karababa-A	Karababa-A
TERPAN				
<i>C₁₉/C₂₃ tt</i>	0.02	0.05	0.05	0.06
<i>C₂₀/C₂₃ tt</i>	0.19	0.18	0.18	0.18
<i>C₁₉₊₂₀ / C₂₃ tt</i>	0.21	0.23	0.23	0.24
<i>C₁₉₊₂₀ / C₂₃ + C₂₄ tt</i>	0.11	0.17	0.16	0.17
<i>C₂₂ / C₂₁</i>	0.28	0.61	0.54	0.52
<i>C₂₄ tt / C₂₃ tt</i>	0.86	0.38	0.44	0.46
<i>C₂₅ tt/C₂₆ tt</i>	1.33	1.11	1.09	1.13
<i>C₂₄ tet/C₂₃tt+C₂₄tet</i>	0.25	0.20	0.22	0.18
<i>C₂₅ tt / C₂₄ tet</i>	1.43	0.88	0.83	1.08
<i>C₂₄ tet / C₂₆ tt</i>	0.93	1.26	1.30	1.04
<i>T_s / T_s+T_m</i>	0.24	0.43	0.45	0.53
<i>C₃₁ R HH./C₃₀ Hopan</i>	0.32	0.23	0.23	0.29
<i>C₃₀*/C₂₉ Ts</i>	0.28	0.23	0.11	0.13
<i>C₂₉NH / C₃₀ Hopan</i>	0.58	0.90	1.38	0.97
<i>Oleanan Ind.</i>	0.00	0.01	0.02	0.01
<i>Moretan/Hopan O.</i>	0.07	0.09	0.11	0.10
<i>Gammeseran Ind.</i>	0.03	0.07	0.05	0.05
<i>C₃₂ (22S+22R)</i>	0.60	0.59	0.57	0.57
<i>C₃₅/C₃₄ Homohopan O.</i>	1.04	1.04	0.85	0.72
<i>C₃₅/C₃₁₋₃₅</i>	0.11	0.12	0.11	0.13
<i>C₂₄ tet / C₃₀ Hopan</i>	0.12	0.22	0.54	0.36
STERAN				
<i>Diast/steran</i>	0.79	0.55	0.42	0.38
<i>% C₂₇</i>	38	37	39	35
<i>%C₂₈</i>	29	28	28	29
<i>%C₂₉</i>	33	35	33	36
<i>Norstren</i>	32	36	33	35
<i>İsosteran</i>	48	47	51	50
<i>Diasteran</i>	20	17	15	15
<i>Steran / Hopan</i>	2.33	2.86	4.87	3.73
<i>20S/20S+20R (C₂₉)</i>	0.47	0.48	0.51	0.49
<i>ββ/(ββ+αα) (C₂₉)</i>	0.53	0.51	0.57	0.56

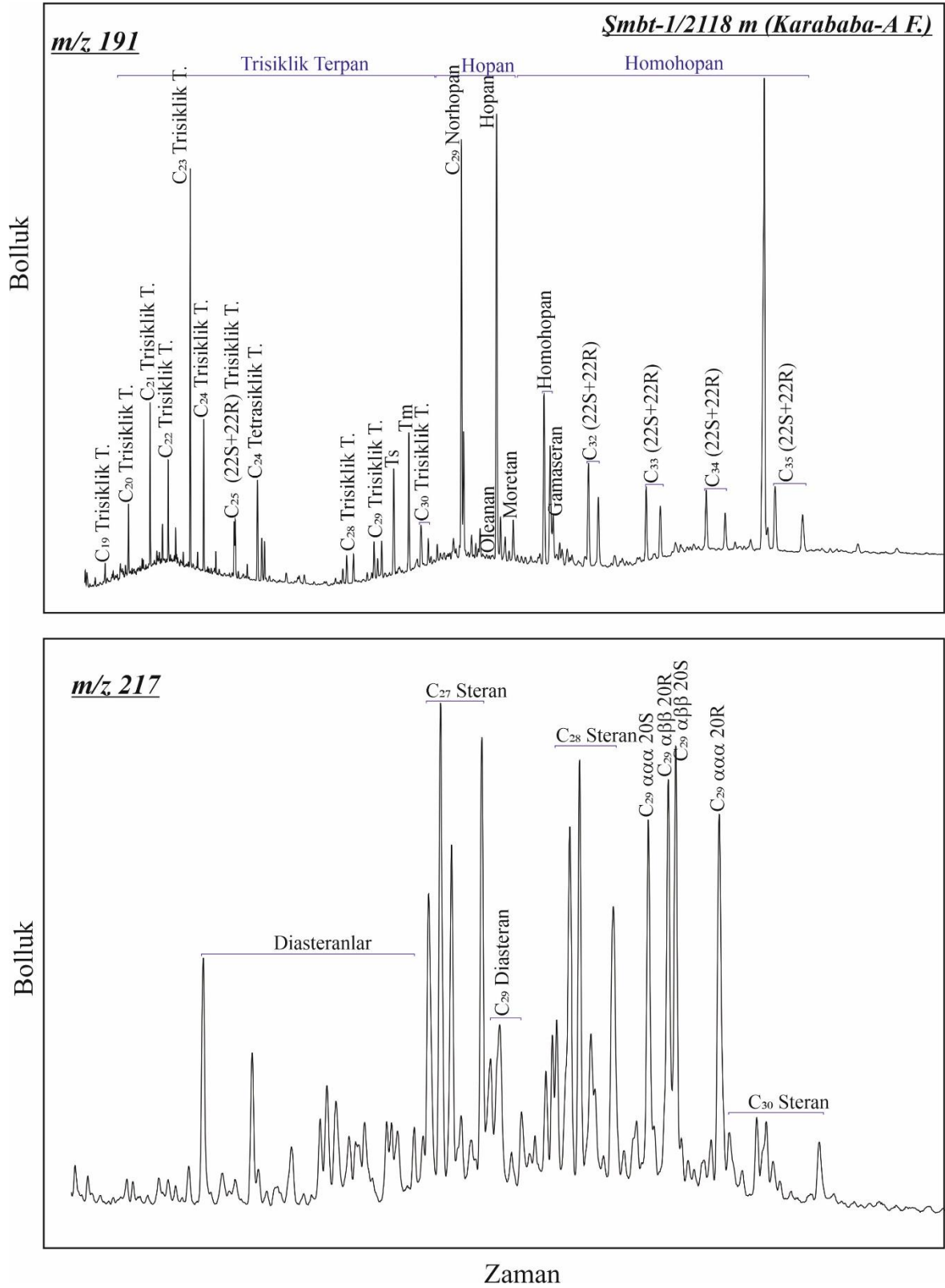
m/z 217 kütle kromatogramında C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran bollukları sırasıyla % 35-39, %28-29 ve % 33-36 olarak hesaplanmıştır. C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran bollukları yakın olup, C₂₇>C₂₉>C₂₈ şeklinde bir dağılım söz konusudur. C₂₇ steran oranının, C₂₈ ve C₂₉ steranlara oranla daha baskın olması incelenen örnekte denizel organik madde girdisini işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1993; Gurgey, 2002). C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran üçgen diyagramında incelenen Karababa killi kireçtaşı örneklerinin açık denizel alanda yer aldığı görülmektedir (Şekil 33). Kromatogramda kaydedilen normal, iso ve diasteran bollukları

sırasıyla 32-36, 47-51 ve 15-20 olarak hesaplanmıştır. Diasteranlar çok düşük bollukta kaydedilmiş olup, isosteranlar en baskın steranlardır (Tablo 21).

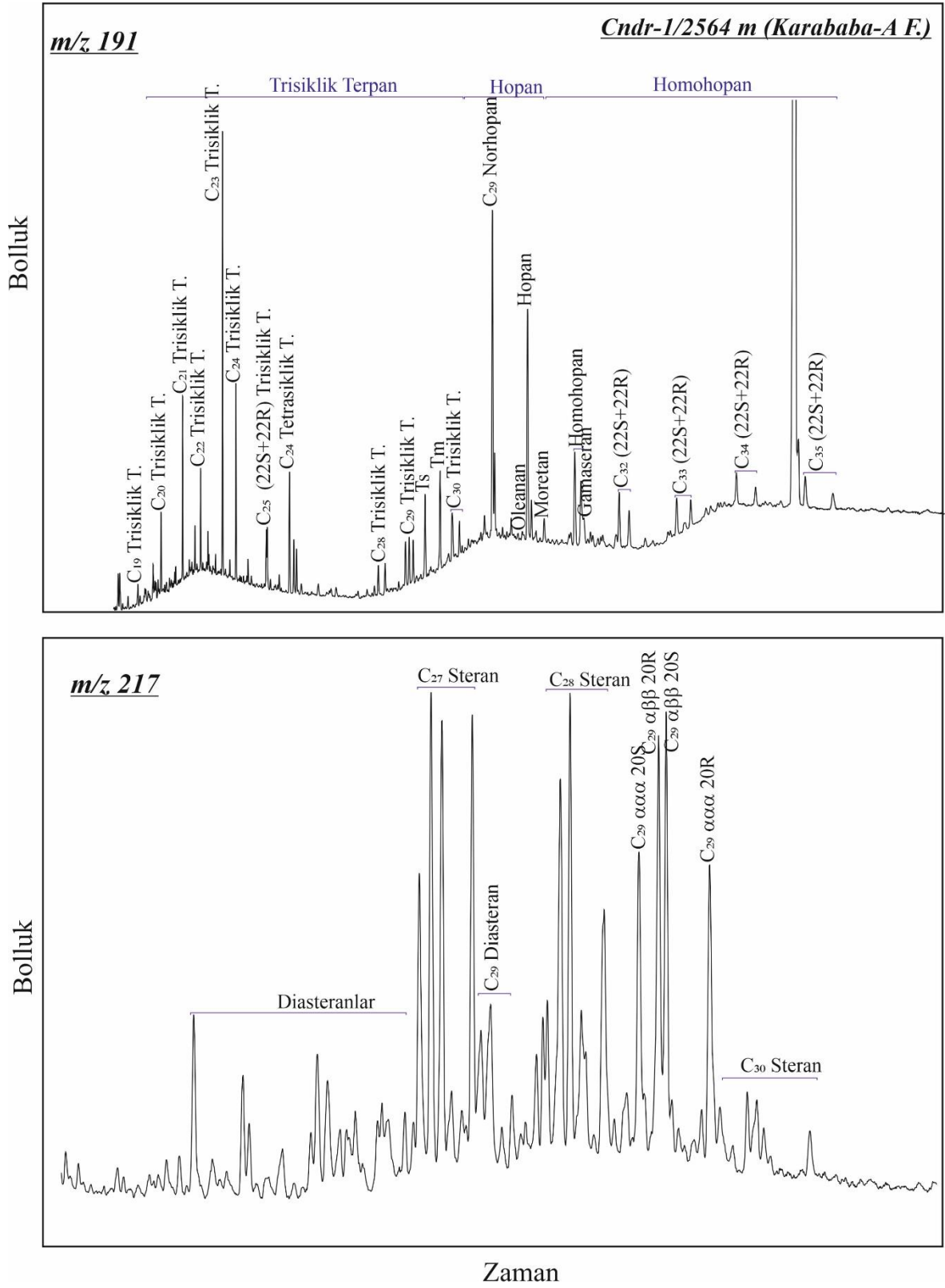


Şekil 31. Karababa Formasyonu örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramları.

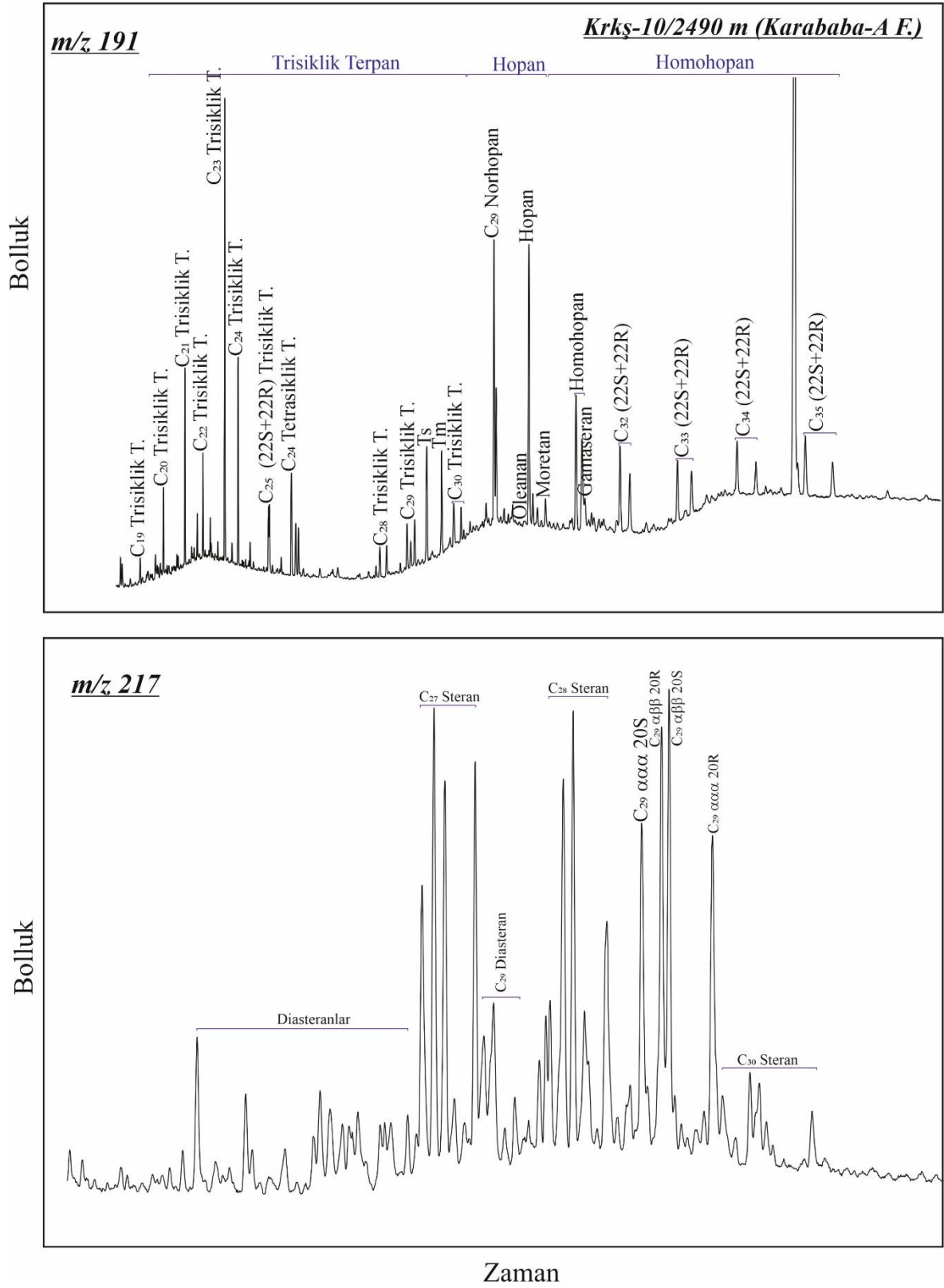
Şekil 31'in devamı

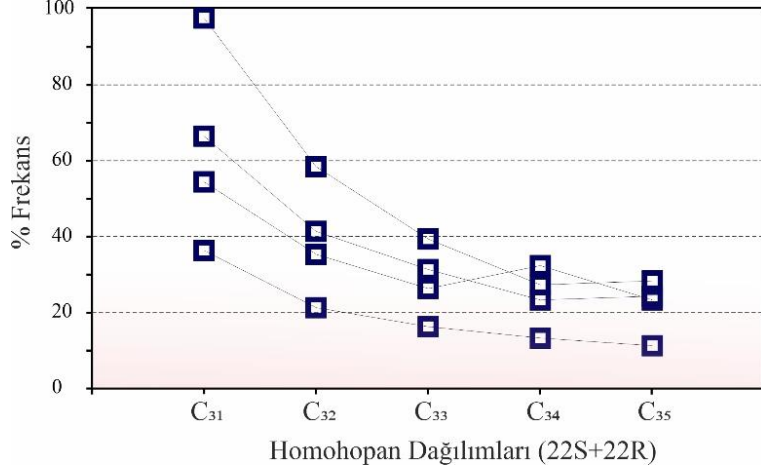


Şekil 31'in devamı



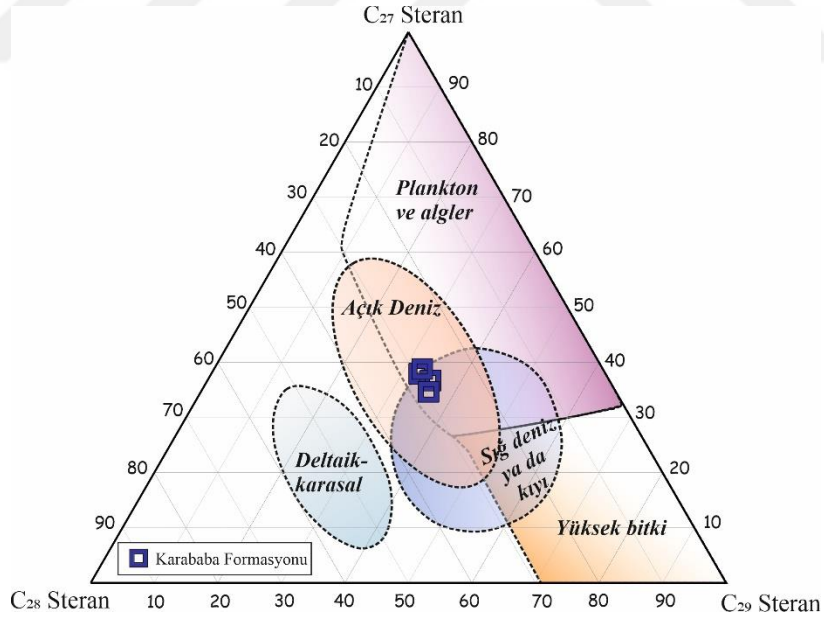
Şekil 31'in devamı





Şekil 32. Karababa Formasyonuna ait kireçtaşı örneklerinin C₃₁-C₃₅ homohopan dağılımı.

Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin diasteran/steran oranı çok düşük (0.38-0.79) olup, anoksik koşullar altında çökelmiş kilce fakir karbonat kayayı işaret etmektedir.



Şekil 33. Karababa Formasyonuna ait killi kireçtaşı örneklerinin C₂₇-C₂₈-C₂₉ steran üçgen diyagramı (Huang ve Meinschein, 1979).

3.4.2.2. Olgunluk Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Isısal olgunluğun belirlenmesinde kullanılan (Mackenzie vd., 1980; Seifert ve Moldowan, 1980) C_{30} moretan/ C_{30} hopan ($C_{30}M/C_{30}H$) oranı 0.07-0.11 olarak hesaplanmış olup olgunlaşmamış-erken olgun organik maddeyi ifade etmektedir.

$22S/(22S+22R)$ (C_{32}) homohopan oranı 0.57-0.60 hesaplanmıştır. Isısal olgunluğun artmasıyla artış gösteren C_{32} 17α (H)- 21β (H)-Bishomohopan (22S) denge değerinde ve Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin en az erken olgun evrede olduklarını göstermektedir (Tablo 21).

Örneklerin $20S/(20S+20R)$ (C_{29}) ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C_{29}) steran oranları sırasıyla 0.47-0.51 ve 0.51-0.57 aralığında hesaplanmıştır. Karababa killi kireçtaşı örneklerinde hesaplanan $20S/(20S+20R)$ (C_{29}) steran oranları izomerizasyonun dengeye ulaştığını (Şekil 14), $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C_{29}) steran oranları ise izomerizasyonun henüz dengeye ulaşmadığını fakat yakın olduğunu göstermektedir (Tablo 21). Denge değerine ulaşmış $20S/(20R+20S)$ ve denge değerine yakın $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C_{29}) steran oranları Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin olgun karakterde olduğunu kanıtlamaktadır.

Karababa Formasyonu örneklerinin $Ts/(Ts+Tm)$ oranı 0.24-0.53, Ts/Tm oranı ise 0.32-0.83 olarak hesaplanmıştır ve bu düşük değerler örneklerin olgunluktan ziyade litolojiden etkilendiğini ortaya koymaktadır.

Özet olarak $Ts/(Ts+Tm)$, Ts/Tm , moretan/hopan oranı, oleanan indeks değeri, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ve C_{29} $20S/(20S+20R)$ steran oranları Karababa Formasyonu örneklerinin olgun olduğunu işaret etmektedir (Mackenzie vd., 1980, Seifert ve Moldowan 1980, Hunt, 1995).

3.4.3. Petrol Örnekleri

3.4.3.1. Organik Fasiyes ve Çökeltme Ortamı Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Ham petrolere ait kromatogramlarındaki pikler üzerinden hesaplanan çeşitli parametre ve oranlar Tablo 22'de, terpan ve steran kromatogramları Şekil 34'de verilmiştir.

m/z 191 kütle kromatogramlarında, C_{19}/C_{23} trisiklik terpan (0.02-0.07), C_{20}/C_{23} trisiklik terpan (0.12-0.19), $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ trisiklik terpan (0.15-0.27) ve $(C_{19}+C_{20})/(C_{23}+C_{24})$ trisiklik terpan (0.12-0.19) oranları düşük değerlerde hesaplanmıştır ve denizel organik maddenin varlığını işaret etmektedir. C_{25}/C_{26} trisiklik terpan oranının 1'den büyük

değerde hesaplanması (1.21-1.33) denizel ortamı desteklemektedir. C_{23} trisiylik terpanın, trisiklik alanda ana pik olması da karbonat kaynak kayayı ifade etmektedir. Trisiylik terpan alanında, C_{24} tetrasayklik terpanını baskın pik olması ve C_{24} tetrasiklik/ C_{26} trisiklik oranının 1'den büyük değerde (1.14-1.60) hesaplanması bazı araştırmacılar tarafından da önerildiği gibi (Palacas vd., 1984; Connan vd., 1986; Connan ve Dessort, 1987; Mann vd., 1987; Clark ve Philp, 1989) petrol örneklerinin türediği kaynak kaya litolojisinin karbonat olduğu sonucunu desteklemektedir.

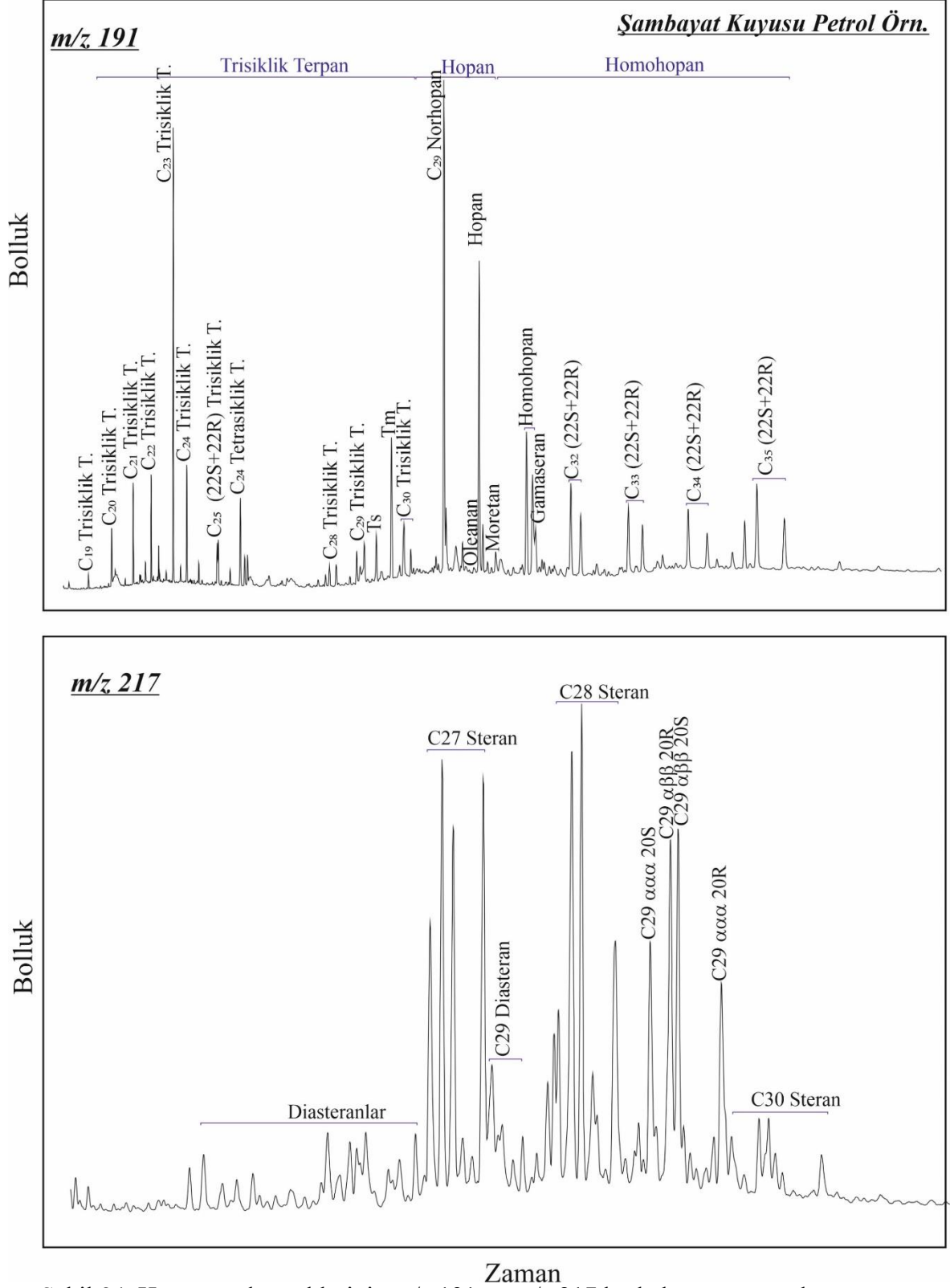
Pentasiylik terpan dağılımları içerisinde en fazla konsantrasyonlarda gözlenen bileşen norhopan (C_{29} 17α (H)- 21β (H)-30) olup bunu hopan (C_{30} 17α (H)- 21β (H)) takip eder. 17α (H)-trisorhopan (Tm) ise her zaman yanyana gözlendiği 18α (H)- trisorhopan'a oranla daha yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır. $C_{29}Ts$ ve C_{30}^* çok düşük konsantrasyonlarda kaydedilmiştir (Şekil 34).

Çökeltme ortamları ve karasal organik madde girdisi yorumlamalarında kullanılan (Corte, vd., 2013) oleanan çok düşük bollukta (0.01-0.02) kaydedilmiştir. Denizel ve gölsel çökeltim ortamındaki suyun tuzluluğu ve tuz oranındaki farklılaşmaya işaret eden Gammaceran İndeks değerleri (Hunt, 1995) ise 0.06-0.08 olarak hesaplanmıştır ve petrol kaynak kayalarının depolanmasında sırasında az tuzluluk derecesine sahip deniz suyunu göstermektedir. Yüksek değerde hesaplanan steran/hopan oranı (2.94-5.56) denizel organik madde (plankton, bentik algler) girdisini işaret etmektedir.

Homohopan serisindeki dağılımlarda düşük konsantrasyonlarda C_{31} , C_{32} , C_{33} , C_{34} ve C_{35} homohopanlar kaydedilmiştir. Homohopan bollukları birbirlerine çok yakın oranlarda olup, baskın homohopanın C_{31} olduğu ve C_{34} 'e kadar azalıp, C_{35} 'de tekrar bolluğun arttığı bir dağılım söz konusudur (Şekil 35). C_{35} homohopanının yüksek konsantrasyonları anoksik ortamda çökelen karbonat litolojisi (Seifert vd., 1984) ile ilişkilendirilmiştir. C_{35}/C_{31-35} homohopan indeks değeri 0.14-0.18, C_{35}/C_{34} homohopan değeri ise 1.07-1.48 olarak hesaplanmıştır. C_{35} hopan varlığı ve C_{35}/C_{31-C35} homohopan indeks değeri (<1), kaynak kaya için yüksek indirgeyici, anoksik çökeltme ortamını ve kaynak kayanın litolojisinin karbonat olduğu sonucunu desteklemektedir.

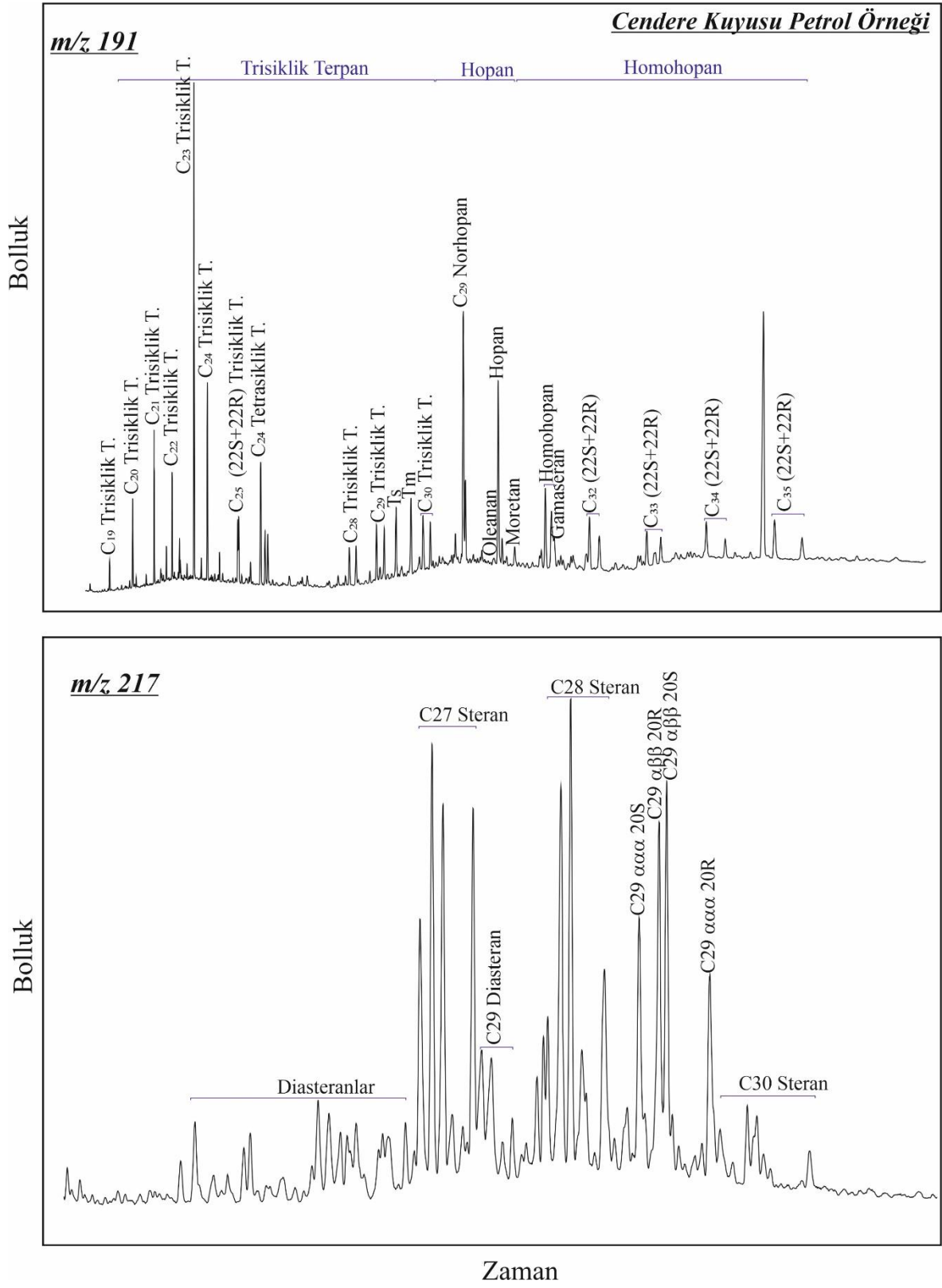
Tablo 22. Ham petrol örneklerinin GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.

ÖRNEKLER	Şambayat Ham P.	Cendere Ham P.	Karakuş Ham P.
TERPAN			
<i>C₁₉/C₂₃ tt</i>	0.02	0.06	0.07
<i>C₂₀/C₂₃ tt</i>	0.12	0.18	0.19
<i>C₁₉₊₂₀/ C₂₃ tt</i>	0.15	0.24	0.27
<i>C₁₉₊₂₀/ C₂₃ +C₂₄ tt</i>	0.12	0.17	0.19
<i>C₂₂/ C₂₁</i>	1.04	0.73	0.67
<i>C₂₄ tt / C₂₃ tt</i>	0.26	0.40	0.39
<i>C₂₅ tt/C₂₆ tt</i>	1.33	1.21	1.22
<i>C₂₄ tet/C₂₃tt+C₂₄tet</i>	0.16	0.20	0.19
<i>C₂₅ tt / C₂₄ tet</i>	0.83	1.06	1.06
<i>C₂₄ tet / C₂₆ tt</i>	1.60	1.14	1.15
<i>T_s / T_s+T_m</i>	0.25	0.59	0.50
<i>C₃₁ R HH./C₃₀ Hopan</i>	0.26	0.22	0.24
<i>C₃₀*/C₂₉ T_s</i>	0.11	0.11	0.06
<i>C₂₉NH/ C₃₀ Hopan</i>	1.55	1.39	1.24
<i>Oleanan Ind.</i>	0.01	0.02	0.00
<i>Moretan/Hopan O.</i>	0.06	0.10	0.11
<i>Gammeseran Ind.</i>	0.08	0.08	0.06
<i>C₃₂ (22S+22R)</i>	0.59	0.59	0.59
<i>C₃₅/C₃₄ Homohopan O.</i>	1.48	1.07	1.08
<i>C₃₅/C₃₁₋₃₅</i>	0.18	0.15	0.14
<i>C₂₄ tet / C₃₀ Hopan</i>	0.29	0.67	0.67
STERAN			
<i>Diast/steran</i>	0.13	0.21	0.22
<i>% C₂₇</i>	39	38	36
<i>%C₂₈</i>	34	32	33
<i>%C₂₉</i>	27	30	31
<i>Norsteran</i>	35	32	30
<i>İsosteran</i>	56	56	58
<i>Diasteran</i>	9	12	12
<i>Steran / Hopan</i>	2.94	5.19	5.56
<i>20S/20S+20R (C₂₉)</i>	0.52	0.53	0.52
<i>ββ/(ββ+αα) (C₂₉)</i>	0.60	0.62	0.61

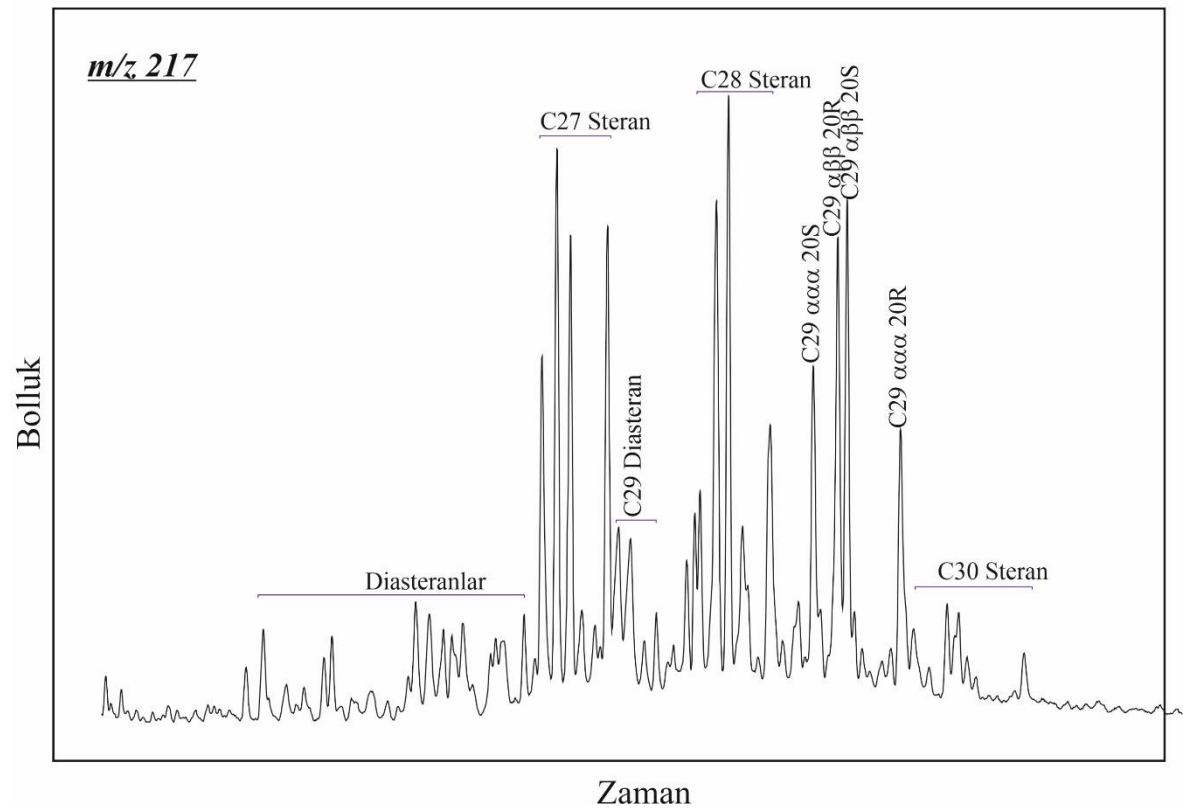
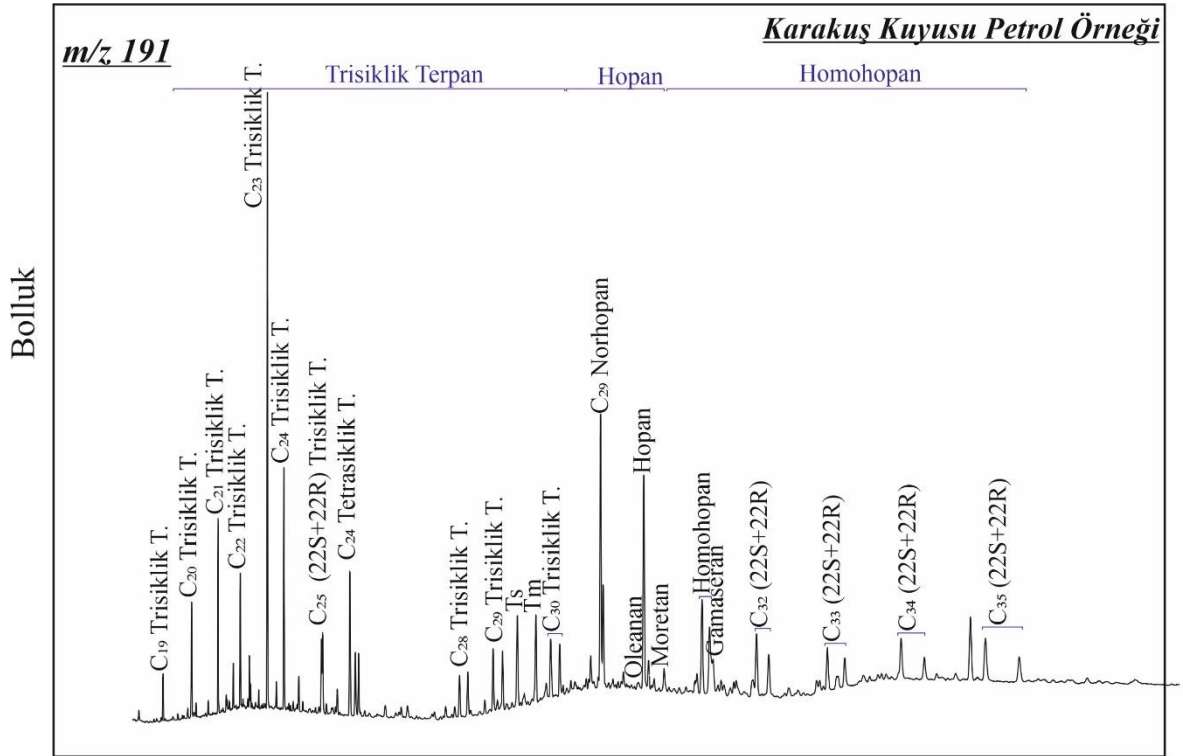


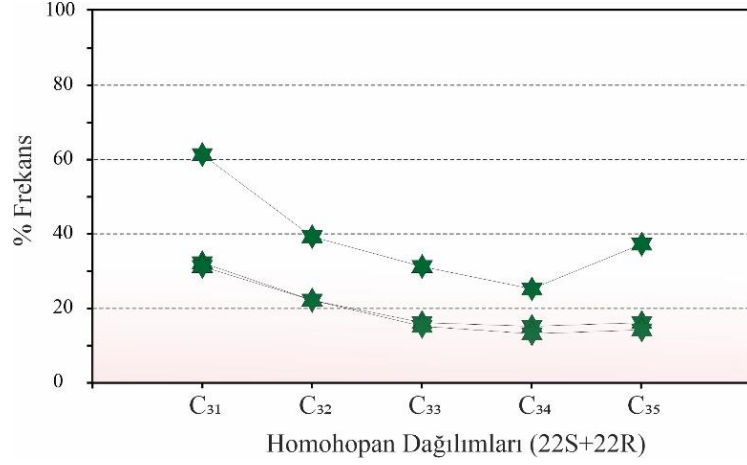
Şekil 34. Ham petrol örneklerinin m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramları.

Şekil 34'ün devamı



Şekil 34'ün devamı





Şekil 35. Petrol örneklerine ait kireçtaşı örneklerinin C₃₁-C₃₅ homohopon dağılımı.

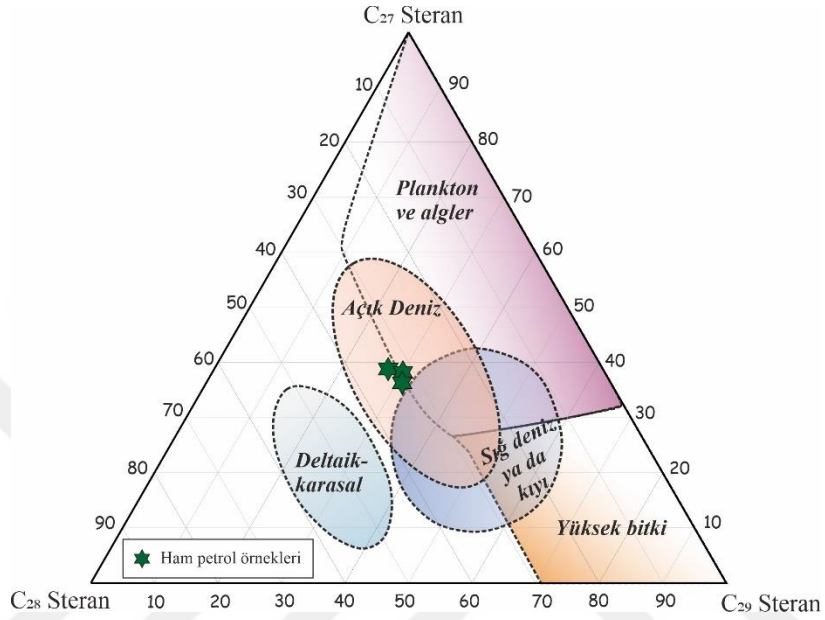
m/z 217 kütle kromatogramında C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran bollukları sırasıyla %36–39, %32-34 ve %27–31 olarak hesaplanmıştır ve C₂₇>C₂₉>C₂₈ şeklinde bir dağılım söz konusudur. C₂₇ steran oranının, C₂₈ ve C₂₉ steranlara oranla daha baskın olması incelenen petrol örneklerinin kaynak kayasında denizel organik madde girdisini işaret etmektedir (Peters ve Moldowan, 1993; Gurgey, 2002). Ayrıca örneklerinde görülen C₃₀ steran bolluğu petrol örnekleri kaynak kayalarının denizel etkiye maruz kaldığı desteklemektedir (Peters ve Moldowan 1993). C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran bolluklarını ve çökme ortamını gösteren üçgen diyagramında petrol örnekleri açık denizel ortama düştüğü görülmektedir (Şekil 36).

m/z 217 kütle kromatogramında kaydedilen normal, iso ve diasteran bollukları sırasıyla %30–35, %56–58 ve %9–12 olarak hesaplanmıştır. Diasteranlar çok düşük bollukta kaydedilmiş olup, isosteranlar en baskın steranlardır. Karbonat ve kırıntılı kaynak kayaçları ayırmak için kullanılan Diasteran/steran oranı (Mello vd., 1988) ise 0.13-0.22 arasında hesaplanmıştır ve bu düşük değerler karbonat kaynak kayayı işaret etmektedir (Peters vd., 2005).

3.4.3.2.Olgunluk Belirleyici Biyomarker Parametreleri

Isısal olgunluğun belirlenmesinde kullanılan C₃₀ moretan/C₃₀ hopan (C₃₀M/C₃₀ H) oranı ise 0.06-0.11 olarak hesaplanmış olup olgun kaynak kayayı işaret etmektedir. 22S/(22S+22R) (C₃₂) homohopon oranı üç örnek için de 0.59 olarak hesaplanmıştır. Isısal olgunluk artışıyla birlikte artış gösteren C₃₂ 17 α (H)-21 β (H)- Bishomohopon (22S) denge değerine ulaşmış olup, olgun evreye işaret etmektedir. Olgunlaşma düzeyinin belirlenmesi

amacıyla yaygın olarak kullanılan $20S/(20S+20R)$ (C_{29}) ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ (C_{29}) steran oranları ise sırasıyla 0.52-0.53 ve 0.60-0.62 olarak hesaplanmıştır. İncelenen örneklerde hesaplanan bu oran denge değerine yakın olup, olgun evreye işaret etmektedir.

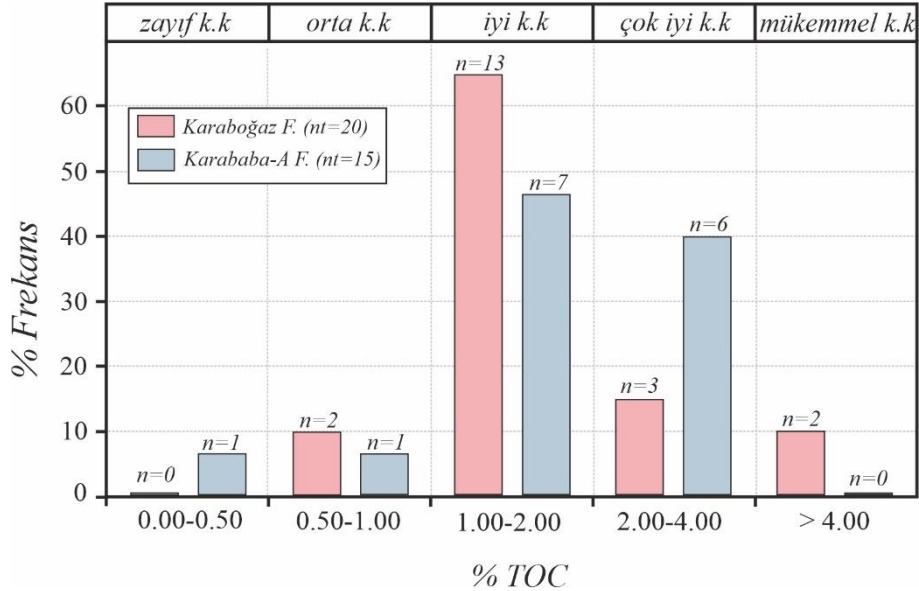


Şekil 36. Petrol örnekelerine ait C₂₇-C₂₈-C₂₉ steran üçgen diyagramı (Huang ve Meinschein, 1979).

4. TARTIŞMA

4.1. Toplam Organik Karbon Miktarı (TOC) ve Hidrokarbon Potansiyeli

Tez kapsamında, Üst Kretase yaşlı Karaboğaz ve Karababa formasyonlarından alınan örnekler için toplam organik karbon miktarı (TOC) değerlerinin genel olarak oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Öncelikle, Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinden seçilen 20 adet örneğin TOC (%) değerleri 0.89-6.58 arasında (ort. 2.07) değişmektedir. Bu değerler birimin zengin kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinden seçilen 15 adet örneğin TOC (%) değerleri ise 0.45-2.39 arasında (ort. 1.58) değişmekte ve bu değerler de birimin iyi kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 37). TOC değerlerinin örnek sayılarına göre % dağılım diyagramında Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı ve Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin daha çok (%) 1-2 değer aralığında yer aldığı görülmektedir (Şekil 37). Ortalama değerler dikkate alındığında Karaboğaz Formasyonu'nun, Karababa Formasyonu'na oranla daha yüksek TOC değerine sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 37. Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait TOC değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği.

Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerindeki S_2 değerlerinin 2.80-41.64 (ort. 9.78) mg HC/gkaya değer aralığında olması Peters ve Cassa (1994)'e göre genel olarak mükemmel

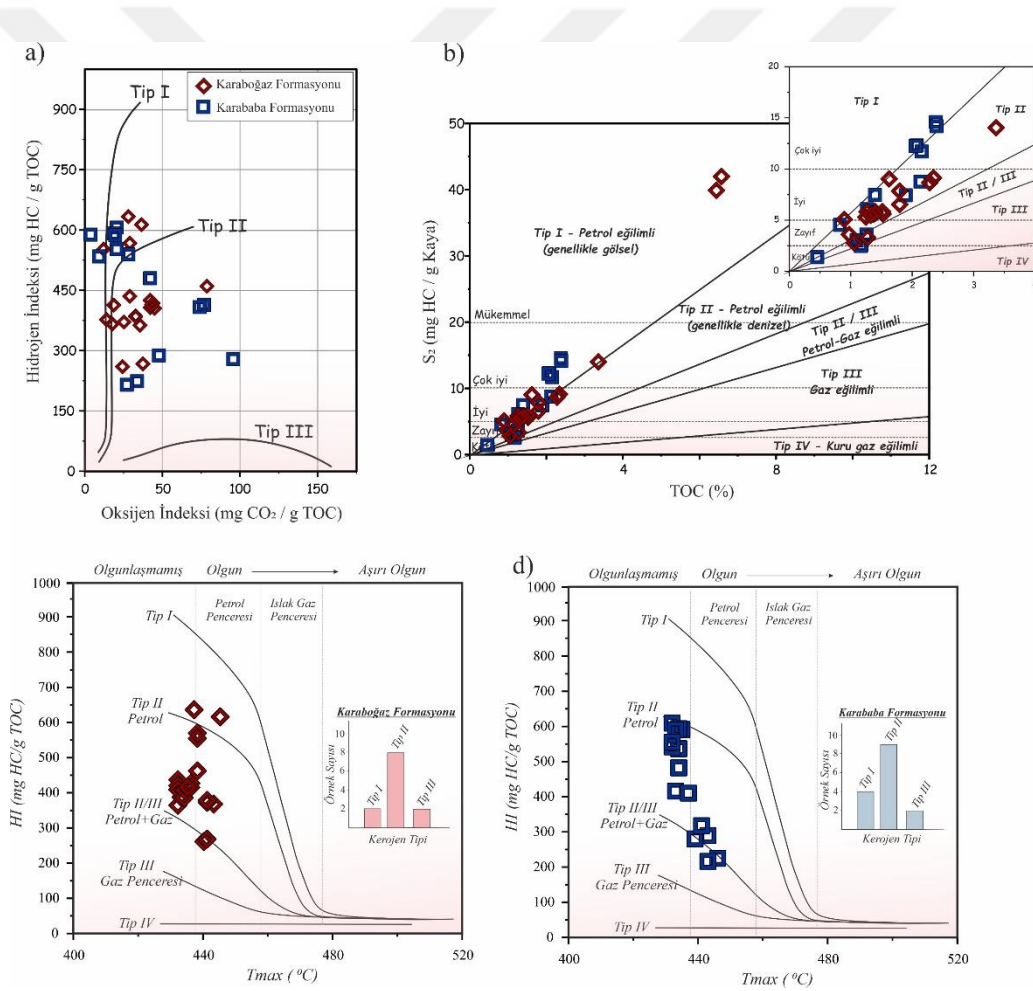
petrol potansiyeline, S_2/S_3 (Hidrokarbon Tip İndeksi) oranının 5.51–44.75 (*ort.* 14.91) arasında olması Clementz vd. 1979'a göre kaynak kayanın petrol türetme potansiyeline, Potansiyel Ürün (S_1+S_2) değerinin 3.65–42.53 (*ort.* 10.76) arasında olması ise Espitalié (1977)'e göre iyi kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından önerilen S_2 -TOC diyagramında (Şekil 38-b), örneklerin zayıf, iyi, çok iyi ve mükemmel kaynak kaya aralıklarında dağılım sergilediği ve genel olarak iyi kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, organik maddenin nasıl biriktiğini (yerli veya göç ederek) ayırt etmek için kullanılan S_1/TOC oranları (Hunt, 1996) Karaboğaz Formasyonu örneklerinde 0.12-1.02 (*ort.* 0.57) değer aralığında değişmektedir ve bu durum kaynak kayanın türettiği hidrokarbonların göç etmeden kaynak kaya içerisinde hapsoldüğünü, hidrokarbonların yerli olarak oluştuğunu ve herhangi bir kirlenmeye maruz kalmadığını göstermektedir.

Benzer şekilde, Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerindeki S_2 değerlerinin 1.42-14.43 (*ort.* 7.44) mg HC/gkaya arasında değişmesi Peters ve Cassa (1994)'e göre genel olarak iyi petrol potansiyeline, S_2/S_3 (Hidrokarbon Tip İndeksi) değerinin 1.07–174.00 (*ort.* 27.68) arasında olması Clementz vd. 1979'a göre kaynak kayanın petrol türetme potansiyeline, Potansiyel Ürün (S_1+S_2) değerinin 1.68–14.54 (*ort.* 7.80) arasında olması Espitalié (1977)'e göre iyi kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Langford ve Blanc-Valleron (1990) tarafından önerilen S_2 -TOC diyagramında (Şekil 38-b), örneklerin kötü, zayıf, iyi ve çok iyi kaynak kaya aralıklarında dağılım sergilediği ve genel olarak iyi kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Karababa Formasyonu için S_1/TOC oranı 0.04-0.59 (*ort.* 0.28) arasında değişmekte ve Karaboğaz Formasyonu örneklerinde olduğu gibi kaynak kayanın türettiği hidrokarbonların herhangi bir göçe uğramadan yerli ve yerinde oluşum sürecini göstermektedir.

Genel olarak, elde edilen bütün değerler Karaboğaz ve Karababa Formasyonları'nın içerdiği ortalama organik madde miktarlarının birbirine benzer olduğunu ortaya koymaktadır. Ancak, her iki formasyonun da belirli seviyelerindeki organik madde miktarlarının azlığı veya yoğunluğu organik madde miktarı açısından homojen bir dağılıma sahip olmadıklarını göstermektedir. Ayrıca, hidrokarbon türüm potansiyelleri genel olarak her iki formasyonda benzerlik gösterebilir, Karaboğaz Formasyonu'nun hidrokarbon oluşturma potansiyelinin Karababa Formasyonu'na oranla daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür.

4.2. Kerojen Tipi

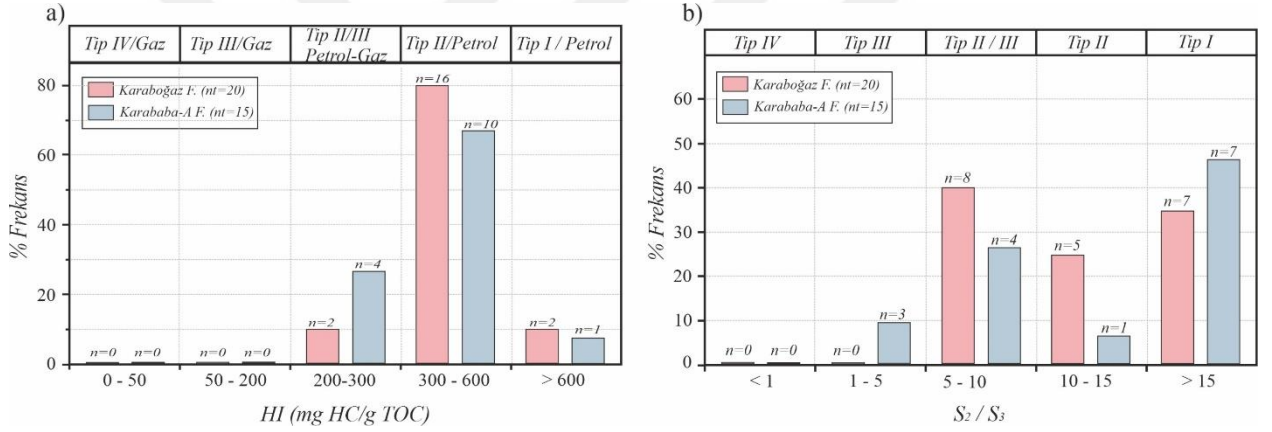
Organik madde tipinin belirlenmesi amacıyla kullanılan HI-OI (Van Krevelen, 1993), HI-Tmax (Mukhopadhyay vd. 1995), S₂-TOC (Peters ve Cassa 1994) kerojen sınıflama diyagramları ile Peters ve Cassa (1994)'e göre HI parametresi ve Clementz vd. (1979)'a göre S₂/S₃ oranları birlikte kullanılmıştır. Genel olarak, bütün parametrelerde Karaboğaz ve Karababa Formasyonu örneklerinin benzer dağılım sergilediği ve her iki kaynak kayanın da Tip I ve Tip II kerojen içerdiği görülmektedir (Şekil 38). Diyagramlar dikkatle incelendiğinde Karaboğaz ve Karababa formasyonlarına ait örneklerin Tip I ve baskın olarak Tip II kerojen alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 38).



Şekil 38. Karaboğaz ve Karababa Formasyonu örneklerinin; a) HI-OI diyagramı (Van Krevelen 1993), b) S₂-TOC diyagramı (Langford ve Blanc-Valleron, 1990), c) Karaboğaz Formasyonu örneklerinin HI-Tmax grafiğindeki (Mukhopadhyay vd., 1995) dağılımı ve HI değerine göre kerojen tipi dağılımı (Peters ve Cassa,1994), d) Karababa Formasyonu örneklerinin HI-Tmax grafiğindeki (Mukhopadhyay vd., 1995) dağılımı ve HI değerine göre kerojen tipi dağılımı (Peters ve Cassa,1994).

Karaboğaz ve Karababa formasyonlarına ait örneklerin Hidrojen İndeksi (HI, mg HC/g TOC) değerleri sırasıyla 260-633 (*ort.* 425) ve 215-606 (*ort.* 441) aralığında değişmektedir ve ortalama değerler dikkate alındığında her iki formasyonun da Tip II kerojen içerdiği ve denizel organik maddeyi işaret ettiği görülmektedir.

Buna ek olarak hem Karaboğaz hem de Karababa formasyonlarına ait örneklerin kerojen tipleri, Rock Eval / Piroliz analiz sonucundan elde edilen S₂ ve S₃ hidrokarbon değerleri kullanılarak hesaplanan Hidrokarbon Tip İndeksi (S₂/S₃) değerlerine göre de belirlenmiştir. Karaboğaz ve Karababa Formasyonu örneklerinin hesaplanan S₂/S₃ oranları sırasıyla 5.51-44.75 (*ort.* 14.91) ve 1.08-174.00 (*ort.* 27.68) değerleri arasındadır ve genel olarak her iki formasyonun da Tip I ve Tip II nadiren Tip III kerojen içerdiğini göstermektedir (Şekil 39).



Şekil 39. Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait a) HI değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (Peters ve Cassa, 1994), b) S₂/S₃ oranı değerlerinin örnek sayısına (%) göre dağılım grafiği (Peters ve Cassa, 1994).

Tez kapsamında incelenen Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı ve Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerine ait TOC/Piroliz analiz sonuçları parametrelerinin genel değerlendirmesi Tablo 23’de özetlemiştir.

Tablo 23. Karaboğaz Formasyonu ve Karababa Formasyonu örneklerinin TOC/Piroliz analiz verileri ve değerlendirmeleri.

TOC/Piroliz Parametreleri	KARABOĞAZ FORMASYONU	KARABABA FORMASYONU
<i>Toplam Organik Karbon (TOC)</i> (Peters ve Cassa, 1994)	0.89 – 2.07 (ort. 2.07) <i>Çok iyi kaynak kaya</i>	0.45 – 2.39 (ort. 1.58) <i>Çok iyi kaynak kaya</i>
<i>S₂ (mg HC/ g kaya)</i> (Peters ve Cassa, 1994)	2.80 – 41.64 (ort. 9.78)	1.42 – 14.43 (ort. 7.44)
<i>Potansiyel Ürün (PY)</i> (Espitalie vd., 1977)	3.65 – 42.53 (ort. 10.76)	1.68 – 14.54 (ort. 7.80)
<i>Oksijen İndeksi (OI)</i> (Merril, 1991)	(< 40 mg/g OI ve Yüksek HI) 12 – 83 (ort. 34) <i>İyi-çok iyi kaynak kaya</i>	(> 40 mg/g OI ve Yüksek HI) 3 – 291 (ort. 55) <i>Petrol oluşturma potansiyeli /Olgunlaşmamış</i>
<i>Hidrojen İndeksi (HI)</i> (Peters ve Cassa, 1994)	260 – 633 (ort. 425) <i>Tip II / Petrol</i>	215 – 606 (ort. 441) <i>Tip II / Petrol</i>
<i>Üretim İndeksi (PI)</i> (Peters ve Cassa, 1994)	0.02 – 0.24 (ort. 0.13) <i>Erken Olgun</i>	0.01 – 0.22 (ort. 0.08) <i>Olgunlaşmamış</i>
<i>Hidrokarbon Tip İndeksi (S₂/S₃)</i> (Peters ve Cassa, 1994)	5.51 – 44.75 (ort. 10.76) <i>Tip II / Petrol</i>	1.68 – 14.54 (ort. 7.80) <i>Tip II / III Petrol / Gaz</i>

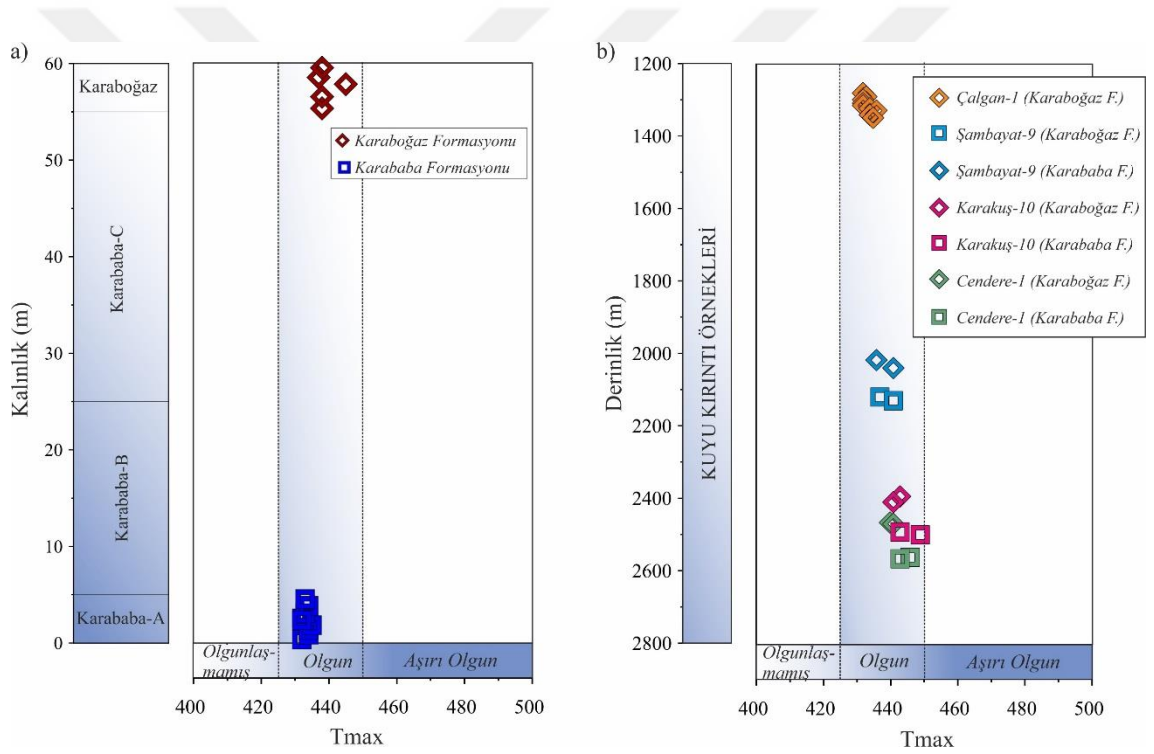
4.3. Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve Petrol Örneklerinin Isısal Olgunluğu

Karaboğaz Formasyonu örneklerinin Tmax (°C) değerleri 432-445 °C arasında (ort. 436°C), Karababa Formasyonu örneklerinin Tmax (°C) değerleri ise 432-446 °C arasında (ort.436°C) değişmektedir ve bu değerler örneklerin Espitalié vd. (1984)'e göre petrol penceresinde, Peters ve Cassa (1994)'e göre erken olgun aşamada olduğunu ifade etmektedir.

Kaynak kaya olgunluğunu belirleyen Tmax (°C) değeri, pirolizin en yüksek sıcaklığını gösteren bir parametre olup artan derinlikle birlikte sistematik bir şekilde artar (Espitalie vd. 1977). Karaboğaz ÖSK ve Karababa ÖSK örnekleri ile farklı derinliklerden alınan ve aynı formasyonları temsil eden Şambayat-9, Cendere-1, Karakuş-10 ve Çalgan-1 kuyularına ait kırıntı örneklerinin, artan derinlikle birlikte Tmax dağılımını gösteren grafik Şekil 40'da gösterilmektedir.

Karaboğaz ve Karababa ÖSK örneklerine ait Tmax-derinlik grafiğinde, her iki formasyonda da çok yakın derinliğe sahip (0-5m) olan örneklerin Tmax değerlerinin

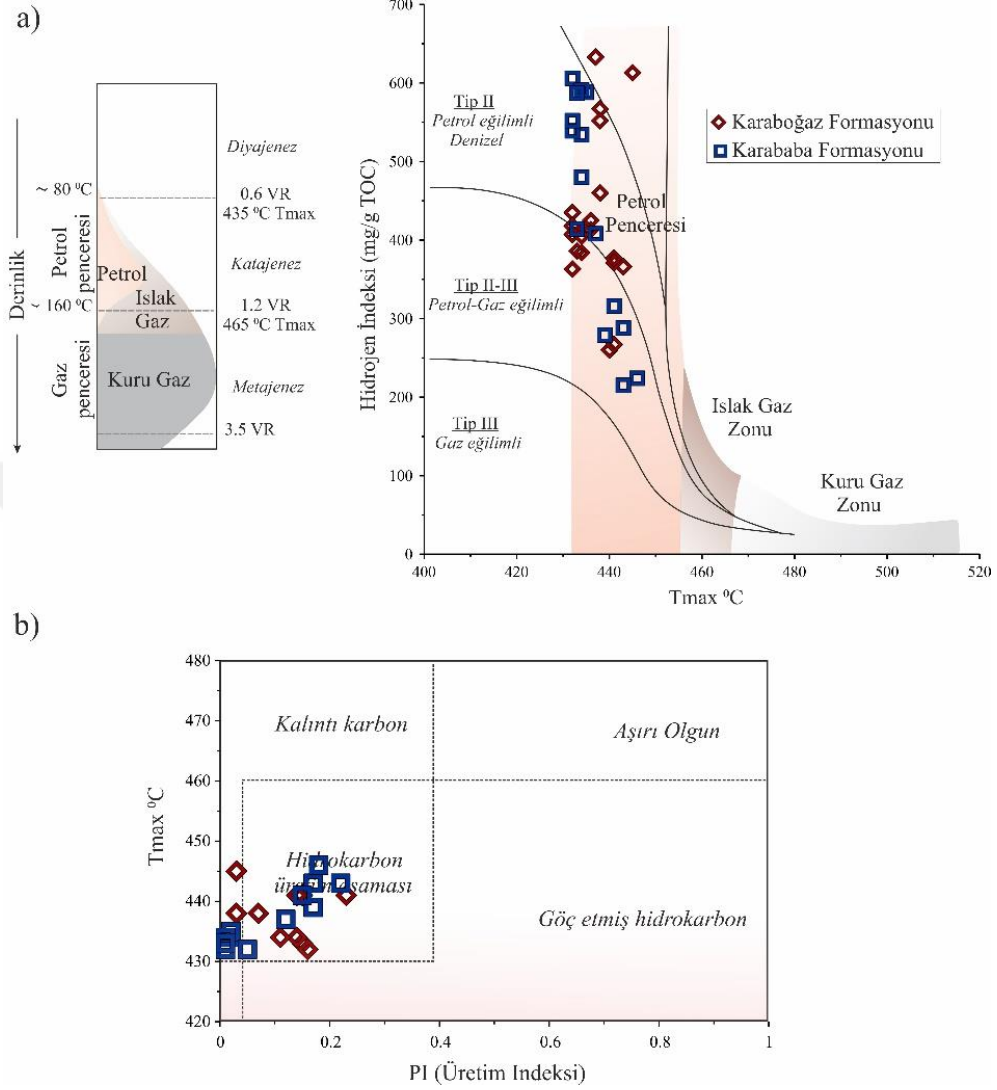
birbirlerine yakın ve benzer olgunluk seviyelerinde oldukları tespit edilmiştir (Şekil 40-a). Karaboğaz ve Karababa Formasyonu kuyu örneklerine ait Tmax-derinlik grafiğinde ise nispeten iyi bir korelasyon olduğu görülmektedir. Karaboğaz Formasyonu örneklerinin Tmax değerleri, 1280-1348 m arasındaki derinlikler için 432-436 °C (ort. 433 °C) arasında, 2464-2468 m arasındaki derinlikler için ise 440-441 °C (ort. 440 °C) arasında değişmektedir. Aynı değer, Karababa Formasyonu örneklerinin 2118-2128 m arasındaki derinlikleri için 437-441 °C (ort. 439 °C) arasında, 2560-2564 m arasındaki derinlikleri için ise 443-446 °C (ort. 444 °C) arasında değişmektedir. Bu değerler, her iki formasyonu temsil eden örneklerinin olgun petrol penceresi içinde bulunduğunu ve derinlikle birlikte olgunluğun düzenli bir şekilde arttığını göstermektedir (Şekil 40-b).



Şekil 40. Karaboğaz ve Karababa formasyonu örneklerinin Tmax-derinlik grafiği (Isısal olgunluk bölgeleri Espitalie vd.'ne (1995) göre alınmıştır).

Karaboğaz ve Karababa Formasyonu örneklerinin sırasıyla 0.02-0.24 (ort. 0.13) ve 0.01-0.22 (ort. 0.08) Üretim İndeksi (PI) değerlerine sahip olması, her iki formasyon örneklerinin ısısal olarak tam olarak olgunlaşmamış olduğunu ve genel olarak hidrokarbon üretim aşamasının başlangıcında olduğunu göstermektedir. Karaboğaz ve Karababa Formasyonu örneklerinde S_2/S_3 değerini > 8.0 olması katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresini işaret etmektedir (Clementz vd. 1979). Organik madde olgunluğunun belirlenmesi için çizilen HI-Tmax diyagramında, Karaboğaz ve Karababa Formasyon

örneklerini petrol penceresi alanında (Şekil 41-a), Tmax-Üretim indeksi (PI) diyagramında ise örneklerin hidrokarbon üretiminin esas evresinde olduğu görülmektedir (Şekil 41-b).



Şekil 41. a) Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu örneklerinin hidrokarbon oluşumu gösteren şematik diyagramı (Tissot ve Welte, 1974) ile HI-Tmax diyagramı (Peters ve Cassa, 1994), b) PI-Tmax diyagramı.

Gaz Kromatografi analiz verileriyle elde edilen ve tek ve çift numaralı n-alkanların nispi oranlarıyla hesaplanan CPI değerleri (Bray ve Evans, 1961) ve OEP oranları (Scalan ve Smith, 1970) Karaboğaz ve Karababa Formasyonu ve petrol örneklerinde 1'e yakın değerler sunması örneklerin olgun olduğunu desteklemektedir.

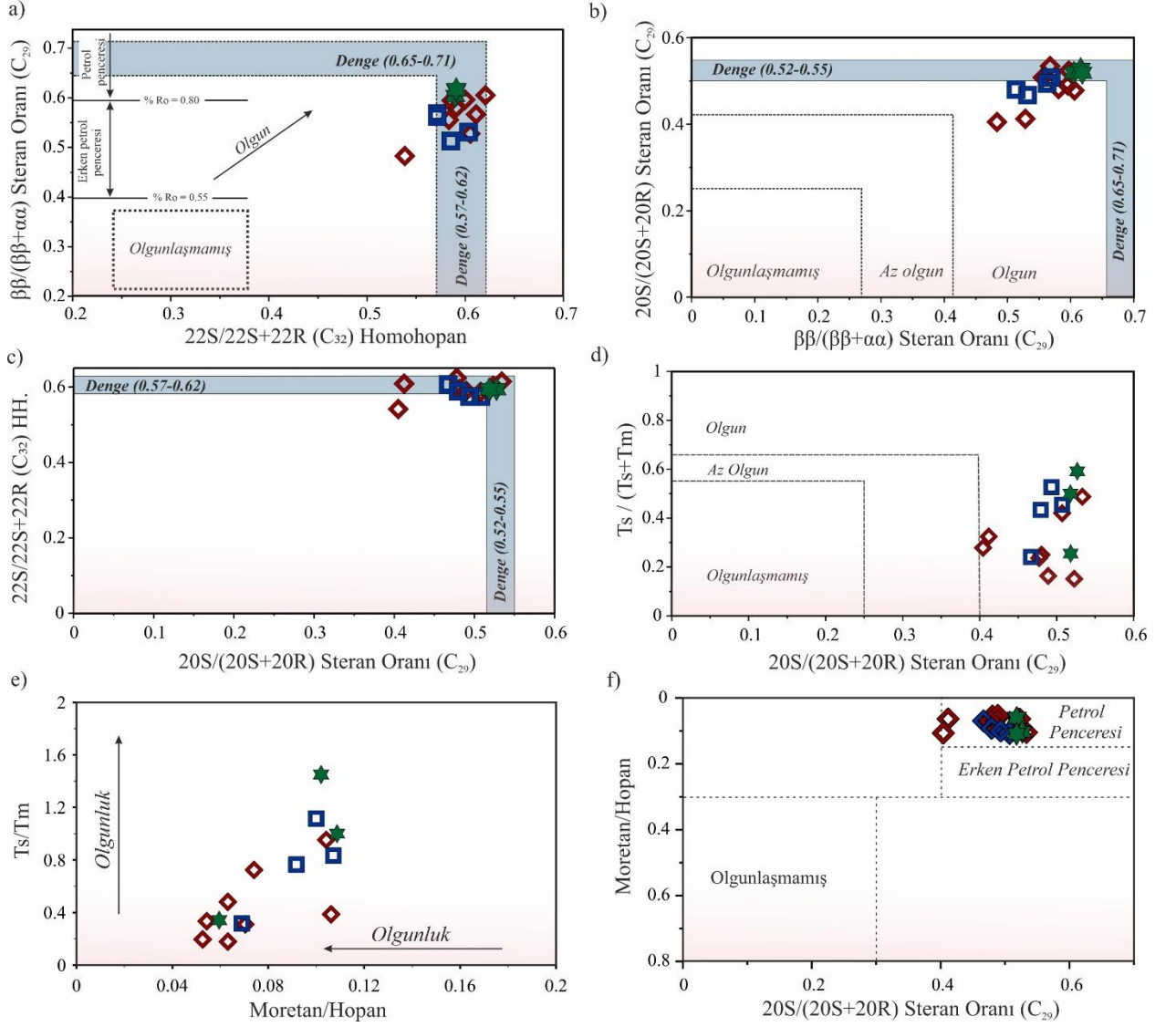
Gaz kromatografi-kütle Spektrometre analizinde, Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ve petrol örneklerine ait m/z 191 terpan ve m/z 217 steran dağılımları kullanılarak biyomarker olgunluk parametreleri hesaplanmış ve Adıyaman bölgesi Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ile petrol örneklerinin olgunlukları değerlendirilmiştir. İncelenen

örneklerin sıcaklık etkisiyle olgunlaşma derecelerindeki biyomarker dönüşüm oranlarında $20S/(20S+20R)$ steran, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran, $22S/(22S+22R)$ homohopan, $Ts/(Ts+Tm)$ ve moretan/hopan oranları kullanılmıştır.

Karaboğaz Formasyonu'na ait örneklerin $22S/(22R+22S)$ (C_{32}) homohopan oranı 0.54-0.62, $20S/(20R+20S)$ steran oranı 0.41-0.53, $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ steran oranı 0.53-0.61, $Ts/Ts+Tm$ oranı 0.15-0.32 ve Moretan/Hopan oranı 0.05-0.11 değer aralıklarında değişmektedir. Karababa Formasyonu'na ait örneklerin $22S/(22R+22S)$ (C_{32}) homohopan oranı 0.57-0.60, $20S/(20R+20S)$ steran oranı 0.47-0.51, $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ steran oranı 0.51-0.67, $Ts/Ts+Tm$ oranı 0.24-0.53 ve Moretan/Hopan oranı 0.07-0.11 değer aralıklarında değişmektedir. Adıyaman bölgesi ham petrol örneklerinin ise, $22S/(22R+22S)$ (C_{32}) homohopan oranı 0.59, $20S/(20R+20S)$ steran oranı 0.52-0.53, $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ steran oranı 0.60-0.62, $Ts/Ts+Tm$ oranı 0.25-0.59 ve Moretan/Hopan oranı 0.06-0.11 değer aralıklarında değişmektedir. Denge değerine ulaşmış veya denge değerine yakın olan $22S/(22R+22S)$ (C_{32}), homohopan oranları, $20S/(20R+20S)$ (C_{29}) ve $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C_{29}) steran oranları ve çok düşük moretan/hopan oranları Karaboğaz ve Karababa Formasyonu ve petrol örneklerinin olgun özelliğini ortaya koymaktadır.

Olgunluk ve litoloji yorumlanmasında kullanılan $Ts/(Ts+Tm)$ ve diasteran/steran oranları Karaboğaz ve Karababa Formasyonu kaynak kaya örneklerine çok düşük bolluklarda kaydedilmiştir ve bu durum parametrelerin bolluğunu kontrol eden ana faktörün olgunluktan ziyade litoloji olduğunu ortaya koymaktadır.

Karaboğaz, Karababa kaynak kayaları ve petrol örneklerinin ısısal olgunluk parametrelerinin korelasyonunu yapmak amacıyla, $22S/(22R+22S)$ (C_{32})- $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C_{29}), $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C_{29})- $20S/(20R+20S)$ (C_{29}), $20S/(20R+20S)$ (C_{29})- $22S/(22R+22S)$ (C_{32}) ve $20S/(20R+20S)$ (C_{29})- $Ts/Ts+Tm$ ikili diyagramları çizilerek olgunluk seviyeleri karşılaştırılmıştır. Diyagramlarda tüm örneklerin genel olarak birbirlerine yakın değerlere sahip olduğu ve Karaboğaz Formasyonu ve Karababa Formasyonu örnekleri ile petrol örneklerinin olgun oldukları görülmektedir (Şekil 42).



Şekil 42. Karaboğaz, Karababa kaynak kayaları ve petrol örneklerinin; a) $22S/(22R+22S)$ (C_{32})- $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C_{29}), b) $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ (C_{29})- $20S/(20R+20S)$ (Peters vd.,2005), (C_{29}), c) $20S/(20R+20S)$ (C_{29})- $22S/(22R+22S)$ (C_{32}) ve d) $20S/(20R+20S)$ (C_{29})- $Ts/Ts+Tm$, e) Moretan/ C_{30} Hopan- Ts/Tm ve f) steran ($20S/20S + 20R$) - Moretane/ C_{30} Hopan (Mackenzie vd.,1980) ikili diyagramları.

Tablo 24. Karaboğaz Formasyonu ve Karababa Formasyonu örneklerinin TOC/Piroliz, Gaz Kromatografi ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre analiz verileriyle hesaplanan olgunluk parametreleri.

	Tmax (°C)	PI	CPI / CPI ₍₁₎	22S/(22S+22R)	Ts/(Ts+Tm)	Ts/Tm	Moretan/Hopan	20S/(20S+20R)	$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$
<u>Karaboğaz Form.</u>									
KZ-5	445 °C	0.03	1.0 / 0.9	0.61	0.32	0.48	0.06	0.41	0.53
Şmbt-9 / 2038 m	441 °C	0.14	1.1 / 1.0	0.59	0.25	0.33	0.05	0.48	0.58
Cndr-1 / 1290 m	440 °C	0.24	1.1 / 0.9	0.61	0.49	0.95	0.10	0.53	0.57
Krkş-10 / 2392 m	443 °C	0.14	1.0 / 1.0	0.58	0.42	0.72	0.07	0.51	0.56
Çlg-1/ 1290 m	433 °C	0.15	0.9 / 0.9	0.59	0.16	0.20	0.05	0.49	0.59
Çlg-1/ 1308 m	432 °C	0.16	0.9 / 0.9	0.60	0.15	0.18	0.06	0.52	0.60
Çlg-1/ 1328 m	436 °C	0.10	1.1 / 1.0	0.62	0.24	0.31	0.07	0.48	0.61
Çlg-1/ 1348 m	435 °C	0.13	0.8 / 0.8	0.54	0.28	0.39	0.11	0.40	0.48
<u>Karababa-A Form.</u>									
KA-5	435	0.02	0.9 / 0.8	0.60	0.24	0.32	0.07	0.47	0.53
Şmbt-9 / 2118m	437	0.12	1.1 / 0.9	0.59	0.43	0.76	0.09	0.48	0.51
Cndr-1 / 2564 m	443	0.22	1.0 / 0.9	0.57	0.45	0.83	0.11	0.51	0.57
Krkş-10 / 2490m	443	0.17	1.0 / 1.1	0.57	0.53	1.12	0.10	0.49	0.56
<u>Petrol Örnekleri</u>									
Şambayat Petrol Örn.	-	-	1.0 / 0.9	0.59	0.25	0.34	0.06	0.52	0.60
Cendere Petrol Örn.	-	-	1.0 / 1.0	0.59	0.59	1.45	0.10	0.53	0.62
Karakuş Petrol Örn.	-	-	1.0 / 1.0	0.59	0.50	1.00	0.11	0.52	0.61
<p>Tmax (Peters ve Cassa, 1994); PI (Üretim İndeksi, S₁/S₁+S₂) (Peters ve Cassa, 1994); Karbon tercih indeksi CPI (Bray ve Evans,1961), CPI₍₁₎ (Peters ve Moldowan, 1993); 22S/(22S+22R) C₃₂ Homohopan oranı (Denge değeri 0.57-0.62, Seifert ve Moldowan 1986); Ts/Ts+Tm, Ts/Tm (Seifert ve Moldowan 1978; Hunt 1995); Moretan/Hopan (Seifert ve Moldowan 1981; Cornford vd. 1983; Curiale 1986; Grantham 1986; Bazhenova ve Arefiev 1990); 20S/(20S+20R) C₂₉ Steran oranı (Denge değeri 0.52-0.55, Mackenzie vd. 1980; Spiro 1984; Waples ve Machihara 1991; Seifert ve Moldowan 1981, 1986; Peters ve Moldowan 1993); $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ C₂₉ Steran oranı (Denge değeri 0.67-0.71, Seifert ve Moldowan 1986).</p>									

4.4. Kaynak Kaya-Petrol Korelasyonu

Kaynak kaya-petrol korelasyon çalışmasının amacı bir petrol örneğinin hangi kaynak kayadan türediğini belirlemektir. Jeokimyasal korelasyon çalışmaları, petrol ve kaynak kaya arasındaki bileşimsel benzerliklere veya farklılıkların ayırt edilmesine dayanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984).

Bir rezervuarda kapanlanan petrol, bir kaynak kaya boyunca dağılmış olan kerojenden üretilmiştir. Birincil göç sırasında, kerojenden üretilen petrol bileşiklerinin yalnızca belirli bir kısmı göç ederken, bir kısmı ise her zaman kaynak kayada kalır. Bu görüşe dayanarak, bir kaynak kaya içerisindeki çözücülerle çözünemeyen kerojen, kaynak kayadan özütlenen bitüm ve bu kaynak kayadan üretilen petrol olmak üzere üç temel organik bileşen arasındaki kökensel ilişki korelasyon çalışmalarının çıkış noktasını oluşturmuştur (Tissot ve Welte, 1984).

Genel olarak, korelasyon çalışmaları belirli bileşiklerin göreceli dağılım modellerine dayandırılır. Kerojen, bitüm ve petrol için korelasyon parametreleri benzer veya farklı biyomarker parametreleri ile karakterize edilir. Benzerlik veya farklılık derecesi, petroler ve kaynak kayalar arasındaki ilişkiyi kanıtlar veya çürütür. Hiçbir zaman yalnızca bir korelasyon parametresine güvenilmemesi ve birkaç bağımsız korelasyon kriterinin uygulanması tavsiye edilir.

Korelasyon çalışmaları detaylı analizler gerektirmektedir. Bunun nedeni, depolanmış/birikmiş bir petrolün bileşiminin, kaynak kayaya karşılık gelen bitümden itibaren göç süreçleri yaşayarak kısmen değişmiş olmasıdır. Bu nedenle, petrol-kaynak kaya korelasyon parametreleri, karşılaştırılabilir fizikokimyasal davranış sergileyen steroid veya triterpenoid hidrokarbonlar gibi belirli moleküllerin hidrokarbon dağılım modelleri hakkında ayrıntılı bilgi içermelidir. Korelasyon çalışmalarında petroler ile kaynak kaya içinde bulunan kimyasal bileşenlerin birbiriyle deneştirilmesi, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre (GC-MS) analizleri yardımıyla yapılmaktadır. Petroler ile kaynak kaya arasındaki benzerlikler ve farklılıklar bu analizler ile ortaya çıkarılmaktadır.

Kullanılan en yaygın korelasyon araçlarından birisi biyomarkerlerdir. Steran ve terpan hidrokarbon dağılımlarını, ayrıca, n- veya izo-alkanlar gibi daha az spesifik bir kökene sahip hidrokarbon molekülleri yaygın olarak kullanılan korelasyon parametreleridir. Birkaç korelasyon parametresine dayanan petrol-kaynak kaya korelasyon çalışmalarının ilk örneklerinin birinde, korelasyon parametreleri olarak steranların ve triterpanların dağılım modelleri kullanılmıştır (Welte, 1975).

Olgunlaşma etkilerine ek olarak, biyolojik bozunma, petrol-petrol korelasyonunu engeller veya imkânsız hale getirir. Az veya orta derecede biyolojik olarak bozulmuş ham petrolerde, mikroorganizmalar tarafından kolayca değiştirilmeyen karakteristik petrol bileşenleri seçilmelidir. Steranlar ve triterpanların genellikle orta derecede bozulmuş ham petrollerdeki biyolojik bozunmadan etkilenmediği bilinmektedir (Weite vd., 1982). Bu nedenle bahsedilen durumlarda hala korelasyon parametresi olarak kullanılması uygundur.

Bu tez kapsamında, Adıyaman bölgesindeki farklı sahalardan (Şambayat, Cendere ve Karakuş kuyuları) alınan ham petrol örneklerinin Karaboğaz ve Karababa Formasyonu kaynak kayalarıyla benzerlikleri araştırılarak, petrol örneklerinin ya tek bir kaynak kayadan ya da her iki kaynak kayadan türeyerek karışım bir petrol olup olmadığı belirlenmeye çalışılmıştır.

Petrollerin kökenlerinin yani hangi kaynak kayadan türediklerinin belirlenmesi amacıyla, organik jeokimyasal analizler sonucu elde edilen parametreler karşılaştırılarak kaynak kaya-petrol korelasyonu yapılmıştır. Değerlendirmelerde arazi çalışmaları sırasında alınan saha örnekleri, TPAO tarafından açılmış Şambayat-9, Cendere-1 ve Karakuş-10 kuyularından alınan Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarına ait kuyu kırıntı örnekleri ile aynı kuyulardaki ham petrol örnekleri üzerinde yapılan Gaz Kromatografi ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre analiz sonuçları kullanılmıştır. Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ile petrol örneklerinin birbirleriyle olan ilişkilerinin daha net görülmesi ve karşılaştırılması amacıyla GC ve GC-MS analiz verileri kullanılarak ilgili diyagramlar oluşturulmuştur.

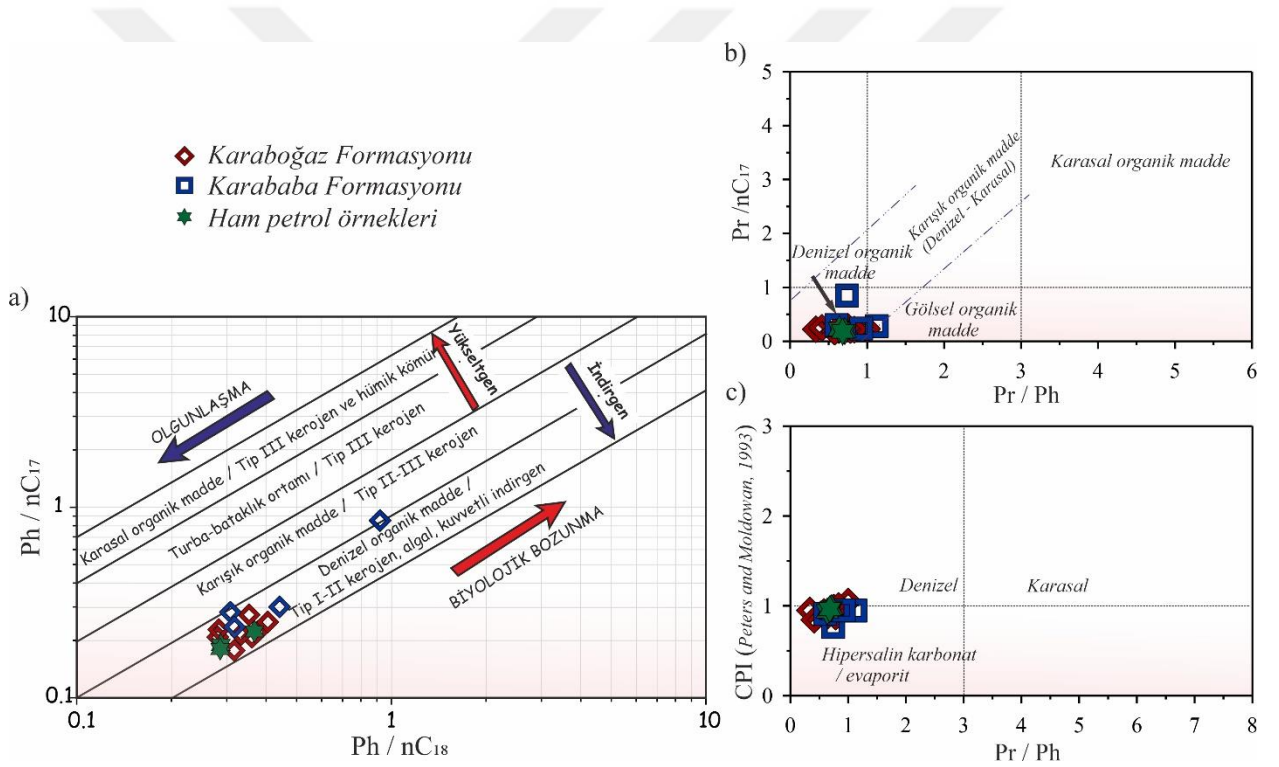
4.4.1. *n*-alkan ve İzoprenoidler

Karaboğaz ve Karababa Formasyonları ile ham petrol örneklerine ait gaz kromatogramındaki bileşen dağılımları birbirlerine çok benzemektedir. Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örnekleri tam bir *n*-alkan serisi dağılımı (sırasıyla; nC_{12} - nC_{35} , nC_{13} - nC_{35} , nC_5 - nC_{36}) aralığındadır ve *n*-alkan serisinin nispi bolluğu, izoprenoidlerden (Pr ve Ph) önemli ölçüde yüksektir.

Tüm örneklere ait gaz kromatogramlarında düşük karbon numaralı *n*-alkanların baskın olduğu bir dağılım söz konusudur ve bu *n*-alkan dağılım modeli, yüksek oranda denizel organik madde girdisi içeren kaynak kayaların temel bir özelliğidir (Peters vd., 2005). Ayrıca, 1'den daha düşük değerlerde hesaplanan TAR değeri de tüm örneklerdeki denizel organik madde varlığı yorumunu desteklemektedir. Diyajenez sırasındaki oksijen seviyesinin belirleyicisi olarak, oksik koşulları gösteren pristan ile anoksik koşulları gösteren fitan, Karaboğaz, Karababa

Formasyonları ile ham petrol örneklerinde Pr/Ph oranı sırasıyla 0.3-1.1 (*ort.* 0.6), 0.7-1.1 (*ort.* 0.8) ve 0.6-0.7 (*ort.* 0.6) değer aralıklarında hesaplanmıştır ve tüm örneklerde anoksik bir çökel ortamını işaret etmektedir. Tüm örneklerde hesaplanan CPI değeri 1'den küçük veya 1 civarında olup karbonatlı kaynak kayayı temsil etmektedirler.

Kaynak kaya litolojisinin ve çökelme ortamının belirlenmesi amacıyla Pr/nC₁₇ – Ph/nC₁₈, Pr/Ph- Pr/nC₁₇ ve Pr/Ph – CPI diyagramları çizilmiştir (Şekil 43). Pr/nC₁₇ ve Pr/nC₁₈ oranlarının nispeten düşük değerlerde olması, Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ile petrol örneklerinin denizel organik madde içeren indirgeyici ortamlarda depolanmış olduğunu göstermektedir (Şekil 43-a). Pr/Ph - Pr/nC₁₇ Pr/Ph – CPI diyagramları da tüm örneklerin denizel çökelme ortamı koşullarında biriktiğini doğrulamaktadır (Şekil 43-b,c).



Şekil 43. Karaboğaz ve Karababa Formasyonları ile petrol örneklerine ait a) Pr/nC₁₇-Ph/nC₁₈, b) Pr/Ph-Pr/nC₁₇, c) Pr/Ph-CPI diyagramları (Peters vd. 2005).

4.4.2. Biyomarker Parametreleri

Karaboğaz ve Karababa formasyonları ile petrol örneklerine ait m/z 191 terpan dağılımları genel olarak birbirlerine benzer dağılım sunmaktadır. Karbonat kaynak kayalarından elde edilen petroller, yüksek C₂₂/C₂₁ trisiklik terpan ve düşük C₂₄/C₂₃ trisiklik terpan ile karakteristiktir (Peters vd.,2005). C₂₂/C₂₁ trisiklik terpan oranı <0.5 şeyl kaynak

kayaları, >0.5 karbonat kaynak kayaları ifade etmektedir (Grantham ve Wakefield 1988). Analiz edilen Karaboğaz ve Karababa Formasyonu örnekleri ile petrol örnekleri, genel olarak yüksek C_{22}/C_{21} tt ve düşük C_{24}/C_{23} tt değerleri göstermektedir. Bu bilgiler doğrultusunda oluşturulmuş olan $C_{22}/C_{21}-C_{24}/C_{23}$ tt diyagramında örneklerin karbonat kaynak kaya litolojisini yansıttığı görülmektedir (Şekil 44-a). $C_{29}NH/C_{30} H - C_{35} S/ C_{34}S$ diyagramında örneklerin karbonat içeriği ve anoksik çökeltme ortamını işaret etmektedir (Şekil 44-b). C_{23} tt'nin baskın pik olması, yüksek $C_{24} tet/C_{26} tt$ oranı, yüksek $C_{29}NH / C_{30} H$ oranı, yüksek $C_{35} S/C_{34} S$ hopan oranı ve düşük $Ts/(Ts+Tm)$ oranı tüm örneklerin kaynak kayası için denizel karbonat fasiyesini ve anoksik çökeltme ortamını gösterir.

Karaboğaz ve Karababa formasyonu örnekleri ile petrol örneklerinin ağırlıklı olarak düşük C_{19}/C_{23} tt ve yüksek C_{23}/C_{24} tt değerleri, C_{23} trisiklik terpanın C_{19} ve C_{20} trisiklik terpanlara göre yüksek bollukta kaydedilmesi, yüksek $C_{23}tt/C_{30}$ Hopan oranı, yüksek Steran/Hopan oranı ve çok düşük değerlerde hesaplanan Oleanan değerleri Peters vd. (2005)'in de önerdiği gibi denizel organik madde ve ortamını işaret etmektedir. Buna ek olarak, Pr/Ph- $C_{31} 22R/C_{30} H$. diyagramı ve $C_{19}/(C_{19}+C_{23})-C_{24}tet/(C_{24}tet+C_{23} tt)$ ikili diyagramlarında da tüm örneklerin denizel organik madde alanına düştüğü görülmektedir (Şekil 44-c,d).

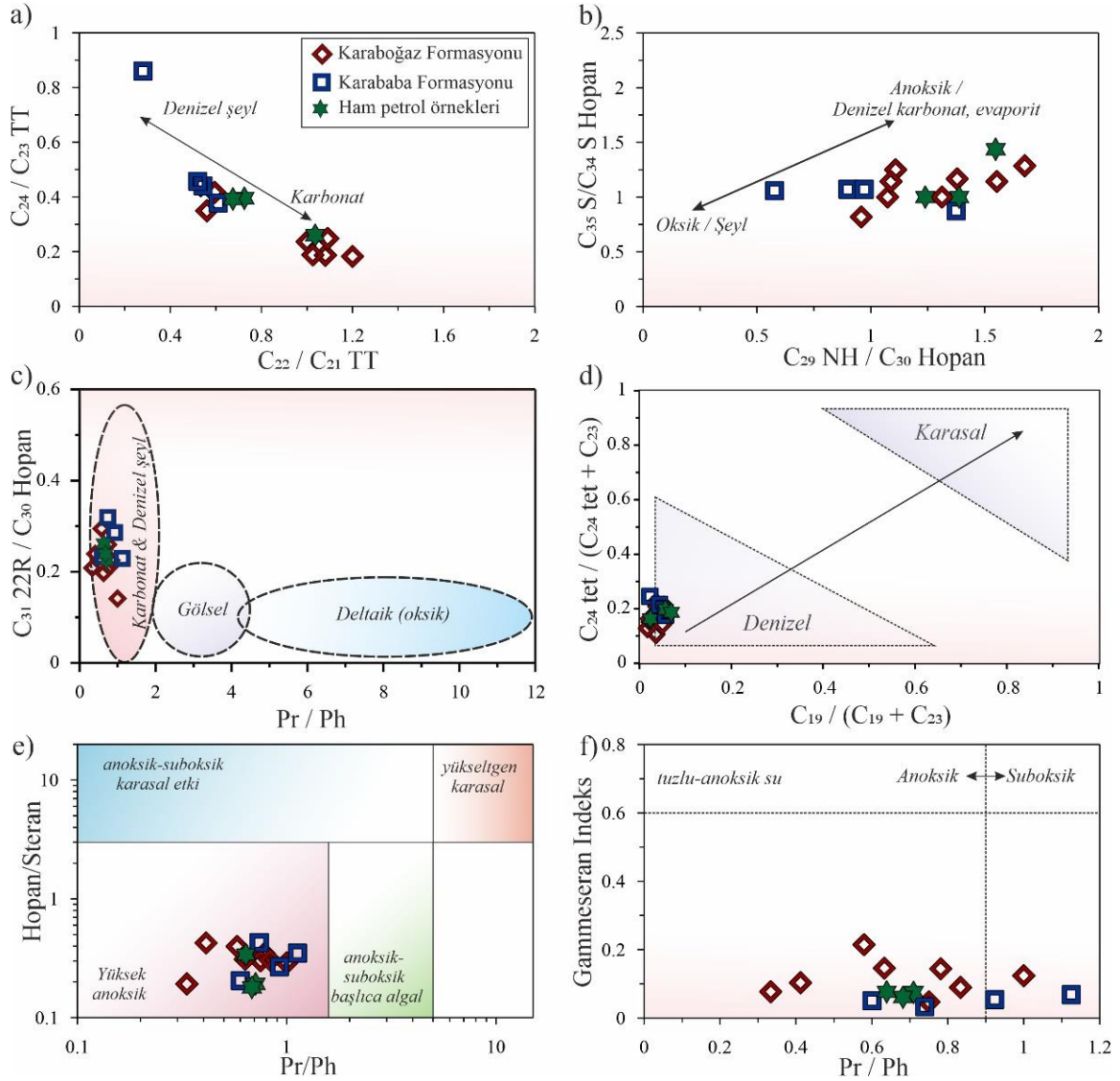
Yüksek hopan/steran oranı karasal girdiyi gösterirken, düşük oranlar denizel kaynaklı petrol için tipiktir. Hopan/steran ve Pr/Ph ikili diyagramında (Subroto vd., 2010), tüm örneklerin yüksek anoksik alana düştüğü görülmektedir (Şekil 44-e).

Tabakalı anoksik su kolonlarında (hipersalin) depolanan kaynak kayalar ve petroler genellikle yüksek gammaseran indekslerine sahiptir (Peters vd., 2005). Yüksek tuzluluğa tipik olarak dip sularında yoğunluk katmanlaşması ve düşük oksijen içeriği (düşük Eh) eşlik eder ve bu da daha düşük Pr / Ph ile sonuçlanır. Gammaseran indeksi ile Pr/Ph oranı arasındaki ilişkinin görüldüğü Gammaseran İndeksi-Pr/Ph oranı diyagramında, analiz edilen tüm kaynak kaya ve petrol örnekler düşük tuzlu bir çökeltme ortamını işaret etmektedir (Şekil 44-f).

Karaboğaz ve Karababa formasyonları ile petrol örneklerine ait m/z 217 steran dağılımları da genel olarak benzerlikler göstermektedir.

Diasteran/steran oranı, karbonat ve kırıntılı kaynak kayaları ayırt etmek için yaygın olarak kullanılır (Mello vd., 1988, Peters vd., 2005). Düşük diasteran/steran oranı anoksik kilce fakir karbonat kaynak kayaları gösterir. Karbonat çökellerinin diyajenezi sırasında, bakteriyel aktivite bikarbonat ve amonyum iyonları sağlayarak artan su alkalinitesine sebep olur. Yüksek pH ve düşük Eh şartlarında kalsit çökeltme eğilimi göstererek organik madde korumasını sağlar (Peters vd., 2005). Yüksek diasteran/steran oranı ise kil bakımından zengin kaynak kayalardan

elde edilen petrolün tipik özelliğidir ve bazı ham petrolerde yüksek termal olgunluktan (Seifert ve Moldowan, 1979, Peters vd., 2005) ve/veya ağır biyolojik bozunmadan (Zumberge 1984; Alavi 2007) kaynaklanabilir. İncelenen tüm örneklerde hesaplanan diasteran/steran oranı genellikle düşük oranlardadır ve anoksik, kilce fakir karbonat kaynak kayayı işaret etmektedir. Ancak, diasteran/steran oranı Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinde, Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı ve ham petrol örneklerine kıyasla daha yüksek değerlerdedir.



Şekil 44. a) C_{22}/C_{21} - C_{24}/C_{23} tt diyagramı, b) $C_{29} NH$ - $C_{35} S/C_{34} S$ diyagramı (Peters vd., 2005), c) Pr/Ph - $C_{31} 22R/C_{30} H$. diyagramı (Peters vd., 2005), d) $C_{19}/(C_{19}+C_{23})$ - $C_{24}tet/(C_{24}tet+C_{23} tt)$ (Philp ve Gilbert, 1986), e) Pr/Ph -Hopan/Steran diyagramı (Subroto vd., 2010), f) Gammaceran İndeksi- Pr / Ph diyagramı (Peters vd., 2005).

Çökeltme ortamını karakterize etmek için kullanılan C_{27} , C_{28} ve C_{29} steran konsantrasyonları (Haung ve Meinschein, 1979; Peters vd., 2005), Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ile petrol örneklerinde farklılıklar göstermektedir. Tüm örneklerde baskın steran C_{27} olarak kaydedilmiş olup, Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örneklerinin büyük bir çoğunluğunda ve petrol örneklerinin tümünde $C_{27}>C_{28}>C_{29}$ şeklinde, Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin tümünde de $C_{27}>C_{29}>C_{28}$ şeklinde bir sıralama söz konusudur. $C_{28}/C_{29}-C_{28}/C_{27}$ ikili diyagramında Karaboğaz Formasyonu örnekleri ve petrol örneklerinin $C_{27}>C_{28}>C_{29}$, Karababa Formasyonu örneklerinin $C_{27}>C_{28}<C_{29}$ alanına düştüğü görülmektedir (Şekil 45-a). Bununla birlikte, $C_{27}-C_{28}-C_{29}$ steranların nispi miktarlarının üçgen diyagramında tüm örnekler karbonat kaynak ortamına sahip denizel depolanma ortamında üretilen hidrokarbonları göstermektedir (Şekil 45-b).

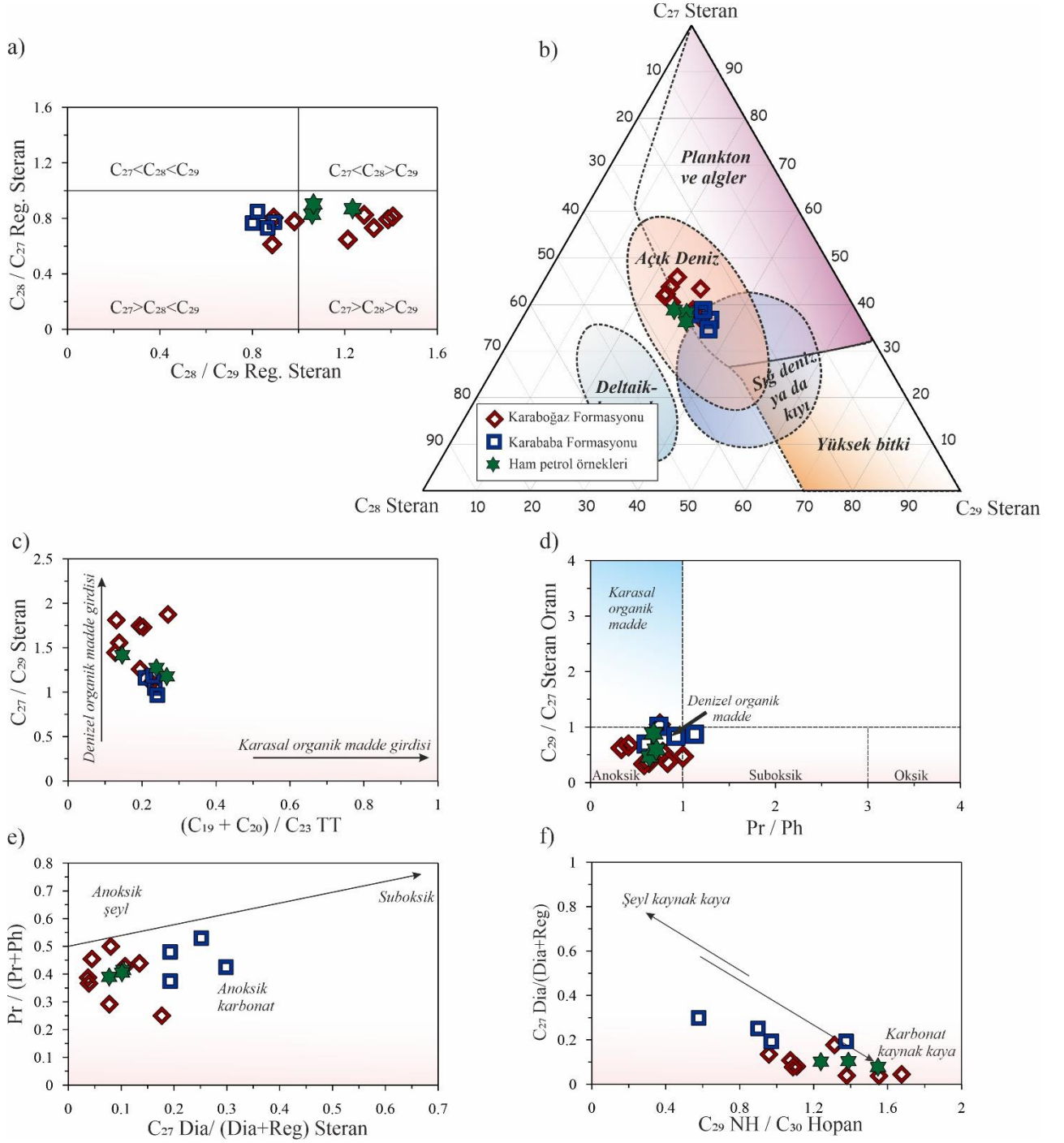
Denizel ve karasal organik madde girdisinin belirlenmesinde kullanılan C_{27}/C_{29} steran oranı (Huang ve Meinschein, 1979; Hatem vd. 2016), Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ve petrol örneklerinde sırasıyla 1.11-1.88 (ort. 1.57), 0.97-1.19 (ort. 1.09), 1.18-1.42 (ort. 1.29) arasında hesaplanmıştır ve bu değerler tüm örneklerde denizel organik madde katkısını göstermektedir. Bu durumun net bir şekilde görülebilmesi için oluşturulan C_{27}/C_{29} steran- $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ diyagramında tüm örneklerin denizel organik madde kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 45-c). Ayrıca, tüm örneklerde C_{27} steranın C_{29} sterana oranla daha baskın olması denizel organik maddeyi işaret etmektedir.

Denizel çökeltme ortamları, $C_{29}/C_{27} < 1$ düzenli steran oranı ile karakterize edilmektedir (Peters vd., 2005). Pr/Ph- C_{29}/C_{27} steran diyagramında tüm örneklerin denizel organik madde katkılı anoksik bir ortamda depolandığı görülmektedir (Şekil 45-d).

Çökeltme ortamları tarafından kontrol edilen C_{27} Dia/(Dia + Reg) steranlar ile Pr/ (Pr+Ph) arasında pozitif bir ilişki vardır (Moldowan vd., 1994, Peters vd., 2005). Pr/(Pr+Ph) oranı, depolanma sırasında su kolonunun oksidatif mukavemetine (Eh) paralel şekilde, diasteranların artışıyla ölçüldüğü gibi, kil içeriğine bağlı olarak artar. C_{27} Dia/(Dia+Reg) steranlar ile Pr/(Pr+Ph) arasındaki ilişkiye bağlı olarak çizilen ikili diyagramda tüm örnekler anoksik karbonat kaynağını göstermektedir (Şekil 45-e).

Genel olarak, yüksek diasteran içerikleri karasal fasiyeler (kilce zengin) için, düşük diasteran oranları karbonat kayalar için karakteristiktir (Mello vd., 1988; Peters vd., 2005; Zumberge, 1984). $C_{29}NH/C_{30}H-C_{27}$ Dia/(Dia+Reg) diyagramında Karaboğaz, Karababa Formasyonları ile petrol örneklerinin kilce fakir karbonat kaynaklı alana düştüğü görülmektedir (Şekil 45-f).

Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerinin karbonat kaynak kayadan türediğini gösteren biyomarker verileri Tablo 25’de özetlenmiştir.

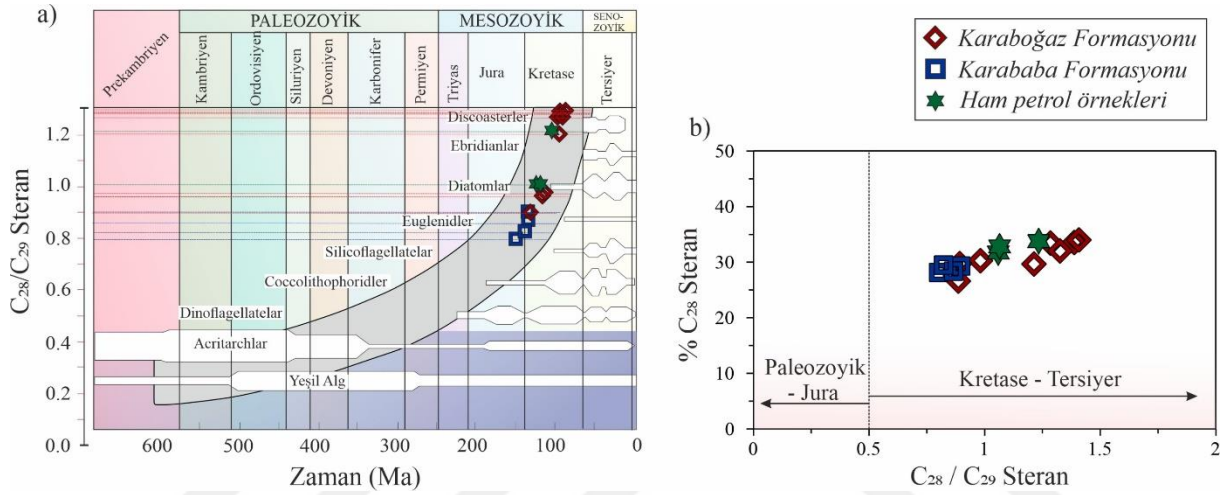


Şekil 45. Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerine ait a) C_{28}/C_{29} steran- C_{28}/C_{27} steran diyagramı, b) C_{27} - C_{28} - C_{29} steran üçgen diyagramı (Huang ve Meinschein, 1979), c) $(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ tt- C_{29}/C_{27} steran diyagramı, d) C_{29}/C_{27} Düzenli steran diyagramı (Peters vd., 2005), e) C_{27} Dia/(Dia+Reg)-Pr/(Pr+Ph) diyagramı, f) $C_{29}NH/C_{30}H$ - C_{27} Dia/(Dia+Reg) (Peters vd., 2005).

Tablo 25. Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerinin karbonat kaynak kayadan türediğini gösteren biyomarker parametreleri.

Biyomarker Parametreleri	Karbonat Kaynak Kaya (Literatür)	Karaboğaz Formasyonu	Karababa Formasyonu	Ham Petrol Örnekleri
Pr/Ph	Düşük (≤ 1) (1, 2, 5, 8, 9)	0.4 – 1.0 (ort. 0.6)	0.6 – 1.1 (ort. 0.8)	0.6 – 0.7 (ort. 0.7)
Ph/nC ₁₈	Yüksek (≥ 0.3) (2, 5)	0.3 – 0.4 (ort. 0.4)	0.3 – 0.9 (ort. 0.5)	0.3 – 0.4 (ort. 0.3)
C ₂₂ /C ₂₁ TT	Yüksek (11)	0.56-1.20 (ort. 0.88)	0.28-0.61 (ort. 0.48)	0.67-1.04 (ort. 0.81)
C ₂₄ /C ₂₃ TT	Düşük (11)	0.18 – 0.44 (ort. 28)	0.38 – 0.86 (ort. 0.53)	0.26 -0.40 (ort. 0.35)
C ₂₄ tet / C ₂₆ (22S+22R) tt	Yüksek (>1) (2, 6)	1.3 – 2.4 (ort. 1.7)	0.9 – 1.3 (ort. 1.1)	1.1 – 1.6 (ort. 1.2)
C ₃₁ R / C ₃₀ Hopan	Yüksek (>0.25)	0.14 – 0.29 (ort. 21)	0.23 – 0.32 (ort. 0.27)	0.22 – 0.26 (ort. 0.24)
C ₂₉ NH/ C ₃₀ Hopan	Yüksek (>0.6) (9, 10, 11)	0.96 – 1.6 (ort. 1.2)	0.6 – 1.4 (ort. 0.95)	1.2 – 1.5 (ort. 1.3)
C ₃₅ / C ₃₄ HH Oranı	Yüksek (>0.8) (3, 9, 11)	0.8 – 1.4 (ort. 1.1)	0.7 – 1.04 (ort. 0.9)	1.07 – 1.4 (ort. 1.2)
Ts/(Ts+Tm)	Düşük (3)	0.15 - 0.49 (ort. 0.28)	0.24 - 0.53 (ort. 0.41)	0.25 - 0.59 (ort. 0.44)
C ₂₇ , C ₂₉ Steran Oranları	C ₂₇ > C ₂₉ (11)	C ₂₇ : 0.37 - 0.46 (ort. 41.68) C ₂₉ : 0.24 - 0.31 (ort. 27.15)	C ₂₇ : 0.35 - 0.39 (ort. 37.05) C ₂₉ : 0.33 - 0.36 (ort. 34.12)	C ₂₇ : 0.36 - 0.39 (ort. 37.79) C ₂₉ : 0.27 - 0.31 (ort. 29.41)
Diasteran/Steran	Düşük (1)	0.05 – 0.38 (ort. 0.1)	0.38 – 0.79 (ort. 0.5)	0.09 – 0.12 (ort. 0.1)
Kaynakça; (1) Hughes (1984), (2) Palacas (1984), (3) McKirdy vd. (1983), (4) Connan ve Dessort (1987), (5) Connan (1981), (6) Connan vd. (1986), (7) Riolo vd. (1986), (8) Moldowan vd. (1985), (9) ten Haven vd. (1988), (10) Fan Pu vd. (1987), (11) Peters vd. (2005).				

C_{28}/C_{29} düzenli steran oranları, denizel kaynaklı kaynak kaya ve petrolde jeolojik yaşın belirlenmesinde kullanılmaktadır (Peters vd., 2005). C_{28}/C_{29} düzenli steran oranları; <0.7 Paleozoyik ve Jura yaş aralığını, > 0.7 oranları ise Üst Jura ile Kretase-Tersiyer yaş aralığını göstermektedir (Grantham ve Wakefield, 1988; Zumberge, 1984). Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ile petrol örneklerinin C_{28}/C_{29} düzenli steran oranları sırasıyla 0.89-1.21, 0.82-0.90 ve 1.06-1.23 değer aralığında değişmektedir ve bu değerler Kretase-Tersiyer aralığındaki bir yaşı işaret etmektedir (Şekil 46).



Şekil 46. Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerinin; a) C_{28}/C_{29} steran (Peters vd., 2005), b) C_{28}/C_{29} - C_{28} steran yaş diyagramları (Zumberge, 1984; Peters vd., 2005).

Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerinin denizel organik madde kaynaklı olduğunu gösteren biyomarker parametreleri Tablo 26'de özetlenmiştir.

Tablo 26. Karaboğaz Formasyonu, Karababa Formasyonu ve ham petrol örneklerinin denizel organik madde kaynaklı olduğunu gösteren biyomarker parametreleri.

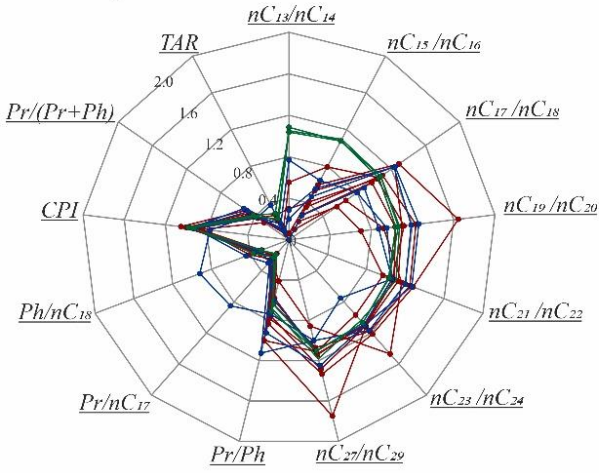
Biyomarker Parametreleri	Denizel Ortam	Karaboğaz Formasyonu	Karababa Formasyonu	Ham Petrol Örnekleri
Pr / Ph	≤ 2 (3)	0.4 – 1.0 (ort. 0.6)	0.6 – 1.1 (ort. 0.8)	0.6 – 0.7 (ort. 0.7)
Pr / nC ₁₇	Düşük (<0.5) (3)	0.2 – 0.3 (ort. 0.2)	0.2 – 0.9 (ort. 0.4)	0.2 (ort. 0.2)
C ₂₃ TT/ C ₃₀ Hopan	Yüksek (1, 2)	1.21–2.25(ort. 0.52)	0.37 – 1.95 (ort. 1.22)	1.46 – 2.93 (ort. 2.38)
Steran / Hopan	Yüksek (3)	2.3 – 5.2 (ort. 3.2)	2.0 – 3.7 (ort. 2.9)	2.9 – 5.6 (ort. 4.5)
Oleanan	Düşük ya da yok (3)	0.00 – 0.02 (ort. 0.01)	0.00 – 0.02 (ort. 0.01)	0.00 – 0.02 (ort. 0.01)

Kaynakça; (1) Aquino Neto vd. 1983, (2) Mello vd. 1988, (3) Peters and Moldowan, 1993.

Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı ve Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örnekleri ile Şambayat, Cendere ve Karakuş kuyularından alınan ham petrol örnekleri arasında genetik bir ilişki olup olmadığını belirlemek, farklılıkları tanımlamak ve petrolerin kaynak kayasını tespit etmek amacıyla yıldız diyagramlar çizilmiştir (Şekil 47).

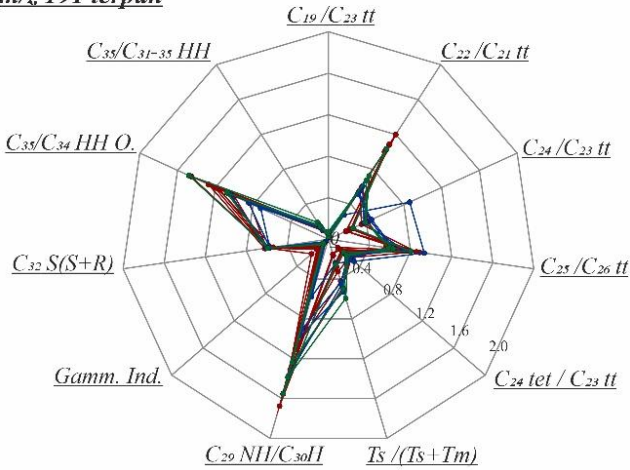
Kaynak kaya-petrol korelasyonu için, Gaz Kromatografisi ve Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometre analiz verilerinden seçilen n-alkan ve izoprenoid oranları, terpan ve steran parametreleri kullanılmıştır. İncelenen örneklerin yıldız diyagramlarında, genel olarak her iki kaynak kaya ve petrol örneklerinin benzer bir dağılımı yansıttığı görülmektedir.

n-alkan ve izoprenoidler

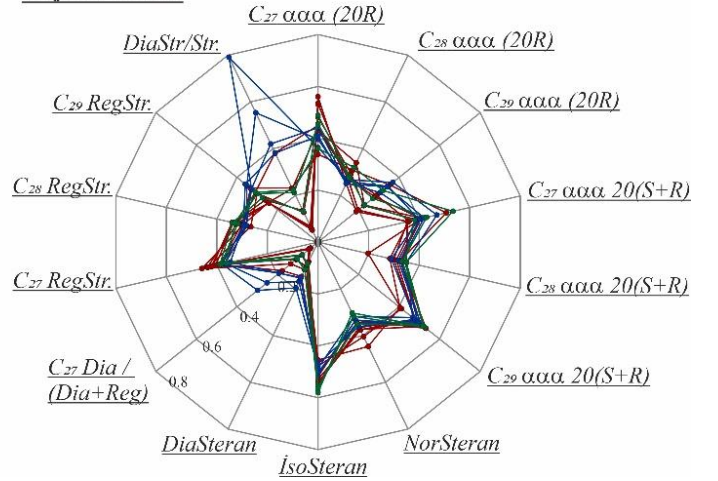


- Karaboğaz Formasyonu
- Karababa Formasyonu
- Petrol Örnekleri

m/z 191 terpan



m/z 217 steran



Şekil 47. Kaynak kaya-petrol korelasyonu için n-alkan, m/z 191 terpan ve m/z 217 steran parametreleri kullanılarak çizilen yıldız diyagramları.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada Adıyaman bölgesi Üst Kretase yaşlı Karaboğaz Formasyonu ve Karababa Formasyonu kaynak kayaları ile ham petrol örneklerinin TOC, piroliz, GC, GC-MS analizleri ile organik jeokimyasal özellikleri belirlenerek şu sonuçlara ulaşılmıştır:

1. İnceleme alanında, Karaboğaz ve Karababa formasyonlarına ait ölçülü stratigrafik kesitlerden Karaboğaz Formasyonu kireçtaşlarının kalınlığının 4.5m ve Karababa Formasyonu killi kireçtaşlarının kalınlığının ise 4.6 m olduğu tespit edilmiştir.

2. Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örnekleri ile Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin Toplam organik karbon (TOC) değerleri sırasıyla % 0.89-6.58 (*ort.* 2.07) ve % 0.45-2.39 (*ort.* 1.58) arasındadır ve bu değerlere göre Karaboğaz Formasyonu zengin, Karababa Formasyonunun da iyi kaynak kaya özelliği taşıdığı belirlenmiştir.

3. Hidrokarbon potansiyelinin yorumlanmasında kullanılan potansiyel ürün değeri (S_1+S_2) Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örnekleri ile Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinde sırasıyla 3.65-42.53 (*ort.* 10.76) ve 1.68-14.54 (*ort.* 7.80) aralığında olup her iki formasyonun da iyi kaynak kaya özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

4. Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örnekleri ile Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin, HI -OI, HI-Tmax, S_2 -TOC diyagramları ile HI ve S_2/S_3 değerlerine göre Tip II kerojen olduğu belirlenmiştir.

5. Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örnekleri ile Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin Tmax değerleri sırasıyla 432-445 °C (*ort.* 436 °C) ve 432-446 °C (*ort.* 436 °C) aralığında, PI değerleri sırasıyla 0.02-0.24 (*ort.* 0.13) ve 0.01-0.22 (*ort.* 0.08) aralığında değişmektedir ve Tmax ile PI değerleri birbirleriyle uyumlu olarak Karaboğaz ve Karababa formasyonu örneklerinin olgun olduğunu göstermektedir.

6. Karaboğaz Formasyonu kireçtaşı örnekleri ile Karababa Formasyonu killi kireçtaşı örneklerinin gaz kromatogramlarında, genel olarak düşük karbon numaralı n-alkanların yüksek karbon numaralı n-alkanlara oranla daha baskın olduğu unimodal bir dağılım kaydedilmiş ve TAR değerleri çok düşük değerlerde hesaplanmıştır. Bu veriler Karaboğaz ve Karababa formasyonu örneklerinin denizel organik madde içeriğini göstermektedir. Pr/Ph oranı Karaboğaz ve Karababa formasyonu örneklerinde sırasıyla 0.3-1.0 (*ort.* 0.7) ve 0.6-1.1 (*ort.* 0.8) aralığında hesaplanmıştır ve bu oranlar her iki formasyon örnekleri için anoksik bir çökelt ortamına işaret etmektedir. Düşük izopreniod/n-alkan oranları (Pr/nC₁₇ ve Ph/nC₁₈)

Karaboğaz ve Karababa formasyonu örneklerinin denizel organik maddeden kaynaklandığını, indirgen ortamı ve organik maddenin egemen Tip II olduğunu göstermektedir. 1'e çok yakın olarak hesaplanan CPI değerleri ise Karaboğaz ve Karababa formasyonu örneklerinin olgun karakterde olduğunu ortaya koymaktadır.

7. Şambayat, Cendere ve Karakuş kuyularından alınan ham petrol örneklerinin Gaz kromatogramları, düşük karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu unimodal bir dağılım ile karakterize edilmiş ve bu n-alkan dağılım özelliği genellikle analiz edilen petrol örneklerinde biyodegradasyonun gözlenmediğini şeklinde yorumlanmıştır. Pr/Ph oranı 0.06-0.07 (*ort.* 0.07) aralığında hesaplanmış ve denizel anoksik bir çökeltme ortamını işaret etmektedir. 0.02-0.03 (*ort.*0.02) aralığındaki TAR değeri petrol örneklerinin türediği kaynak kayaya denizel girdinin olduğu kanıtlamaktadır. Düşük izopreniod/n-alkan oranları (Pr/nC₁₇ ve Ph/nC₁₈) petrolün türediği kaynak kayanın denizel organik madde girdisi olan Tip II kerojen içeren anoksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. Tüm örneklerde 1.0 olarak hesaplanan CPI değerleri ise petrolün olgun olduğunu ve petrolün türediği kaynak kayanın karbonat kaynaklı ve örneklerinin olgun karakterde olduğunu ortaya koymaktadır.

8. Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ile petrol örneklerinin gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) analizleriyle terpan ve steran dağılımları sırasıyla m/z 191 ve m/z 217'de belirlenmiştir. Her iki kaynak kayaya ait örnekler ile petrol örneklerinde gözlenen yüksek C₂₂/C₂₁ tt, düşük C₂₄/C₂₃ tt, yüksek C₂₄ tet/C₂₆(22S+22R), yüksek C₃₁R/C₃₀ hopan, yüksek C₂₉/C₃₀ hopan, yüksek C₃₅/C₃₄ homohopan, düşük Ts/(Ts+Tm), düşük diasteran/steran ve C₂₇ steranın C₂₉ sterana oranla baskınlığı Karaboğaz ve Karababa formasyonu örneklerinin karbonat kökenli olduğunu ve petrol örneklerinin ise karbonat kökenli bir kaynak kayadan türediğini göstermektedir. Yüksek C₂₃ tt/C₃₀ hopan, yüksek steran/hopan ve çok düşük oleanan Karaboğaz ve Karababa formasyonu örnekleri ile petrolün türediği kaynak kayanın da denizel organik madde kaynaklı olduğunu doğrulamaktadır. Karaboğaz ve Karababa kaynak kayaları ile ham petrol örneklerinde C₂₈/C₂₉ steran oranları jeolojik verilerle tutarlı olarak Kretase-Tersiyer aralığındaki yaşı işaret etmektedir.

9. Karaboğaz, Karababa kaynak kayaları ve petrol örneklerinin ısısız olgunluğunu belirlemek amacıyla 22S/(22R+22S) (C₃₂) homohopan oranı, 20S/ (20R+20S) (C₂₉) ve ββ/(αα+ββ) (C₂₉) steran oranları ve moretan/hopan oranı hesaplanmıştır. Denge değerine ulaşmış veya denge değerine yakın olan 22S/(22R+22S) (C₃₂) homohopan oranları, 20S/ (20R+20S) (C₂₉) ve ββ/(αα+ββ) (C₂₉) steran oranları ile çok düşük moretan/hopan oranları

Karaboğaz ve Karababa Formasyonu ve petrol örneklerinin olgun özelliğini ortaya koymaktadır.

10. Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarının, TOC/Piroliz, Gaz Kromatografi ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre analizlerinden elde edilen n-alkan, m/z 191 terpan ve m/z 217 steran kromatogram dağılımlarına ve hesaplanan çeşitli biyomarker parametrelerine göre, örneklerin genel olarak iyiden mükemmelere kadar değişen bir aralıkta petrol potansiyeline sahip olduğu, Tip II kerojen içerdiği, anoksik bir ortamda, denizel organik madde girdisi olan karbonatça zengin bir kaynak kayadan türediği, "olgun" özelliğe sahip, petrol türüm aralığına girmiş, hidrokarbon türüm potansiyeline sahip aktif kaynak kaya oldukları tespit edilmiştir.

11. Analiz edilen Şambayat, Cendere ve Karakuş kuyuları petrol örneklerinin ise türedikleri kaynak kayanın indirgeyici koşullar altında çökelmiş olduğu, denizel organik madde içeren karbonat kaynak kayası olduğu, örneklerin olgun seviyede olduğu, benzer yaş aralığında ve aynı kökenden geldikleri sonucuna varılmıştır.

12. Biyomarker parametre oranlarıyla çizilen ikili diyagramlarda, petrol örnekleri Karaboğaz Formasyonu ile daha yakın trend göstermesine rağmen genel olarak tüm örnekler birbirlerine yakın kümelenmiştir. Yıldız diyagramlarda biyomarker özelliklerine göre incelenen her iki kaynak kaya ve petrol örnekleri de benzer kaynak kökenini göstermektedir. Bu durum Karaboğaz ve Karababa Formasyonlarının her ikisinin de petrol örnekleri için kaynak kaya olabileceğini, iki kaynak kayanın muhtemelen petrol örneklerinin oluşumuna katkıda bulunduğunu ve zamanla bir karışmanın meydana geldiğini göstermektedir.

13. Karaboğaz ve Karababa formasyonları ile ham petrol örneklerinin kaynak kaya-petrol korelasyonu analitik sonuçları, Karaboğaz ve Karababa formasyonlarının hidrokarbon ürettiğini ve petrol örneklerinin bir kaynak kayadan değil iki kaynak kayadan türeyen karışım petrol olabileceğini ortaya koymaktadır.

6. KAYNAKÇA

- Ahmed, R., 1975. Güneybatı Dicle sahasının jeolojisi (Diyarbakır-Türkiye), TPAO Rapor No, 994, Ankara, 48 s.
- Aksu, R., 1980. Hakkari-Çukurca, Harbol, Derik-Bedinan, Hazro bölgelerinin jeolojisi, TPAO Rapor No, 1460, Ankara, 58 s.
- Aksu, R., Durukan, B.A. ve Tofan, R., 2014. Adıyaman Bölgesi Geç Kretase İstifindeki Yeni Bulgular ve Öneriler, TPAO Rapor No, 5502, 136 s.
- Alavi, M., 2007. Structures of the Zagros fold-thrust belt in Iran, Am. Jour. Sci., 307, 9, 1064–1095.
- Alexander, R., Kagi, R. ve Woodhouse, G.W., 1981. Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow Subbasin, Western Australia, Am. Assoc. Petrol. Geo. Bull., 65, 235–50.
- Araç, M. ve Yılmaz, E., 1991. XI ve XII. Bölge güneyindeki kuyularda kesilen Cudi ve Mardin Gruplarının sedimantolojisi ile fasiyes, diyajenez ve rezervuar özellikleri, TPAO Rapor No, 1715, Ankara, 154 s.
- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Connan, J. ve Albrecht, P.A., 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum, In: *Advances in Organic Geochemistry, 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.), John Wiley & Sons, New York, 659–676.
- Aydemir, A., Bahtiyar, I., Körpe, L. ve Soyhan, O., 2006. Petroleum generation potential of the Karaboğaz Formation in Kahta Depression, Adıyaman, Southeastern Anatolia, TAPG Bull., 18, 1, 1-15.
- Bao, Z. ve Guha, J., 2007. Metallogeny of the Lannigou sedimentary rock-hosted disseminated gold deposit in Southwestern Guizhou Province, China, Acta Geol. Sin., 81, 1, 121-134.
- Barker, C., 1979. Organic geochemistry in petroleum exploration, AAPG Contin. Educ. Cour. Notes Ser., 10, 159.
- Bazhenova O.K. ve Arefiev, O.A., 1990. Immature oils as the products of early catagenetic transformation of bacterial-algal organic matter, Org. Geochem., 16, 307-311.
- Beydoun, Z.R., 1991. Arabian plate hydrocarbon geology and potential-A plate tectonic approach, American Association of Petroleum Geologist, Tulsa, OK, 49-65.
- Blanc, P. ve Connan, J., 1992. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study, Org. Geochem., 18, 813–28.

- Blumer, M., Guillard, R.R.L. ve Chase, T., 1971. Hydrocarbons of marine plankton, Marine Biol., 8, 183–189.
- Bolgi, T., 1964. Adıyaman sahalarının jeolojik etüdü, TPAO Arşivi No, 325, 19 s.
- Bordenave, M.L., 1993. Screening techniques for source rock evaluation: Source rock parameters, In Applied Petroleum Geochemistry, M.L. Bordenave Ed., Editions Technip., Paris, 222-223.
- Bourbonniere, R.A. ve Meyers, P.A., 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of lakes Ontario and Erie, Limnol. Oceanography, 41, 352-359
- Bray, E.E. ve Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds, Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 2, 15.
- Brooks, P.W., 1986. Unusual biological marker geochemistry of oils and possible source rocks, offshore Beaufort-Mackenzie Delta, Canada, Org. Geochem., 10, 401-406.
- Bryant, G. F., 1960. Stratigraphic report of the Penbeğli-Tutköy area, Petroleum District VI, Southeast Turkey, American Overseas Petroleum (AMOSEAS) Report, Petrol İşleri Genel Müdürlüğü Teknik Arşivi, Kutu No, 323, Rapor No, 12, TPAO Arama Grubu Rapor No, 647, Ankara, 27 s.
- Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B. ve Paulet, J., 1992. Rifted margin source rock deposition, a carbon isotope and biomarker study of a West African Lower Cretaceous “lacustrine” section, Org. Geochem., 19, 41–52.
- Chang, X.C., Wang, T.G., Li, Q.M., Cheng, B. ve Tao, X.W., 2013. Geochemistry and possible origin of petroleum in Palaeozoic reservoirs from Halahatang Depression, Jour. Asian Earth Sci., 74, 129–141.
- Chaula, B.R., Chopra, A.K. ve Shukla, R.K. 1987. Geochemistry of sedimentary organics of Jurassic of India. In Petroleum Geochemistry Exploration in the Afro-Asian Region, Balkema, Rotterdam.
- Chen, A., Zhao, J., Qi, J. ve Shao, M., 2013. Distribution of tricyclic terpane and sterane with application to oil-source correlation in southern Turgay Basin, Xinjing Pet. Geol., 34, 602–606.
- Chinn, E.W., 1991. The Role of Organic Geochemistry in Petroleum Exploration: Basin Research institute Bulletin, Louisiana State University, Baton Rouge, LA, 15-23.
- 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, Canad. Petrol. Geol. Bull., 37, 401–16.
- Claypool, G.E. ve Reed, P.R., 1976. Thermal Analysis Technique for Source Rock Evaluation: Quantitative Estimate of Organic Richness and Effects of Lithologic Variation, Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 60, 608- 626.
- Clementz, D.M., Demaison, G.J. ve Daly, A.R. 1979. Well site geochemistry by programmed pyrolysis, Proceedings of the 11th Annual Offshore Technology Conference, Houston, OTC 3410, 1, 465-470.

- Commendatore, M.G., Nievas, M.L., Amin, O. ve Esteves, J.L., 2012. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina), Marine Environ. Res., 74, 20-31.
- Conford, C., 1984. Source rocks and hydrocarbons of the North Sea, Introduction to the Petroleum Geology of the North Sea, K.W. Glennie, Ed., Blackwell Science, London, 171-204.
- Connan, J., 1981. Biological markers in crude oils. In: Petroleum Geology in China, J.F. Mason, Ed., Penn Well, Tulsa, OK, 48-70.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D. ve Albrecht, P., 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach, Org. Geochem., 10, 29-50.
- Connan, J. ve Dessort, D., 1987. Novel family of hexacyclic hopanoid alkanes (C32-C35) occurring in sediments and oils from anoxic paleoenvironments, Org. Geochem., 11, 103-13.
- 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, Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe, Oxford, Blackwell, 35-50.
- Corte, J.E. et al. 2013. Molecular organic geochemistry of the Apiay field in the Llanos basin, Colombia, Jour. South Am. Earth Sci., 47, 166-178.
- Coşkun, B., 1992. Oil possibilities of the Mardin Group in the Adıyaman-Çemberlitaş Bölükyayla area, SE Turkey, Doktora Tezi, A.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Curiale, J.A., 1986. Origin of solid bitumens, with emphasis on biological marker results. Org. Geochem., 10, 559-80.
- Çelikdemir, E.M. ve Dülger, S., 1990. Güneydoğu Anadolu'da Mardin Grubu karbonatlarının stratigrafisi, sedimantolojisi ve rezervuar özellikleri, TPAO Rapor No, 2665, Ankara, 93 s.
- Çelikdemir, E.M., Dülger, S., Görür, N., Wagner, C. ve Uygur. K., 1991. Stratigraphy, sedimentology, ve hydrocarbon potential of the Mardin Group, SE Turkey, Spec. Public. Europ. Assoc. Petrol. Geoscientists, 1, 439-454.
- Çoruh, T., 1983. XII. Bölge Çemberlitaş-4, 5, Adıyaman- 1 ve Durukaynak- 1 kuyularıyla, Karababa ve İnışdere Ösk'larındaki Derdere ve Karababa Formasyonları hakkında yeni mikropaleontolojik bulgular, TPAO Rapor No, 549, Ankara, 14 s.
- Çoruh, T., 1991. Adıyaman civarında (XI. Bölge kuzeybatısı ve XII. Bölge) yüzeyleyen Kampaniyen-Tanesiyen istifinin biyostratigrafisi ve paleocoğrafik evrimi, TPAO Rapor No, 1656, Ankara, 101 s.
- Demaison, G.J., 1984. The generative basin concept. In: Petroleum Geochemistry and Basin Evaluation, G.J. Demaison ve R.J. Murriss, Eds., American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 1-14.

- Dellaloğlu, A.A. ve Pasin, C., 1984. Yalankoz ve Keldağ (Hatay) yörelerinin jeolojisi ve petrol olanakları, TPAO Rapor No, 2011, Ankara, 27s.
- Demirel, I. H. ve Güneri, S., 2000. Cretaceous carbonates in the Adıyaman region, SE Turkey: an assessment of burial history and source-rock potential, Jour. Petrol. Geol., 23, 91–106.
- Demirel, I. H., Yurtsever, T. S., ve Güneri S., 2001. Petroleum systems of the Adıyaman Region, Southeastern Anatolia, Turkey, Marine and Petrol. Geol., 18, 391-410.
- Demirkol, C., 1988. Türkoğlu (K.Maraş) batısında yer alan Amanos dağlarının stratigrafisi, yapısal özellikleri ve tektonik evrimi, MTA Dergisi, 108, 18-37.
- Didyk B. M., Simoneit B. R. T. ve Brassell S. C., 1978. Geochemical Indicators of Paleoenvironmental Conditions of Sedimentation, Nature, 272, 216-222.
- Dow, W.G., 1977. Petroleum Source Beds on Continental Slopes and Rises. AAPG Contin. Educ. Course Notes Series, 5, 1-37.
- Duran, O., 1991. Beşikli, Tokaris, Bakacak ve Taşlık sahalarının stratigrafisi, sedimentolojisi ve rezervuar özellikleri, TPAO Rapor No, 1586, Ankara, 43 s.
- Duran, O. ve Alaygut, D., 1992. Adıyaman dolay (GD Türkiye) rezervuar kayalarında porozite ve permeabiliteyi denetleyen mekanizmalar, 9. Petrol Kongresi, Şubat, Bildiriler Kitabı: 390–406.
- Duran, O., Şemşir, D., Sezgin, İ. ve Perinçek, D., 1988. Güneydoğu Anadolu’da Midyat ve Silvan Gruplarının stratigrafisi, sedimentolojisi ve petrol potansiyeli, TPJD Bülteni, 1/2, 99-126.
- Duran, O., Şemşir, D., Sezgin, İ ve Perinçek, D., 1989. Güneydoğu Anadolu’da Midyat ve Silvan Gruplarının Stratigrafisi, Sedimentolojisi ve Paleocoğrafyası, Paleontolojisi, Jeoloji Tarihi, Rezervuar ve Diyajenez Özellikleri ve Olası Petrol Potansiyeli, TPAO Rapor No, 2563, Ankara, 78 s.
- Duran, O., Şengündüz, N., Sayılı, A., Soylu, C. ve Aras, M., 1996. XI ve XII. Bölgelerde (GDA) Üst Kretase karbonatlarının stratigrafisi, sedimentolojisi, rezervuar özellikleri, jeokimyasal değerlendirmesi ve hidrokarbon potansiyeli, TPAO Rapor No, 2165, Ankara, 76 s.
- Dutta, S., Bhattacharya, S. ve Raju, S.V., 2013. Biomarker signatures from Neoproterozoic–Early Cambrian oil, western India, Org. Geochem., 56, 68–80.
- Ediger, V. Ş. ve Soylu, C., 1993. Petrol jeologları için organik jeokimya, TPAO Araştırma Merkezi Grubu Eğitim Yayınları No, 23, Ankara, 169 s.
- Ediger V. Ş., Soylu C., Harput A. ve Bizim A. Y., 1993. Petrol jeologları için organik jeokimya, Eğitim Yayınları No, 23, 169 s.
- Ekweozor, C. M. ve Strausz, O. P., 1983. Tricyclic terpanes in the Athabasca oil sands: their geochemistry, In: *Advances in Organic Geochemistry*, Bijoroy, vd., 1981, Ed., 746–66.
- Erdoğan, T., 1975. Gölbaşı Yöresi’nin jeolojisi, TPAO Rapor No, 929, Ankara, 17 s.

- Erdoğan, T. ve Akgül, A., 1985. Çemberlitaş sahası yeraltı rezervuar değerlendirmesi, TPAO Rapor No, 2022, Ankara, 46 s.
- Eren, A., 1988. X. Bölgenin yer altı jeolojisi ve muhtemel petrol olanakları, TPAO Rapor No, 2422, 66s.
- Erenler, M., 1989. XI-XII. Bölge güney alanlarındaki kuyularda Mesozoyik çökel istifinin mikropaleontolojik incelemesi, TPAO Rapor No,1364, Ankara, 44 s.
- Erentöz, C. ve Ternek, Z., 1959. Türkiye sedimantasyon havzalarında petrol imkanları, MTA Enstitüsü Dergisi, 53, 21-36.
- Ertuğ, K., 1991, Güneydoğu Anadolu'da Kretase yaşlı Mardin Grubu ve Karaboğaz Formasyonu'nun palinostratigrafisi, TPAO Rapor No, 1525, Ankara, 49 s.
- Espitalie, J., Laporte, J., L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P. ve Paulet, J., 1977. Methode Rapide de Caracterisation des Roches Meres, de Leur Potentiel Petrolier et de Leur Degre D'evolution, Inst. Fra. Petrol. Rev., 32, 23-43.
- Espitalie, J., 1982. Institut Français du Petrole, Syntheses Geologiques et Geochimie 7020 dated April 28.
- Espitalie, J., Marquis, F. ve Barsony, I., 1984. Geochemical logging, Analytical pyrolysis: techniques and applications, K. J. Voorhees, Ed., London, 276-304.
- Espitalie, J., Deroo, G. ve Marquis, F., 1985. La Pyrolyse Rock Eval Et Ses Applications, Inst. Fra. Petrol. Rev.,10, 755-784.
- Fan, P., King, J. D. ve Claypool, G. E., 1987. Characteristics of biomarker compounds in Chinese crude oils, In: Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region, Balkema, Rotterdam, 197-202.
- Fu, J., Sheng, G., Peng, P., Brassell, S. C., Eglinton, G. ve Jiang J., 1986. Peculiarities of Salt Lake sediments as potential source rocks in China, In: Advances in Organic Geochemistry, Oxford, Pergamon Press, 119-126.
- Grantham, P.J. ve Wakefield, L.L., 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time, Org. Geochem., 12, 61-73.
- Gossage, D. W., 1956. Compiled progress report on the geology of part of Petroleum District VI, Southeast Turkey, N.V. Turkse Shell, Report No, GRT. 2, Ankara, 22 s.
- Gül, M. A., 2000. Kahramanmaraş yöresinin jeolojisi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Günay, Y., 1984. Amanos Dağları'nın jeolojisi ve Karasu-Hatay grabeninin petrololanakları, TPAO Rapor no, 1954, Ankara, 98 s.
- Günay, Y., ve Sarıdaş, B., 1984. Amanos dağlarında Cudi-Mardin Grubu karbonatları ve Üst Kretase-Eosen yaşlı istifin konumu, TPAO Rapor No, 2021, Ankara, 22 s.
- Gürgey, K., 2002. An attempt to recognise oil populations and potential source rock types in Paleozoic sub- and Mesozoic-Cenozoic supra-salt strata in the southern margin of the Pre-Caspian Basin, Kazakhstan Republic, Org. Geochem., 33, 7, 723-741.

- Güven, N., 1988. Smectites. In: S.W. Bailey, Ed., *Hydrous Phyllosilicates (Exclusives of Micas)*, Reviews in Mineralogy, 19, 497-560.
- Güven, A., Dinçer, A., Tuna, M. E. ve Çoruh T., 1991. Güneydoğu Anadolu Kampaniyen-Paleosen otokton istifinin stratigrafisi, TPAO Rapor No, 2828, Ankara, 83 s.
- Grantham, P. J., 1986. The occurrence of unusual C₂₇ and C₂₉ sterane predominances in two types of Oman crude oil, Org. Geochem., 9, 1–10.
- Hatem, B.A., Abdullah, W.H., Hakimi, M.H. ve Mustapha, K.A., 2016. Origin of organic matter and paleoenvironment conditions of the Late Jurassic organic-rich shales from shabwah sub-basin (western Yemen): constraints from petrology and biological marker, Marine Petrol. Geol., 72, 83–97.
- Hanson, A. D., 1999. Organic geochemistry and petroleum geology, tectonics and basin analysis of Southern Tarim and Northern Qaidam Basin, Northwest China, Ph.D., Stanford University, Stanford, California.
- 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 Bull., 84, 1109-1128.
- Handfield, R.W., Bryant, G.F. ve Keskin, C., 1959. Measured section, Korudağ (American Overseas Petroleum), TPAO Arşiv No, 523.
- 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 Bull., 85,4, 601-619.
- Handfield, R. W., Bryant, G. F. ve Keskin, C., 1959. Measured section of Korudağ (American Overseas Petroleum), TPAO Arşiv No, 523.
- Hao, F., Zhou, X., Zhu, Y., Zou, H., Bao X. ve Kong Q., 2009. Mechanisms of petroleum accumulation in the Bozhong Sub-Basin, Bohai Bay Basin, China (part 1): origin and occurrence of crude oils, Marine Petrol. Geol., 26, 8, 1528–1542.
- Holba, A.G., Dzou, L.I., Wood, G.D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., Albrecht, P., Greene, T. ve Hughes, W.B., 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments, Org. Geochem., 34, 441–469.
- Huang, W. Y. ve Meinshein, W. G., 1979. Sterols as ecological indicators, Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 739–45.
- Hughes, W. B., 1984. Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources, In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*, J.G. Palacas, Ed., American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 181–196.
- Hunt, J.M., 1979. *Petroleum geochemistry and geology*, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 617 s.
- Hunt, J. M., 1995. *Petroleum geochemistry and geology*. W. H. Freeman and Company, New York, 743 s.
- Hunt, J. M., 1996. *Petroleum geochemistry and geology*. W. H. Freeman, New York, 850 s.

- İlker, S., 1972. VI. Bölge Adıyaman kuzey ve kuzeydoğusundaki sahalar hakkında jeolojik rapor, TPAO Rapor No, 981, Ankara, 27 s.
- İmamoğlu, M. S., 1993. Gölbaşı (Adıyaman)-Pazarcık-Narlı (K.Maraş) arasındaki sahada Doğu Anadolu Fayı'nın Neotektonik incelemesi, Doktora Tezi, A.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- İztan, Y. H., 1999. Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde petrol sınıflaması, TPAO Rapor No, 2376, Ankara, 87 s.
- Jackson K.S., Hawkins P.J. ve Bennet A. J. R., 1985. Regional Facies and Geochemical Evaluation of Southern Denison Trough, APEA Journal, 20, 143-158.
- Jaffe, R., Mead, R., Hernandez, M. E., Peralba, M. C. ve Diguída, O. A., 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study, Org. Geochem., 32, 507-526.
- Jarvie, D.M., 1991. Total Organic Carbon (TOC) analysis, in Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology, AAPG, Tulsa, 113-118.
- Jarvie, D.M. ve Tobey, M.H., 1999. TOC, Rock-Eval and Sr Analyzer Interpretive Guidelines Application, Note 99-4, Humble Instruments and Services, Inc. Geochemical Services Division, Texas, 11.
- Jones, P. J. ve Philp, R. P., 1990. Oils and source rocks from Pauls Valley, Anadarko Basin, Oklahoma, U.S.A., Applied Geochemistry, 5, 429-48.
- Kanzari, F., Syakti, A. D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G. ve Doumenq, P. 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France, Sci. Total Environ., 478, 141-151.
- Kara Gülbay, R., Kırmacı, M.Z. ve Korkmaz, S., 2012. Organic Geochemistry and Depositional Environment of the Aptian Bituminous Limestone in the Kale Gümüşhane Area (NE-Turkey): An Example of Lacustrine Deposits on the Platform Carbonate Sequence, Org. Geochemistry, 49, 6-17.
- Kennicutt II, M. C., Barker, C., Brooks, J. M., Defreitas, D. A. ve Zhu, G. H., 1987. Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas, Org. Geochem., 11, 41-51.
- Keskin, C., 1982. Adıyaman Sahası Kretase ve Öncesi Stratigrafisi, TPAO Arşivi No, 759.
- Ketin, İ., 1964. Güneydoğu Anadolu Paleozoyik teşekküllerinin jeolojik etüdü hakkında rapor (I. Kısım: Derik-Bedinan, Penbeğli-Tut ve Hazro bölgesi), TPAO Rapor No, 287, Ankara, 36 s.
- Ketin, İ., 1966. Güneydoğu Anadolu'nun Kambriyen Teşekkülleri ve Bunların Doğu İnan Kambriyeni ile Mukayesesi, MTA Dergisi, 66, 75-87.
- Kolaczowska, E., Slougui, N.-E., Watt, D. S., Marcura, R. E. ve Moldowan, J. M., 1990. Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated, and rearranged 17 α - and

- 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations. Org. Geochem., 16, 1033–1038.
- Köylüoğlu M., 1981. Körkandil Ölçülmüş Stratigrafik Kesitinin Mesozoyik Biyostratigrafisi, TPAO Araştırma Merkezi, Rapor no: 362, 14 s.
- 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, AAPG Bulletin, 74, 223-237.
- Langford, F. F. ve Valleron, B., 1990. Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of hydrocarbons vs. total organic carbon, AAPG Bulletin, 74, 799-804.
- Larter, S. R., Head, I. M., Huang, H., Bennett, B., Jones, M., Aplin, A. C., Murray, A., Erdmann, M., Wilhelms, A. ve Di Primio, R., 2005. Biodegradation, gas destruction and methane generation in deep subsurface petroleum reservoirs: an overview, In *Petroleum geology: Northwest Europe and global perspectives: Proceedings of the 6th petroleum geology conference*, A.G. Dore ve B. Vining, Ed., London, Geological Society, 633–640.
- Law, C.A., 1999. Evaluating Source Rocks, In: AAPG Special Volumes, E.A., Beaumont ve N.H., Foster, Ed., *Volume Treatise of Petroleum Geology/Handbook of Petroleum Geology, Exploring for Oil and Gas Traps*, 3.1-3.34.
- Lijmbach, G. W. M., 1975. On the origin of petroleum, *Proceedings of the 9th World Petroleum Congress*, Applied Science Publisher, London, 357–369.
- Lisenbee A.L., 1985. Tectonic analysis of the Adıyaman to Hazro region, southeast Anatolia, TPAO Report No: 2236. Ankara.
- Lisenbee, A.L., 1987. Tectonic Analysis of the Adıyaman to Hazro Region, SE Anatolia, TPAO Report No: 2236, Ankara.
- 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, France – I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes, Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1709–1721.
- Mackenzie, A. S., Lamb, N. A. ve Maxwell, J. R., 1982a. Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments, Nature, 295, 223–6.
- Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Yon, D. A. ve Maxwell, J. R., 1982b. The effect of maturation on the configurations of acyclic isoprenoid acids in sediments, Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 783–92.
- Mashhadi, Z.S. ve Rabbani, A.R., 2015. Organic geochemistry of crude oils and Cretaceous source rocks in the Iranian sector of the Persian Gulf: an oil–oil and oil–source rock correlation study, Int. Jour. Coal Geol., 146, 118–144.
- McKirby, D. M., Alridge, A. K. ve Ypma, P. J. M., 1983. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks, *Advances in Organic Geochemistry*, New York, 99-107.

- 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, 16th Annual Convention, Jakarta, 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, Int. Jour. Coal Geol., 37, 257-286.
- McKirdy, D. M., Kantsler, A. J., Emmett, J. K. ve Aldridge, 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. Palacas, Ed., American Association of Petroleum Geologists Geology, Tulsa, OK, 13-31.
- Mann, U., ve Muller, P. J., 1988. Source rock evaluation by well log analysis (Lower Toarcian, Hils syncline), Org. Geochem., 13, 109-19.
- Maxson, J.H., 1936. Geology and petroleum possibilities of the Hermis dome, MTA Derleme No, 255, 25s.
- Mello, M.R., Telnaes, N. ve Gaglianone, P. C., 1988. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian marginal basins. Org. Geochem., 13, 31-46.
- Meriç, E., 1978. Güneydoğu Türkiye’de Sinan Formasyonu alt üyesi ve Besni Formasyonu’nun fauna özellikleri, TJK Bülteni, 21, 2, 95-96.
- Meriç, E., Oktay, F. Y., Toker, V., Tanseli, İ ve Duru, M., 1987. Adıyaman yöresi Üst Kretase-Eosen istifinin sedimanter jeolojisi ve biyostratigrafisi (foraminifer, nanoplankton, ostracod), TJK Bülteni, 30, 2, 19-32.
- Merrill, R.K., 1991. Preface to this volume, Merrill, R.K. Ed., Source rock and migration processes and evaluation techniques, American Association of Petroleum Geologists, Treatise of petroleum geology, Handbook of petroleum geology, 13-17.
- Meyers, P. A., 1997. Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes, Org. Geochem., 27, 213-50.
- Miles, A. J., 1989. Illustrated glossary of petroleum geochemistry, Clarendon Press, Oxford, New York, USA.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K. ve Gallegos, E. J., 1983. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum, Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 1531-1534.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K. ve Gallegos, E. J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. 69, 1255-1268.
- Moldowan, J. M., Lee, C. Y., Sundararaman, P., Salvatori T., Alajbeg A., Gjučić B., Demaison G.J., Slougui N.E. ve Watt D.S., 1992. Source correlation and maturity assessment of select oils and rocks from the Central Adriatic Basin (Italy and

- Yugoslavia). In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum*, J.M. Moldowan, P. Albrecht ve R. P. Philp, Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 370–401.
- Moldowan, J. M., Dahl, J., Huizinga, B. J., Fago, F.J., Hickey, L.J., Peakman, T.M., ve Taylor, D.W., 1994a. The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms, *Science*, 265, 768–71.
- Moldowan, J. M., Peters, K. E., Carlson, R. M. K., Schoell, M. ve Abu-Ali, M. A., 1994b. Diverse applications of petroleum biomarker maturity parameters. *Arab. Jour. Sci. Eng.*, 19, 273–98.
- 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, *Org. Geochem.*, 22, 1, 85-104.
- Mülayim, O., Yılmaz, O.I., Sarı, B. ve Taşlı, K., 2019, Cenomanian-Turonian drowning of the Arabian Carbonate Platform, the İnışdere section, Adıyaman, SE Turkey, *Geological Society London Special Publications*, 498, 1, 189-210
- Nazir, A. ve Fazeelat, T., 2014. Petroleum geochemistry of Lower Indus Basin, Pakistan: I. Geochemical interpretation and origin of crude oils, *Jour. Petrol. Sci. Eng.*, 122, 173-179.
- Noble, R. A., 1991. Geochemical techniques in the relation to organic matter, In: *Source and migration processes and evaluation techniques*, R.K., Merrill, Ed., American Association of Petroleum Geologists, *Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology*, 97-102.
- Özkan, R., 2021. The Adıyaman Group carbonate succession on the northern Arabian Plate (southeastern Turkey): A review of lithostratigraphy, foraminiferal biostratigraphy, depositional environments and sequence stratigraphic evolution, *J. Asian Earth Sci.*, 210, 104684.
- Özkaya, İ., 1978. Ergani-Maden yöresi stratigrafisi, *TJK Bülteni*, 21, 2, 29-139.
- Palacas, J. G., 1984. Carbonate rocks as sources of petroleum: geological and chemical characteristics and oil-source correlations, In: *Proceedings of the Eleventh World Petroleum Congress 1983*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2, 31–43.
- Palacas, J. G., Anders, D. E. ve King, J. D., 1984. South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks of petroleum, In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*, J.G., Palacas, Ed., AAPG Studies of Geology, 18, 71-96.
- Pasin, C., Akgül, A. ve Dülger, S., 1982. Güneydoğu Anadolu'da Mardin Grubu, TPAO Rapor No, 1635, Ankara, 81 s.
- Pasin, C., Çelikdemir, E. ve Şemşir, D., 1983. Adıyaman Çemberlitaş Bölükyayla sahaları ile yakın dolaylarının hidrokarbon olanakları, TPAO Rapor No, 1770, Ankara, 131 s.

- Perinçek, D., 1980. Arabistan kıtası kuzeyindeki tektonik evrimin, kıta üzerinde çökelen istifteki etkileri, Türkiye 5th Petrol Kongreleri Bildirileri, Ankara, Türkiye Petrol Jeologları Derneği, 77-93.
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis, Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 70, 329.
- Peters, K.E., 2000. Petroleum tricyclic terpanes: predicted physicochemical behavior from molecular mechanics calculations, Org. Geochem., 31, 497–507.
- Peters, K. E. ve Cassa, M. R., 1994. Applied source rock geochemistry, In: The Petroleum System – From Source to Trap (L. B. Magoon ve W. G. Dow, Ed., Am. Assoc. Petrol. Geol., Tulsa, OK, 93–117.
- Peters, K. E., Fraser, T. H., Amris, W., Rustanto, B. ve Hermanto, E. 1999. Geochemistry of crude oils from eastern Indonesia, Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 83, 1927-1942.
- Peters, K.E. ve Moldowan, J.M., 1993. The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, Prentice-Hall, New Jersey, 363.
- Peters, K. E. ve Moldowan, J. M., 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum, Org. Geochem., 17, 47–61.
- Peters, K.E., Walters, C.C. ve Moldowan, J.M. 1993. The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, 2nd Ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1, 471.
- Peters K. E., Walters C. C. ve Moldowan J. M., 2005. The Biomarker Guide, Cambridge University Press, U.K., 1, 471.
- Perinçek, D., 1979, Çelikhan-Sincik-Koçali (Adıyaman ili) alanının jeolojik incelemesi, TPAO Rapor No, 1394, Ankara, 30 s.
- Perinçek, D., 1980. IX. Bölge Hakkari, Yüksekova, Çukurca, Beytüşşebap, Uludere, Pervari dolayının jeolojisi, TPAO Rapor No, 1481, Ankara, 80 s.
- Perinçek, D., Günay, Y. ve Kozlu, H., 1987. Doğu ve güneydoğu bölgesindeki yanal atımlı faylar ile ilgili yeni gözlemler, Türkiye 7th Petrol Kongreleri Bildirileri, Ankara, Türkiye Petrol Jeologları Derneği Baskısı, 89-104.
- Perinçek, D., 1989. Hakkari ili ve dolayının stratigrafisi, yapısal özellikleri, petrol imkanları, TPAO Rapor No, 2545, Ankara, 127 s.
- Perinçek, D. ve Çemen, I., 1990. The structural relationship between the East Anatolian and Dead Sea fault zones in southeastern Turkey, Tectonophysics, 172, 331–340.
- Perinçek, D., Duran, O., Bozdoğan, N. ve Çoruh, T., 1991. Stratigraphy and paleogeographical evolution of the autochthonous sedimentary rock in the SE Turkey, Ozan Sungurlu Symposium Proceedings, 274-305.
- Philp, R. P. ve Gilbert, T. D., 1986. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material, Org. Geochem., 10, 73–84.

- 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, Indonesia, 1, 141-73.
- Proctor, P. D. ve Özkaya, İ., 1975. V ve VI. Bölge şaryaj zonu, Maden, Ergani, Guleman, Dicle yöresi jeolojisi, TPAO Rapor No, 978, Ankara, 83 s.
- Riediger, C. L., Flower, M. G., Brooks, P. W. ve Snowdon, L. R., 1990. Triassic oils and potential Mesozoic source rocks, Peace River Arch Area, Western Canada Basin, Org. Geochem., 16, 295-305.
- Rieley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., ve Eglinton, G., 1991. The biochemistry of Ellesmere Lake, UK I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record., Org. Geochem., 17, 901-912.
- Rullkotter, J. ve Marzi, R. 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany, Org. Geochem., 13, 639-645.
- Rullkotter, 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, Geochem. Cosmochim. Acta, 49, 1357-1370.
- Rigo de Righi, M. ve Cortesini, A., 1964. Gravity tectonics in foothills structure belt of Southeast Turkey, AAPG Bull., 48, 1596-1611.
- Riolo, J., Hussler, G., Albrecht, P. ve Connan, J., 1986. Distribution of aromatic steroids in geological samples: their evaluation as geochemical parameters. Org. Geochem., 10, 981-90.
- Saltık, O. ve Saka, K., 1971a. İnışdere tip stratigrafi kesiti, TPAO Arşiv No: 4308, Ankara, 75 s.
- Saltık, O. ve Saka, K., 1971b. Karababa tip stratigrafi kesiti, TPAO Arşiv No, 4307, Ankara, 68 s.
- Saltık, O. ve Saka, K., 1971c. Besni tip stratigrafi kesiti, TPAO Arşiv No, 4312, Ankara, 59 s.
- Sanei, H., 2020. Genesis of Solid Bitumen, Nature, 10, 15595.
- Sarıdaş, B., 1987. Hazro, Malahermo, Belaşa dolayının jeolojisi ve petrol olanakları, TPAO Rapor No, 2326, Ankara, 48 s.
- Sayılı, A. ve Duran, O., 1994. XI. Bölge batısı ve XII. Bölge doğu alanlarında (GDA) Sabunsuyu, Derdere, Karababa, Karaboğaz ve Sayındere Formasyonlarının fasiyes dağılımları ve rezervuar özellikleri, TPAO Rapor No, 1985, 41 s.
- Seifert, W. K., 1980. Impact of Treib's discovery of porphyrins on present day biological marker organic geochemistry, Proceedings of the Treibs International Symposium (A. Prashnowsky, Ed., Halbigdruck Publishing, Wurzburg, Germany, 13-35.
- Seifert, W. K. ve Moldowan, J. M. 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils, Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 77-95.

- Seifert, W. K. ve Moldowan, J. M. 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils, Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 111–126.
- Seifert, W. K. ve Moldowan, J. M., 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry, Physics and Chemistry of the Earth, 12: 229–237.
- Seifert, W. K., Moldowan, J. M. ve Demaison, G. J., 1984. Source correlation of biodegraded oils, Org. Geochem., 6, 633–43.
- Seifert, W. K. ve Moldowan, J. M., 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. Methods in Geochemistry and Geophysics, 24, 61-290.
- Scalan, R.S. ve Smith, J.E., 1970. An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum, Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 611-620.
- Sinninghe Damst'e, Jaap S., Kenig, Fabien, Koopmans, Martin P., Köster, Jürgen, Schouten, Stefan, Hayes, J.M. ve De Leeuw, Jan W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification, Geochim. Cosmochim. Acta., 59, 9, 1895–1900.
- Soylu C., 1993. Adıyaman Bölgesinde Bulunan Kretase Yaşlı Birimlerin Petrol Türüm Potansiyelleri, TPAO Rapor No, 3375, 180 s.
- Soylu, C., 2000, Karbonatlı kaynak kayalarda petrol oluşumu ve atılması: Karaboğaz ve Karababa formasyonları, Adıyaman bölgesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Soytürk, N. ve Erdoğan, T., 1974. Bakük-Ceylanpınar-Derik-Mazıdağı dolaylarının jeolojisi ve hidrokarbon olanakları, TPAO Rapor No, 865, Ankara, 14 s.
- Spiro, B., Welte, D. H., Rullkötter, J. ve Schaefer, R. G., 1983. Asphalts, oils and bituminous rocks from the Dead Sea area: a geochemical correlation study, Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 67, 1163–75.
- Subroto, E.A., Hermanto, E, Kamtono, P. ve Kamtono, K., 2010. Source rock geochemical study in the southwestern Java, a potential hydrocarbon basin in Indonesia, AAPG International Conference and Exhibition, 15-18.
- Sungurlu, O., 1973. VI. Bölge Gölbaşı - Gerger arasındaki sahanın jeolojisi, TPAO Rapor No, 802, Ankara, 30 s.
- Sungurlu, O., 1974. VI. Bölge kuzey sahalarının jeolojisi, TPAO Rapor No, 871, Ankara, 32 s.
- Şemşir, D., Duran, O., Alaygut, D., Kaya, M.A., Kumsal, K., Görür, H. ve Aydemir V., 1992. XI-XII Bölgelerdeki Beşikli, Doğu Beşikli, Tokaris, Bakacak sahalarıyla İkizce, Taşlık kuyu civarının stratigrafisi, tektoniği, yer altı jeolojisi ile Karaboğaz Formasyonu ve Mardin Grubunun sedimantolojisi, diyajenezisi, elektrofasiyes analizi ve rezervuar değerlendirmesi, TPAO Rapor No, 3051, Ankara, 142 s.

- Şengündüz, N. ve Aras, M., 1986. XI ve XII. Bölgelerde Mardin Grubu karbonatlarının ve Karaboğaz Formasyonu'nun fasiyes dağılımı, diyajenetik özellikleri ve çökeltme modeli, TPAO Rapor No, 1005, Ankara, 75 s.
- Taylor, D. W., Li, H., Dahl, J., et al. (2004) Biogeochemical evidence for late Paleozoic origin of angiosperms. *Paleobiology*, submitted.
- Tao, S., Wang, C., Du, J., Liu, L. ve Chen, Z., 2015. Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China, *Mar. Petrol. Geol.*, 67, 460–467.
- Ten Haven H.L., Deleeuw, J.W., Rullkotter, J. ve Sinninghe, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as palaeoenvironmental indicator, *Nature*, 330, 641-643.
- Ten Haven, H. L. ve Rullkotter, J., 1988. The diagenetic fate of taraxer-14-ene and oleanene isomers, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 52, 2543–2548.
- Terlemez, H. C., Sentürk, K., Ates, S., Sümengen, M. ve Oral, A., 1997. 1.100.000 ölçekli açınsama nitelikli Gaziantep-K24 paftası, MTA Jeoloji Etütler Dairesi, Ankara.
- Tissot, B.P, Califet-Debyser, Y., Deroo, G. ve Oudin, J. L., 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 55, 2177–93.
- Tissot, B.P., Durand, B., Espitalié, J. ve Combaz, A., 1974. Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum, *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 58, 499-506.
- Tissot, B. P. ve Espitalie, J., 1975. L'évolution thermique de la matière organique dessédiments: Applications d'une simulation mathématique, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 30,743-777.
- Tissot, B. P. ve Welte, D. H., 1978. *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer Verlag, Berlin, 538 s.
- Tissot, B. P., Espitalié, J. Deroo, G., Tempere, C. ve Jonathan, D., 1984. Origin and migration of hydrocarbons in the eastern Sahara (Algeria), *Petroleum Geochemistry and Basin Evaluation*, G. Demaison ve R. J. Murriss, Ed., *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 315–24.
- Tissot, B. P ve Welte, D. H., 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer-Verlag, Berlin, 699 s.
- Tran, K. L. ve Philippe, B., 1993. *Oil and rock extract analysis, Applied petroleum geochemistry*, M.L. Bordenave, Ed., Paris.
- Tuna, D., 1973. VI. Bölge litostratigrafi birimleri adlamasının açıklayıcı raporu, TPAO Rapor No, 813, Ankara, 131 s.
- Tuo, J., Wang, X. ve Chen, J., 1999. Distribution and evolution of tricyclic terpanes in lacustrine carbonates, *Org. Geochem.*, 30, 1429–1435.
- Uygur, K. ve Aydemir, V., 1988. Subsurface geology, petrography sedimentology, environment analysis, petrophysical and relative chronology of the Derdere,

- Karababa, Karaboğaz and Sayındere formations in Bölükyayla-Çukurtaş (XIIth region), TPAO Repor No, 2454, Ankara, 268 s.
- Van Dorsselaer, A., Albrecht, P. ve Ourisson, G., 1977. Identification of novel 17 α (H)-hopanes in shales, coals, lignites, sediments and petroleum, Bulletin de la Soci'et'e Chimique de France, 1–2, 165–70.
- Van Krevelen, D.W., 1961. Coal Typology Chemistry Physics Constitution, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 514 s.
- Van Krevelen, D. W., 1993. Coal. 3rd Edition, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Volkman, J. K. ve Maxwell, J. R., 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers, Biological Markers in the Sedimentary Record, R. B. Johns, Ed., Elsevier, New York, 1–42.
- Volkman, J.K., 1988. Biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks, Lacustrine Petroleum Source Rocks, A.J. Fleet, K. Kelts ve M.R. Talbot, Ed., Blackwell, London, 103-22.
- Yılmaz, Y., 1982, Amanos dağlarının tektoniği, TPAO Rapor No, 1963, 91s.
- Wagner, C. ve Tuna, E., 1988, Campaniyen cycle IV carbonates in Southeast Turkey depositional environments and paleogeography, TPAO Rapor No, 2528, 11 s.
- Walters, C. C. ve Cassa, M. R., 1985. Regional organic geochemistry of offshore Louisiana, Transactions: Gulf Coast Assoc. Geol. Soc. 35, 277–86.
- Waples, D.W., 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration, International Human Resources Development Corporation, Boston, 232 s.
- Waples, D. W. ve Machihara, T., 1991. Biomarkers for Geologists, American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 91 s.
- Weite, D. H., 1972. Petroleum exploration and organic geochemistry, J. Geochem. Explor., 1, 117-136.
- Weite. D. H., Kratochvil. H., Rullkötter, J., Ladwein, H. ve Schader, R. G., 1982. Organic geochemistry of emde oils from the Vienna Basin and an assessment of their origin, Chem. Geol., 35, 33-68.
- Whitehead, E. V., 1973. Molecular evidence for the biogenesis of petroleum and natural gas, Proceedings of Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, E., Ingerson, Ed., The Clarke Company, Washington, DC, 158–211.
- Whitehead, E. V., 1974. The structure of petroleum pentacyclanes, Advances in Organic Geochemistry 1973, B. Tissot ve F. Biennner, Ed., Editions Technip, Paris, 225–43.
- Xiao, H., Li, M., Liu, J., Mao, F., Cheng, D. ve Yang, Z., 2019. Oil-oil and oil-source rock correlations in the Muglad Basin, Sudan and South Sudan: new insights from molecular markers analyses, Mar. Petrol. Geol., 103, 351–365.
- Xiao, H., Wang, T.-G., Li, M., Fu, J., Tang, Y., Shi, S., Yang, Z. ve Lu, X., 2018. Occurrence and distribution of unusual tri- and tetracyclic terpanes and their geochemical significance in some Paleogene oils from China, Energy Fuels, 32, 7393–7403.

- Yalçın, N., 1976. Narince-Gerger (Adıyaman) alanının jeoloji incelemesi ve petrol olanaklarının araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yalçın, N., 1978. Kahramanmaraş-Gaziantep arasındaki allokton birimlerin ayırtlanması ve ilişkileri, TPAO Rapor No, 1249, Ankara, 68 s.
- Yoldemir, O., 1985. Suvarlı (Adıyaman) yakın dolayının jeolojisi, yapısal durumu ve petrol olanakları, TPAO Rapor No, 2113, Ankara, 9 s.
- Yoldemir, O., 1987. Suvarlı-Haydarlı-Narlı-Gaziantep arasında kalan alanın jeolojisi, yapısal durumu ve petrol olanakları, TPAO Rapor No, 275, Ankara, 60 s.
- Zhang, S. ve Huang, H., 2005. Geochemistry of Palaeozoic marine petroleum from the Tarim Basin, NW China: Part 1. Oil family classification, Org. Geochem., 36, 8, 1204.
- Zhu, Y., 1997. Geochemical characteristics of terrestrial oils of the Tarim Basin, Acta Sedimentol. Sin., 15, 26–30.
- Zumberge, J.E., 1984. Source Rocks of the La Luna Formation (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley, Colombia, In: Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks, J.G. Palacas, Ed., AAPG Studies in Geology, 18, 127-133.
- Zumberge, J.E. 1987. Terpenoid biomarker distributions in low maturity crude oils, Organ. Geochem., 11, 479-496.

ÖZGEÇMİŞ

Tuğba BİLİCİ, İlk ve orta öğrenimini 1992- 2000 tarihleri arasında Cudibey İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini 2000-2003 tarihleri arasında Trabzon Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2004 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde Lisans programına başladı. Bu bölümden 2009 yılında mezun oldu. 2009- 2013 tarihleri arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Eğitimini tamamladı. 2013 yılında Atatürk Üniversitesi, Oltu Yer Bilimleri Fakültesi, Petrol ve Doğalgaz Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2014 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. 2020 yılından itibaren Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapan yazar, evli ve bir çocuk annesidir. İyi derecede İngilizce bilmektedir.