



## Beypazarı (Ankara) Kuzeyinde Miyosen Yaşlı Bitümlü Birimlerin Organik Jeokimyasal Özellikleri *Organic Geochemical Characteristics of Miocene Bituminous Units, North of Beypazarı (Ankara)*

Orhan ÖZÇELİK

Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Antalya  
e-posta: orhanozcelik@mynet.com

### Öz

Beypazarı (Ankara) kuzeyinde Miyosen yaşlı birimler çakıltası, aglomera, kumtaşı, silttaşı, kiltası, linyit, bitümlü şeyi, kireçtaşı ve tüflerden oluşmaktadır. Linyit seviyesinin üzerinde bulunan bitümlü bölümler bölgede oldukça yaygındır. Birimde ölçülen toplam organik karbon değerleri her bir lokasyon için değişiklik göstermekte olup % 0.37'den % 7.07'ye kadar yükselmektedir. Algal organik maddelerin egemen olduğu organik madde tipleri 1. ve 2. tip kerojenlerden meydana gelmiştir. Vitrinit yansıması değerleri % 0.27-0.56, Rock-Eval pirolizlerinden elde edilen Tmax değerleri ise 407-437°C arasındadır. Bu sonuçlar çökelen organik maddelerin yeterli derecede organik olgunluğa ulaşmadıklarını belirtir. Biomarker karakteristikleri de bu sonuçları desteklemektedir. Ts/Tm oranı 1.5'dür ve bu değer organik maddenin olgunlaşmadığına işaret eder. Pr/n-C17 ile Ph/n-C18 oranlarına göre kaynak kaya depolanmasının indirgeyici bir ortamdan kaynak kayanın da şeylden oluştuğunu gösterir.

**Anahtar Sözcükler:** Beypazarı kuzeyi, organik jeokimyasal, Miyosen, bitüm

### Abstract

*Miocene units at the north Beypazarı (Ankara) are represented by conglomerate, agglomerate, sandstone, siltstone, clay stone, coal, bituminous shale, limestone and tuffs. Exposures of bituminous horizons just above coal are observed in extensive areas in the region. Total organic carbon content obtained from different outcrops of this bituminous horizon varies from % 0.37 to % 7.07 organic matter, mainly dominated by algal origin, is of type 1 and 2 kerogen. Vitrinite reflection measurements vary between % 0.27 - % 0.56 and Tmax values obtained from Rock - Eval pyrolysis are in the range of 407 - 437°C. These data point out that organic matter is immature. Biomarker characteristics also verify this results. The Ts/Tm ratio is 1.5 and show immaturity of organic matter. According to the Pr/n-C<sub>17</sub> and Ph/n-C<sub>18</sub>, Miocene units were generated in reducing environments and their source is shale.*

**Key Words:** Northern Beypazarı, Organic Geochemical, Miocene, Bituminous

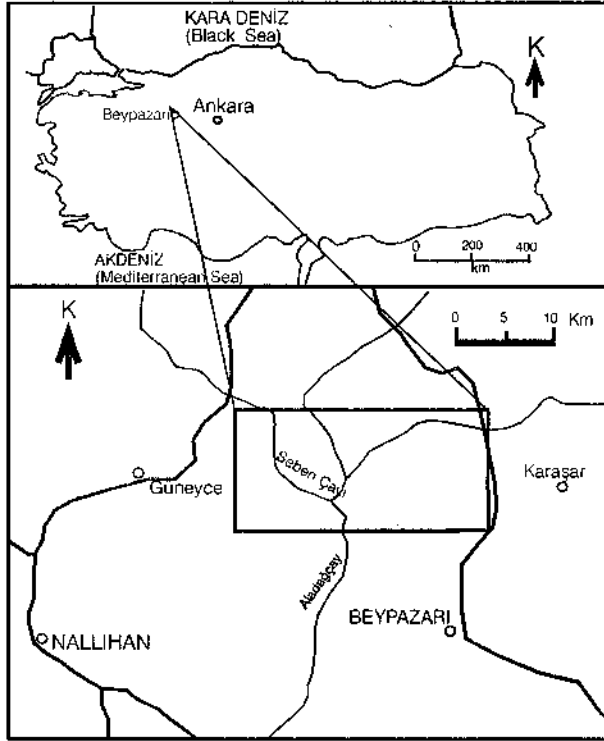
### GİRİŞ

İnceleme alanı Beypazarı (Ankara) ilçesinin kuzey bölümünde yer almaktadır (Şekil 1). Bu bölgede Miyosen yaşlı birimler geniş alanlarda yüzleklere vermekte ve çok yaygın bir şekilde kömür ile bitüm

oluşumları içermektedir. Bölgedeki kömür yataklarından bazıları ekonomik nitelik taşımakta olup işletilmektedir.

Kuzey Anadolu Fay kuşağının güneyinde yer alan inceleme alanında birçok çalışma yapılmış-

tır. Alanın kuzeydoğu yöresinde volkanik kayaların egemen olması nedeniyle bu kayaların bileşimleri, özellikleri ve bunların içinde bulunan sepiyolit oluşumları İrkeç (1991) ile İrkeç ve Ünlü (1993) tarafından incelenmiştir. Kuzeybatı yöresine ait çalışmalar ise daha çok stratigrafi ve sedimentoloji ağırlıklıdır. Bu bölgede yüzlek veren Jura - Kretase, Üst Kretase, Oligosen, Miyosen ve Pliyosen birimleri Varol ve Kazancı (1981), Tunç (1980 ve 1984), Kazancı ve diğ., (1984)'nin ayrıntılı çalışmaları ile formasyon adlaması da yapılarak stratigrafik ve sedimentolojik özellikleri ortaya konulmuştur.



Şekil 1. İnceleme alanının yer buldum haritası.  
Figure 1. Location map of the investigated area.

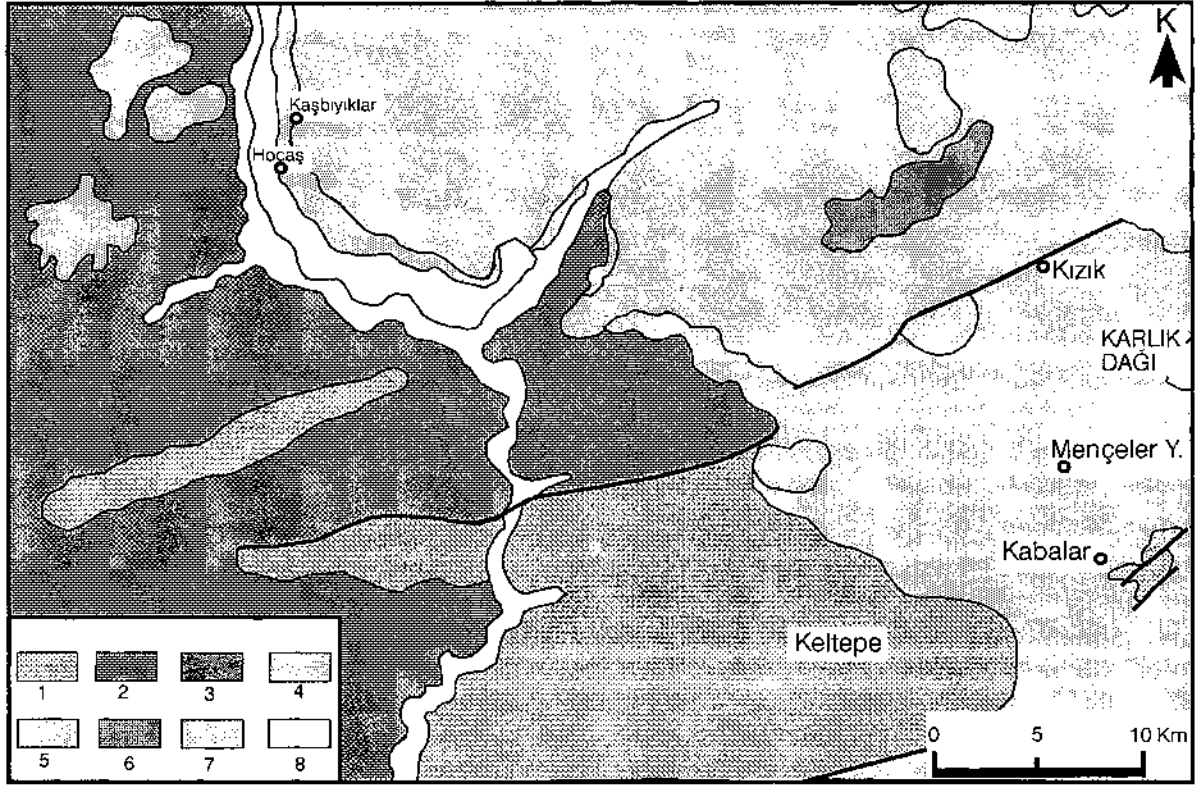
Bu çalışma ile, bölgede geniş bir yayılma sahip Miyosen yaşlı Hırka formasyonunun (Gündoğdu ve diğ., 1985) organik jeokimyasal özelliklerini incelemek, kömürlü birimler üzerinde yer alan bitümlü seviyelerin organik jeokimyasal ve inorganik yöntemler uygulanarak organik madde içeriği, cinsi ve olgunlaşmalarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca incelenen birimlerin organik jeokimyasal özelliklerindeki değişimlerinden çökeltim özellikleri

değerlendirilmiştir. Çalışma beş ayrı lokasyonda (Dereköy, Hocaş, Mençeler Yayla, Obrukdere ve Kabalar) gerçekleştirilmiş olup Obrukdere ve Kabalar lokasyonunda yeterli organik veri olmaması nedeniyle, bu iki kesit yerine ait örnekler inorganik değerlendirme için kullanılmıştır.

## STRATİGRAFI

Bölgenin temelinde Jura - Kretase yaşlı Keltepe formasyonu yer alır ve bu formasyon kireçtaşı, dolomitti ve kumlu kireçtaşlarından oluşmuştur (Şekil 2 ve 3). Birim, orta-kalın katmanlı, yer yer masif görünümlü, bol kırık ve çatlaklıdır. Keltepe formasyonu üzerine uyumsuz olarak gelen Seben formasyonu Üst Kretase yaşlı olup çakılı İtaşı, kumtaşı, silttaşı, marn ve kireçtaşlarından meydana gelmiştir. Bol fosil içeren marnlar ile ara katkılı olarak bulunan kumtaşları gri, açık yeşil ve sarımsı renkli, kireçtaşları ise orta-kalın katmanlı, kıvrımlı ve kırıklı olup bazı lokasyonlarda resifal kireçtaşı özelliği gösterirler. Oligosen yaşlı Uluköy formasyonu içerisinde bordo ve kırmızı renkli çakıltaşları, kumtaşı, silttaşı ve marnlar yer alır. İncelenen bölgedeki kalınlığı 250 m'ye kadar ulaşır. Orta-Üst Miyosen yaşlı Hırka formasyonu incelemenin asıl konusunu oluşturmaktadır olup, daha sonraki bölümde ayrıntılı olarak tanıtılacaktır.

Uluköy formasyonunun üzerine uyumsuzlukla gelen Uludere piroklastikleri, Hırka formasyonu ile de yanal geçişlidir. Bu birim, aglomera, çakıltaşı, breş, andezitik - riyolitik ve dasitik tüflerden oluşmaktadır. Bunlar Hırka formasyonuna ait gölsel çökeller ile aralanma gösterirler. Burada çökeltim linyit oluşumları mercekler şeklinde gözlenmektedir. İnceleme bölgesinde Miyosen birimlerinin üzerine volkanik kayalar gelmektedir. Bunlar Pliyosen yaşlı olup Galatya masifinin son ürünleri olarak ortaya çıkmış olan Özlü bazaltlarıdır (Taka, 2000). Bu volkanik çökeltimlerin üzerine ise çakıltaşı, volkanik elemanlı kumtaşı, silttaşı, tuf ve kireçtaşlarından oluşan, 200 m kalınlığa kadar varan diğer Pliyosen çökeltimleri yer almaktadır. En üstte de Kuvaterner yaşlı alüvyonlar yer alır.



**Şekil 2.** İnceleme alanının basitleştirilmiş jeoloji haritası. 1- Keltepe formasyonu, 2- Seben formasyonu, 3- Uluköy formasyonu, 4- Hırka formasyonu, 5- Uludere piroklastikleri, 6- Özlü bazaltı, 7- Pliyosen, 8- A-lüvyonlar

**Figure 2.** Simplified geologic map of the investigated area. 1- Keltepe formation, 2- Seben formation, 3- Uluköy formation, 4- Hırka formation, 5- Uludere pyroclastics, 6- Özlü basaltı, 7- Pliocene, 8- Alluviums.

JURA-KRETASE JURASSIC-CRETAC.)		OLİGOSEN (OLIGOCENE)	MİYOSEN (MIOCENE)		PLİYOSEN (PLIOCENE)		Kuv. (Qu.)	SİSTEM (SYSTEM)
Ö. JURA-KRET. (U. JURA-CRET.)	ÜST KRETASE (UP. CRETAC.)							SERİ (SERIE)
KELTEPE	SEBEN	ULUKÖY	ULUDERE PİROKLASTİKLERİ HIRKA		ÖZLÜ BAZALTI	GERİŞ		FORMASYON (FORMATION)
250-300	250	250	900		100	200	60	KALINLIK(m) (THICKNESS)
								LİTOLOJİ (LITHOLOGY)
								AÇIKLAMALAR (EXPLANATION)
Kireçtaşı, kumlu ve dolomitik kireçtaşı (Limestone, sandy and dolomitic limestone)		Çakıllı, kumlu ve silttaşı ardalanması (Conglomerate, sandstone and siltstone alternation)		Uludere piroklastikleri: Aglomera, çakıltası, breaş, andezitlik, rhyolitik, dasitik tuf (Uludere pyroclastics: Agglomerate, conglomerate, breccia, andesitic-rhyolitic-dasitic tuff)		Bazaltik lavlar (Basaltic lavas)		Çakıl, kum, silt ve kil (Gravel, sand, silt and clay)
Çakıllı, tuf, andezitik lav, kumtaşı, silttaşı, çamurtaşı, marl ve kireçtaşı (Conglomerate, tuff, andesitic lava, sandstone, siltstone, mudstone, marl, and limestone)				Hırka Formasyonu: Kumtaşı, silttaşı, kireçtaşı, marl, inçit, bitümlü şeyl, tuf, kireçtaşı (Hırka formation: Sandstone, siltstone, claystone, marl, lignite, bituminous shale, tuff, limestone)				Çakıllı, kumtaşı, silttaşı, tuf ve kireçtaşı (Conglomerate, sandstone, siltstone, tuff and limestone)

**Şekil 3.** İnceleme alanının genelleştirilmiş dikme kesiti.

**Figure 3.** Generalized column section of the investigated area.

### Hırka Formasyonunun Litolojik Özellikleri

Bu formasyon, genel olarak tabanda çakıtaşı ve kumtaşı ile başlar. Üste doğru silttaşı, kiltası, linyit, bitümlü şeyi, marn, çamurtaşı, silisli kireçtaşı, tuf ve silisli oluşuklardan meydana gelmiştir. Anlatılan bu birimleri her zaman düzenli bir dizilim şeklinde görmek olası değildir. Çakıtaşları inceleme bölgesinde çok az yüzlek (yalnızca Hocaş mevkiinde) vermektedir. Kumtaşları ise biraz daha yaygın bir şekilde izlenmekte olup orta-kalın katmanlı, orta-ince taneli ve genellikle volkanik kırıntılardan oluşmuştur. Silttaşı ve kiltaları ince-orta katmanlı olup istif boyunca diğer birimlerle sürekli bir ardalanma göstermektedirler. Linyit ve bitümlü şeyler bu düzeyler içerisinde yer almaktadır. Linyitler, Hırka formasyonunun değişik bölümlerinde farklı kalınlıklardadır. Hocaş-Kaşbıyıklar mevkiinde 0.10-1.20 m arasında, Beypazarı kuzeyindeki Kabalar, Bahceköy ve Aşağıçaydere lokasyonlarında 0.20-0.80 m arasında, Kavutcu lokasyonunda 0.10-0.65 m arasında, Tüfekcioğlu yöresindeki açık ocağa 0.35-1.20 m arasında değişen kalınlıklarda linyit damarları mevcuttur (Taka, 2000).

Bitümlü şeyler, yapraklanmalar ve laminalar halinde ayrılma özelliği gösterirler. Dayanımlı litolojik özellikleri nedeniyle de dirsek şeklinde çukurluklar meydana getirmektedirler. Bunların içerisinde yaprak fosilleri, ağaç parçaları, gastropod ve ostrakod fosil parçaları bulunmuştur. Hocaş-Kaşbıyıklar lokasyonunda 0.20-0.60 m, Mençeler Yayla lokasyonunda 0.10-2.50 m, Elmah-Terzikoza dere çevresinde 0.10-0.50 m arasında değişen kalınlıklardadır.

Tüfler özellikle inceleme alanının kuzey bölümlerinde yüzeylenmektedir. Açık sarı ve yer yer de yeşil renkli, bazan masif bazan da orta-kalın katmanlıdır. Formasyon içinde silisli oluşuklar ile bazaltik ve andezitik lav akıntıları yer almaktadır. İnceleme alanı dışında fakat aynı formasyonun güney yöndeki uzanan yüzleklerinde trona yatakları bulunmaktadır (Şener, 1981; Tenekeci ve diğ., 1983).

Hırka formasyonunun inceleme alanındaki kalınlığı Kaşbıyıklar lokasyonunda 150-200 m, Kabalar-Bahceköy lokasyonunda 350-400 m, Çamlıkdere lokasyonunda ise 150-200 m arasındadır. Fakat ölçümün yapılamadığı bazı yüzleklerde 900 m

ye kadar ulaşmaktadır. Formasyonun yaşı ise bitümlü şeyi düzeylerinden alınan örneklerin palinolojik incelemelerine göre Orta-Üst Miyosen olarak saptanmıştır (Taka, 2000).

### Laboratuvar Çalışmaları

İnceleme alanında Miyosen yaşlı Hırka formasyonuna ait birimlerin organik madde miktarını belirlemek amacıyla seçilen 19 adet örneğin toplam organik karbon (TOK) içeriği ölçülmüştür. Bu ölçümler Leco cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Organik madde yüzdesi belli değerlerin üzerine çıkan örneklerde Rock-Eval pirolizi analizleri ile organik yoğunlaştırma işlemleri gerçekleştirilmiş, bu analizler yardımı ile organik maddenin tür ve evrimine ilişkin sonuçlar elde edilmiştir. Yoğunlaştırılmış organik madde ile de vitrinit yansıması ölçümleri yapmak ve maseral tipleri incelenmek üzere parlatma kalıpları hazırlanmıştır. Ayrıca kerojen slaytları hazırlanarak organik madde türleri ile renk değişimleri belirlenmiştir.

Toplam organik karbon, Rock-Eval pirolizi ile Gaz kromatografisi (GC) ve Gaz kromatografisi - Kütle Spektrometresi (GC-MS) analizleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (Ankara) Laboratuvarlarında, vitrinit yansıması ölçümleri Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Laboratuvarları (Ankara) ile TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında (Gebze-Kocaeli), diğer analizler de Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında yapılmıştır.

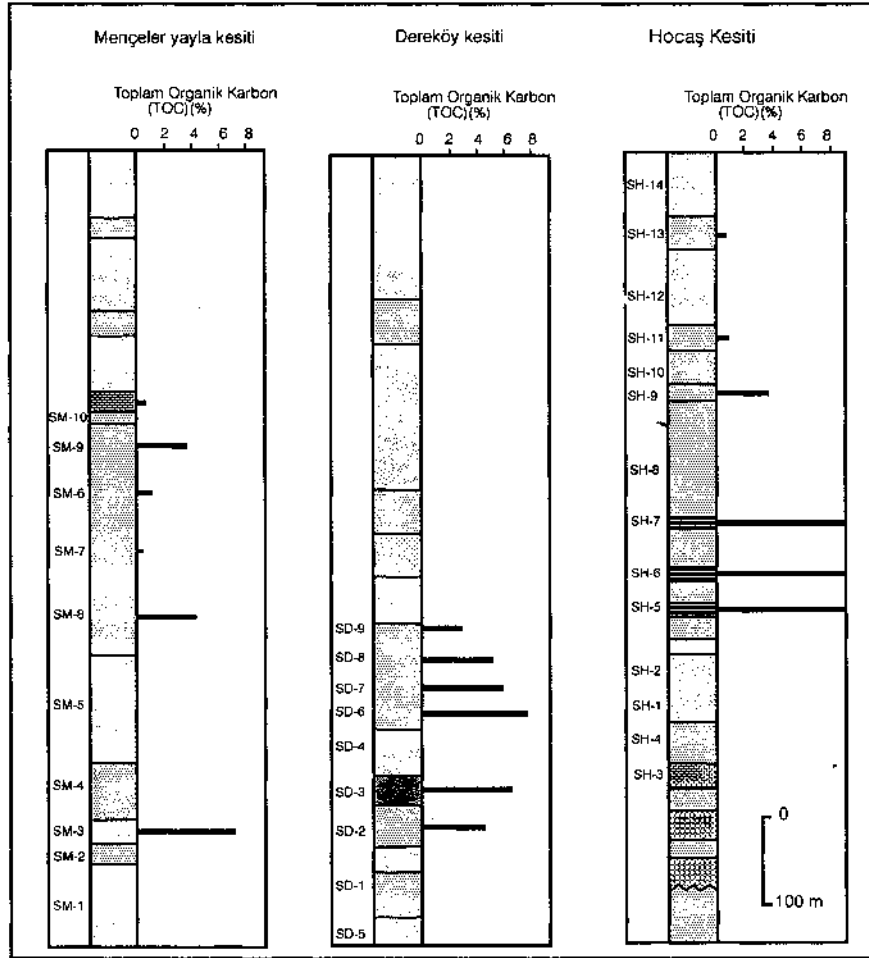
### Toplam Organik Karbon Analizleri

İnceleme alanında Hırka formasyonunun yüzlek verdiği değişik alanlardan (Mençeler Yayla, Hocaş ve Dereköy kesitleri) 3 adet dikme kesit boyunca seçilen 19 adet örnekte toplam organik karbon değerleri ölçülmüştür (Çizelge 1). Analizi yapılan örnekler organik madde izlerinin makroskobik olarak da görülebildiği ince taneli marnlı örneklerden seçilmişlerdir. Örnekler öğütme ve asitleme işlemlerinden sonra analize hazır hale getirilmiş ve Leco cihazında toplam organik karbon değerleri ağırlık yüzdesi olarak elde edilmiştir. Toplam organik karbon değerleri dikme kesitler üzerine işaretlenerek TOK dağılımları bulunmuştur (Şekil 4).

**Çizelge 1.** Toplam organik karbon sonuçları.**Table 1.** Total organic carbon results.

Kesit Yeri (Section)	Örnek No (Sample No)	Toplam Organik Karbon (%) (Total Organic Carbon) (%)
Dereköy Kesiti	SD-2	4.3
	SD-3	6.12
	SD-6	6.70
	SD-7	5.83
	SD-8	5.20
	SD-9	2.77
Hocaş Kesiti	SH-5	44.76
	SH-6	53.25
	SH-7	34.49
	SH-9	3.78
	SH-11	0.78
	SH-13	0.57
Mençeler Yayla Kesiti	SM-2	0.96
	SM-3	7.07
	SM-6	1.06
	SM-7	0.37
	SM-8	4.18
	SM-9	3.69
	SM-10	0.78

Mençeler yayla dikme kesitindeki bitümlü düzeylerde % 0.37'den % 7.07'ye kadar değişen toplam organik karbon değerleri yer almaktadır. Bunların ortalaması ise % 2.59'dur. Bu kesite ait kömürlü seviyenin üzerinde yeralan bitümlü marnlar çok değişken aralıkta sonuçlar içermektedir (% 0.37 - 4.36). daha üst düzeylerde yeralan kireçtaşları ise % 0.78'lik toplam organik karbon değerine sahiptir. Hocaş kesitinde linyitli düzeylerin karbon içeriği % 34.5 - 53.2 arasında değişmektedir. Ancak daha üst düzeylerde yeralan bitümlü marnlardaki toplam organik karbon oranları ise % 0.57 - 3.78 arasında değişen değerlere sahip olup, ortalamaları % 1.71'dir. Dereköy dikme kesitinde ölçülen toplam organik madde içeriği % 2.77 - 6.70 arasında olup tüm bu değerlerin ortalaması % 5.15'dir. Bu kesitte TOK ölçümleri yalnızca marnlı bölümlerden yapılmıştır.



**Şekil 4.** İncelenen birimlerin toplam organik karbon dağılımı.  
**Figure 4.** Total organic carbon distribution of the investigated area.

Toplam organik karbon ölçümü yapılan tüm kesitler birlikte değerlendirildiği zaman organik madde içeriği açısından Dereköy- keskindeki bitümlü marnların, Hocaş ve Mençeler Yayla kesitlerindeki bitümlü birimlere göre daha zengin oldukları ortaya çıkmaktadır.

#### Rock-Eval Pirolizleri

Rock-Eval pirolizi analizleriyle organik madde miktarı, tipi ve olgunluğu ile ilgili bilgiler edinilmektedir. Bir miktar öğütülmüş kaya örneği oksijensiz bir ortamda belli bir ısı programında yakılmakta ve bazı parametreler elde edilmektedir. Espitalié ve diğ., (1977) tarafından geliştirilen bu yöntemdeki parametreler S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, T<sub>max</sub> ve RC'dir. Bu parametreler yardımıyla jenetik potansiyel (S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>), transformasyon oranı (S<sub>1</sub>/S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>), S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> oranı, hidrojen indeksi (HI), oksijen indeksi (OI) gibi veriler elde edilebilmektedir.

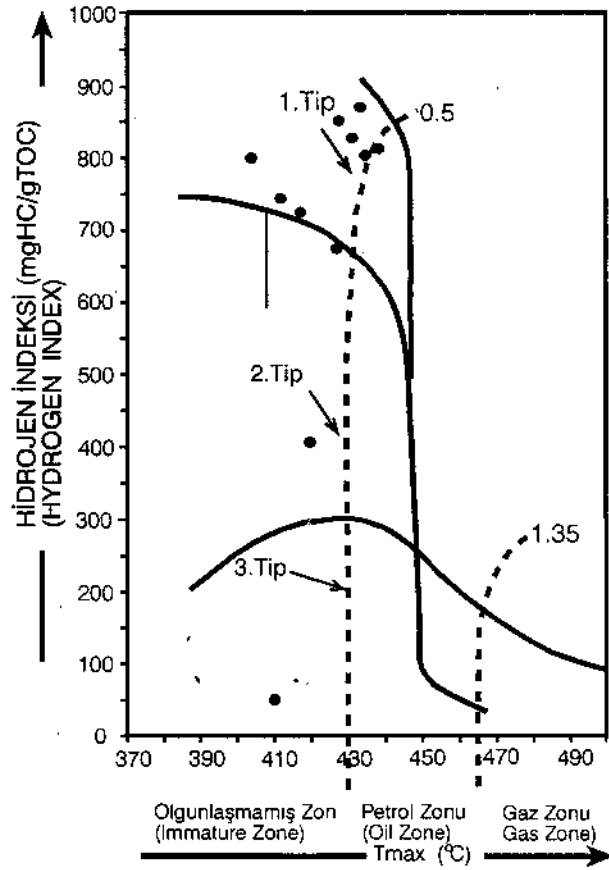
İnceleme bölgesinde toplam organik karbon oranı yüksek 11 adet örnekte Rock-Eval pirolizleri

yapılmıştır (Çizelge 2). Dereköy dikme kesitinden alınan örneklerde (SD-2 ile SD-9 arası) S<sub>1</sub> değeri 0,72-3,09 mgHC/gTOC, S<sub>2</sub> değeri ise 20,31-58,76 mgHC/gTOC arasında değiştiği görülmektedir. Bu örneklerin tümünde jenetik potansiyel değerlerinin 21,69 mgHC/gTOC'den daha yüksek olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu değerler Tissot ve Welte (1984)'nin sınıflamasına göre iyi petrol anakayası niteliği taşır. Aynı örneklerin hidrojen indeksi değerleri 686 - 877 mgHC/gTOC; oksijen indeksi değerleri de 32 - 57 mgCO<sub>2</sub> /gTOC arasında değişmektedir. Hidrojen indeksi değerlerinin bu derece yüksek oluşuna karşın oksijen indeksi değerlerinin de düşük oluşu çökelen organik maddenin oksidasyondan yeterince korunduğuna işaret eder. Dereköy kesiti örneklerinin tamamına yakınının 1.tip kerojenlerden oluştuğu görülmektedir. Bu kesitteki T<sub>max</sub> değerleri ise 409 - 437°C arasında değişmektedir. Hidrojen indeksi - T<sub>max</sub> diyagramında Dereköy kesiti örneklerinden 4 tanesi 1.tip kerojen 2 tanesi ise 2.tip kerojen alanındadır (Şekil 5).

Çizelge 2. Rock-Eval pirolizi sonuçları, TOK^ toplam organik karbon, S<sub>1</sub>= Kaya içindeki serbest hidrokarbonlar (mg HC/gTOK), S<sub>2</sub>= Kerojenin termal parçalanması sonucu oluşan hidrokarbonlar (mgHC/gTOK), S<sub>3</sub>= CO<sub>2</sub> miktarı (mgCO<sub>2</sub>/gTOK), Tmax= Maksimum ısı (°C), HI= Hidrojen indeksi (mgHC/gTOK), OI= Oksijen indeksi (mg CO<sub>2</sub>/gTOK), PI= Üretim indeksi (mgHC/gTOK), RC= Kalıntı karbon.

Table 2. Rock-Eval pyrolysis results, TOC= Total organic carbon (%), S<sub>1</sub>= Already existing hydrocarbon in rock (mgHC/gTOC), S<sub>2</sub>= Hydrocarbon generated from the thermal breakdown of kerogen (mgHC/gTOC), S<sub>3</sub>= CO<sub>2</sub> value (mgCO<sub>2</sub>/gTOC), Tmax= Maximum temperature (°C), HI= Hydrogen index (mgHC/gTOC), OI= Oxygen index (mgCO<sub>2</sub>/gTOC), PI= Production index (mgHC/gTOC), RC= Residue carbon.

Örnek No (Samp.No)	TOK (TOC)	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	T <sub>max</sub> °C	HI	OI	PI	RC
SD-2	4.32	1.15	36.93	1.39	436	854	32	0.03	1.15
SD-3	6.12	2.98	48.63	2.13	409	794	34	0.06	1.82
SD-6	6.70	2.42	58.76	2.55	436	877	38	0.04	1.61
SD-7	5.83	3.09	40.00	3.34	427	686	57	0.07	2.24
SD-8	5.20	0.72	41.20	2.34	437	792	45	0.02	1.71
SD-9	2.77	1.38	20.31	1.36	412	733	49	0.06	0.97
SH-9	3.78	2.36	26.90	1.80	418	711	47	0.08	1.35
SM-3	7.07	0.21	3.75	5.41	411	53	76	0.05	6.74
SM-6	1.06	0.18	4.34	1.95	417	409	183	0.04	0.69
SM-8	4.18	0.65	34.92	1.90	431	835	45	0.02	1.22
SM-9	3.69	0.84	29.71	1.60	432	805	43	0.03	1.15



Şekil 5. Kerojen tiplerinin Hidrojen indeksi- $T_{max}$  diyagramına göre sınıflaması (Tissot ve Welte, 1984)

Figure 5. Classification of the kerogen types by using Hydrogen index- $T_{max}$  diagram (Tissot and Welte, 1984).

Mençeler Yayla ile Hocaş örneklerinin Rock-Eval pirolizi sonuçları da Dereköy kesitine benzerliğine karşın bazı farklılıklar vardır. Mençeler Yayla kesitine ait SM-3 ve SM-8 örneklerinde yüksek toplam organik karbon değerleri ölçülmüş ise de S<sub>2</sub> ve hidrojen indeksi değerlerinin düşük olduğu dikkat çeker (Çizelge 2): Bu örneklerin hidrojen indeksi -  $T_{max}$  diyagramındaki yerleri 3. tip kerojen alanına karşılık gelmektedir (Şekil 5). Mençeler Yayla kesitine ait  $T_{max}$  değerleri, Dereköy kesitine benzer şekilde 411 - 432°C arasındadır.

#### Vitrinit Yansıması Ölçümleri (R<sub>o</sub>)

Organik maddenin olgunlaşma durumunu ortaya koyan en güvenilir ve en çok kullanılan yöntemler-

den biri vitrinit yansıması ölçümleridir. Vitrinit yansıma değerinin artışıyla birlikte olgunlaşma da artmaktadır. Tissot ve Welte (1984), vitrinit yansımasının % 0.5'den daha düşük değerleri için diyajenez, % 0.5-2 arası katajenez, % 2-4 arası metajenez, % 4'den daha büyük vitrinit yansıması değerleri için de metamorfizma zonlarına geçildiğini belirtmektedir.

Vitrinit yansıması ölçümleri ve organik maddenin mikroskopik incelemeleri için bilinen teknikler yardımıyla organik maddenin yoğunlaştırılması yapılmış ve parlatma kalıpları hazırlanmıştır. İncelenen birimlerden 19 adet örnekte parlatma kalıbı elde edilmiştir. Ancak bunlardan yalnızca 6 örnekte vitrinit bulunmuş olup, 5 tanesi Hocaş kesitine, 1 tanesi de Mençeler Yayla kesitine ait olan kömürlü örneklerdir (Çizelge 3). Hocaş kesitine ait örneklerin vitrinit yansıma değeri % 0.27 - 0.51 arasında değişmekte olup, bunların ortalaması ise % 0.36'dır. Bu değerler Tissot ve Welte (1984)'nin sınıflamasına göre diyajenetik zonu temsil etmekte olup, henüz olgunlaşmamıştır. Mençeler Yayla kesitine ait örnekte elde edilen % 0.56'lık değer ise diyajenez - katajenez arasına karşılık gelen bir zonu göstermektedir.

Çizelge 3. Vitrinit yansıması sonuçları.

Table 3. Vitrinit reflectance results.

Kesit Yeri (Section)	Örnek No (Sample No)	Vitrinit Yans. (%) (Vitrinite Ref.%)
Hocaş Kesiti	SH-5	0.31
	SH-6	0.27
	SH-7	0.33
	SH-9	0.39
	SH-13	0.51
Mençeler Kesiti	SM-2	0.56

#### Organik Madde Türü İncelemeleri

Organik madde türlerinin renklerinde sıcaklık ve derinlik artışına bağlı olarak değişimler olmaktadır. Koyu renkler organik maddenin olgunlaştığına, açık renkler diyajenez aşamasında olduğuna işaret etmektedir. Değişik araştırmacılarca geliştirilen renk skalaları sayısal değerlere dönüştürülmüştür. Renk tablolarından en çok kullanılanlarından biri

Staplin (1975) tarafından geliştirilen renk-sayı ölçüğü olup, bu tabloda sarı-siyah arasında olan renkler 1 ve 4 arasında değişen sayılarla ifade edilmiştir.

Hırka formasyonundan alınan örneklerden % l'in üzerinde organik madde içeriğine sahip olanlarda organik yoğunlaştırma yapılmış ve kerojen slaytları hazırlanmıştır. Bu örnekler ise genellikle bitümlü düzeylere karşılık gelmektedir. Hazırlanan kerojen slaytlarında spoı renk indeksi yorumu yapılabilecek niteliklere sahip sporlar bulunamamıştır. Ancak, organik maddenin ısısal alterasyon renkleri koyu sarı ve açık kahverengimsi tonlardadır. Bitümlü düzeylerde organik maddeler % 90-95 oranında algal nitelikli, % 5-10 oranında da odunsu ve kömürsü tipteki lerden meydana gelmiştir. Bu seviyelerin dışına çıktığında karasal organik madde türlerinde bir artış söz konusudur. Parlatılmış kesitlerin üstten aydınlatmalı mikroskop incelemelerinde bitümlü düzeylerde vitrinitlerin çok az olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu kesitlerde daha çok lamalginit, telalginit, sporinit ve liptodetrinit gibi maseraller gözlenmiştir.

#### GC ve GC-MS Analizleri

Gaz kromatografisi (GC), gaz kromatografisi - kütle spektrometresi (GC-MS) yardımı ile biyolojik belirleyicilerin saptanmasına çalışılmıştır. Biomarkerler, organik maddeyi oluşturan fitoplankton, zooplankton, bakteriler gibi denizel; spor, polen ve mumsu maddeler gibi karasal organik maddelerde var olan moleküllerdir. Karakteristik özellikleri; ısısal olgunlaşma, göç ve biyodegradasyon gibi alterasyon olaylarına dirençli olmaları ve organizma içinde orijinal kimyasal yapı iskeletini hidrokarbon içinde de korumalarıdır. Bu nedenle biomarkerler depolanma ortamı (Çizelge 4 ve 5), kaynak ve paleoortam belirteci (Çizelge 6) olarak kullanılabilirler. İnceleme alanından derlenen örnekler içerisinden daha önce bahsedilen analizler yapıldıktan sonra, seçilen örnek üzerinde gaz kromatogramından elde edilen izoprenoid oranları, GC-MS analizinden elde edilen terpan (m/z 191) ve steran (m/z 217) fregmentogramları incelenmiştir. Bitümlü örneğin gaz kromatogramlarından elde

edilen izoprenid oranları; Pr/Ph: 0.62, Pr/n-C 17:3.3 ve Ph/nCl 8:0.5 dir (Şekil 6 ve Çizelge 7)(Lijmbach ve diğ., 1983). Düşük (<1) Pr/ph oranı (Pristan /Fitan) anoksik ortamı işaret eder. Pr/Ph oranı, diyajenez sırasında Fitanın artışı oranında olmaktadır. Pristan, fitanik asidin dekarboksilasyonu ile oluşur. Bu oran katajenez başlangıç aşamasında maksimum bir değere ulaşmakta ve sonrada kerojenden parçalanan ürünlerin daha egemen olmasıyla azalır. Açıkça, Pr/Ph oranı farklı ortamsal koşullarda fitölün degradasyonundan daha fazla diğer faktörlerden etkilenmektedir. Sonuçta bu oran petrol kaynak - çökelim ortamlarının yorumlanmasında kullanılabilir (Hunt, 1979).

Çizelge 4. Depolanma ortamı veya biyolojik girdi olarak acyclic biomarkerler (Peters ve Moldowan, 1993).

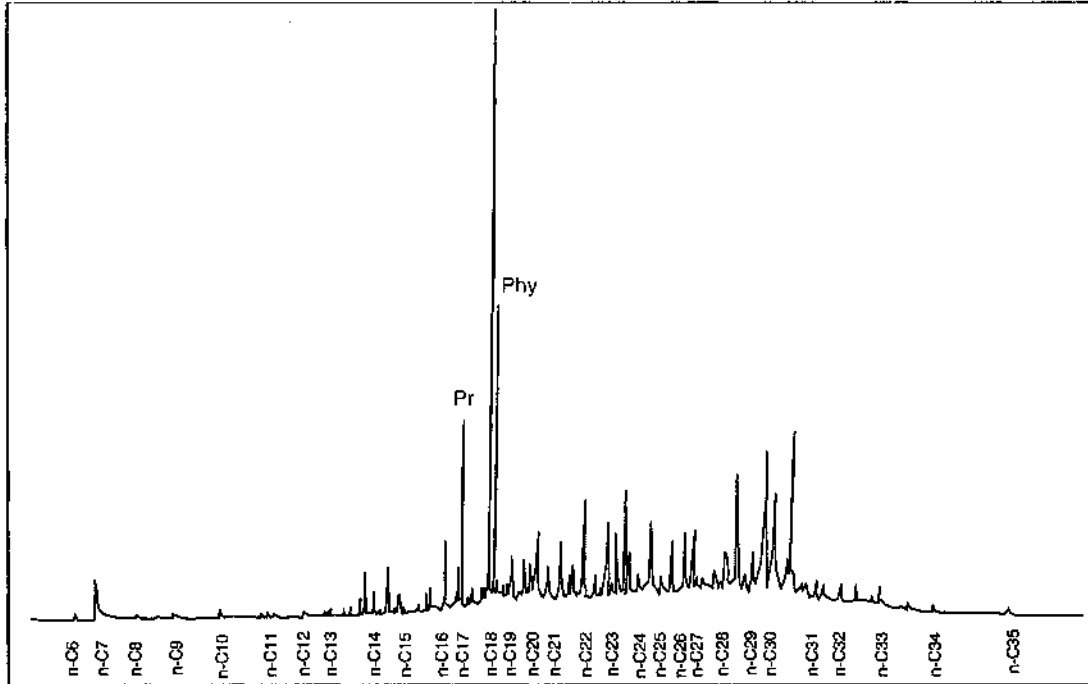
Table 4. Acyclic biomarkers as indicators of biological input or depositional environment (Peters and Moldowan, 1993).

BİLEŞİM (Composition)	KAYNAK ORGANİZMA (Origin)	ORTAM (Environment)
nC <sub>15</sub> , nC <sub>17</sub> , nC <sub>19</sub>	Alg	Göl, Deniz
nC <sub>15</sub> , nC <sub>17</sub> , nC <sub>19</sub>	Gleocapsamorpha aprisca	Ordovisiyen
nC <sub>27</sub> , nC <sub>29</sub> , nC <sub>31</sub>	Yüksek bitkiler	Karasal
nC <sub>23</sub> - nC <sub>31</sub>	Denizel olmayan alg	Gölsel
2-methyl-docosane	Bakteri ?	Aşırı tuzlu
Pristan/Fitan (düşük)	Phototrophs, Archaeobacteria	İndirgen, anoksik, yüksek tuzluluk
2, 6, 10, 15, 19-pentamethyleicosane	Archaeobacteria	Aşırı tuzlu
2, 6, 10 trimethyl-7-(3-methyl-butyl)-dodecane	Yeşil alg	Aşırı tuzlu
Botryococcus	Yeşil alg (Botryococcus branuii)	Gölsel/ Acı su
16-demethyl-botryococcane	Yeşil alg (Botryococcus branuii)	Gölsel/ Acı su
Mid-chain monomethyl alkanlar	Cyanobacteria	Sıcak kaynaklar, deniz



**Çizelge 5.** Depolanma ortamı veya biyolojik girdi olarak cyclic biomarkerler (Peters ve Moldowan, 1993).  
**Table 5.** Cyclic biomarkers as indicators of biological input or depositional environment (Peters and Moldowan, 1993).

DOYMUŞ HİDROKARBONLAR (Saturated Hydrocarbon)	KAYNAK ORGANİZMA (Origin)	ORTAM Environment)
C <sub>15</sub> -C <sub>23</sub> (odd)cyclohexyl alkanlar	Gloeocapsamorpha prisca	Ordovisiyen Deniz
À-carotane	Bakteri	Arid, Hipersalin
Phyllocladanes	Kozalaklı ağaç	Karasal
C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> Steranlar	Alg (C <sub>27</sub> ), Alg ve yüksek bitkiler (C <sub>29</sub> )	Değişik
C <sub>30</sub> 24-n-propylcholestanlar	Chrysophyte alg	Deniz
4-methylsteranlar	Dinoflagellatlar, bazı bakteriler	Göl veya deniz
Diasteranlar	Alg veya yüksek bitkiler	Kilce zengin kayalar
Dinosteranlar	Dinoflagellatlar	Deniz, Triyas veya daha genç
25, 28, 30-trisnorhopan	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling(?)
28, 30 bisnorhopan	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling(?)
C <sub>35</sub> α, 21α (H)-hopan	Bakteri	İndirgen anoksik
2-methylhopanlar	Bakteri	Karbonatlı kayalar
23, 28 – bisnorlupanlar	Yüksek bitkiler	Karasal
4 α (H) – eudesmane	Yüksek bitkiler	Karasal
Gammacerane	Protozoa ?	Hipersalin
18 α (H)- Oleanane	Yüksek bitkiler	Kretase veya daha genç
Hexahydrobenzohopan	Bakteri	Anoksik karbonat-anhidrit
Pregnan, Homopregnan	Bilinmiyor	Hipersalin
C <sub>24</sub> tetracyclic terpan	Bilinmiyor	Hipersalin
Squalane	Archaeobakteri	Hipersalin
Norhopan (C <sub>29</sub> hopan)	Değişik	Karbonat/Evaporit
C <sub>31</sub> -C <sub>40</sub> head to head izoprenoidler	Methanojenler	Tanımlanmamış
C <sub>19</sub> -C <sub>30</sub> Tricyclic terpanlar	Tasmanitesler	Tanımlanmamış
AROMATİKLER		
Benzothiophenes, Alkyldibenzothiophenes	Bilinmiyor	Karbonat/Evaporit
Aryl isoprenoidler	Yeşil sülfür bakterisi	Aşırı tuzlu
Trimethylated 2 –methyl 2 - Trimethyldecylchromans	Bilinmiyor	Tuzlu



**Şekil 6.** Gaz kromatogramına göre n-alkan ve izoalkan pikleri (SD-6).

**Figure 6.** According to Gas chromatogram the peaks of n-alkanes and iso-alkanes(SD-6).

**Çizelge 6.** Kaynak ve paleoortam belirteci olarak biomarkerler (Hunt, 1993).

**Table 6.** Biological markers as source and paleoenvironmental indicators (Hunt, 1993).

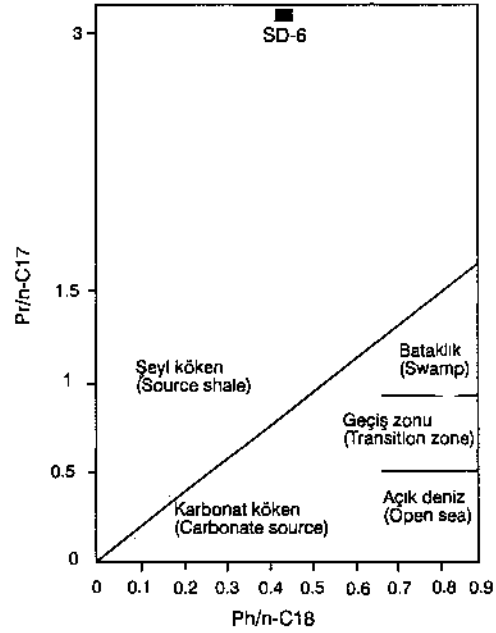
n-alkanlar		
CPI>5	C9-C21	Denizel, gölsel alg kaynağı
	C25-C37	Karasal bitki mum kaynağı
CPI<1	C12-C24	Bakteriyal kaynak: Oksik, anoksik, denizel, gölsel
	C20-C32	Tuzlu, anoksik ortam, karbonatlar, evaporitler
Acyclic		
İsoprenoidler		
Head to tail		
Pristan	C19	Klorofil, â-tocopherol, oksik, yarı oksik ortamlar
Phytan	C20	Klorofil, anoksik, tuzlu
Head to Head	C25, C30, C40	Archaeobacteria, bakteriyal hücre duvarı lipidleri
Botryococcane	C34	Gölsel, acısu
Sesquiterpenoidler		
Cadalene, eudesmane	C15	Karasal bitkiler
Diterpenoidler		
Abietane, pimarane, kaurane, retene	C19, C20	Yüksek bitki resinleri
Tricyclic terpanlar	C19-C45	Bakteri ve algal hücre duvarı lipidlerinin diyajenetik ürünleri
Tetracyclic terpanlar	C24-C27	Pentacyclic terpanların degradasyonu
Hopanlar	C27-C40	Bakteri
Norhopanlar	C27-C28	Anoksik deniz
2- ve 3 metil hopanlar	C28-C36	Karbonatlı kayaçlar
Benzohopanoidler	C32-C35	Karbonat ortamları
Hexahydrobenzohopanoidler	C32-C35	Anoksik, karbonat-anhidrit
Gammacerane	C30	Hipersalin ortamlar
Oleananeler, lupanlar	C30	Üst Kretase ve Tersiyer çiçekli bitkileri
Bicadinan	C30	Gymnosperm ağaç resini
Â-carotane steranlar	C40	Kurak, hipersalin
	C19-C23	Ökaryot organizmalar
	C26-C30	
24-n-propylsteran	C30	Denizel sedimentler
4-metilsteranlar	C28-C30	Denizve göl dinoflagellatları
Dinosteranlar	C30	Denizel, Triyas veya daha genç

**Çizelge 7.** GC ve GC-MS analizlerine göre bazı değerler.

**Table 7.** According to GC and GC-MS analysis some values.

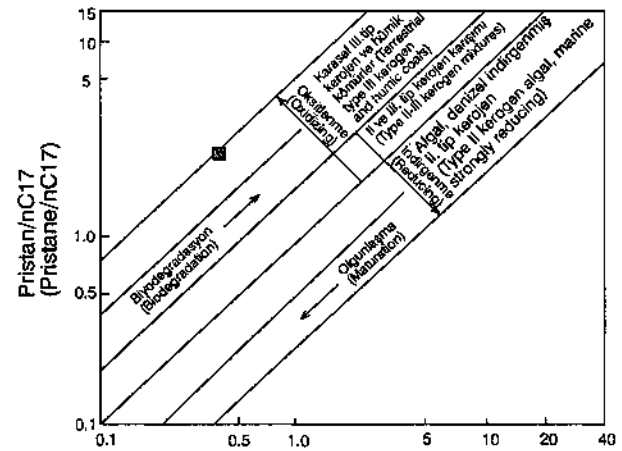
Pristan/Fitan	= 0.62
Pristan/n-C <sub>17</sub>	= 3.3
Fitan/n-C <sub>18</sub>	= 0.5
Ts/Tm	= 1.5

Pr/Ph, Pr/n-C<sub>17</sub>, Ph/n-C<sub>18</sub> oranları kullanılarak kaynak kaya çökeltim ortamları ile hidrokarbonların karasal kaynağının belirlenmesine yarayan diyagramlar Şekil 7'de verilmiştir. Pr/n-C<sub>17</sub> ile Ph/n-C<sub>18</sub> diyagramına göre ana kaya depolanma ortamı indirgeyici bir ortam olup kaynak kaya şeyidir.



**Şekil 7.** Ph/n-C<sub>18</sub> - Pr/n-C<sub>17</sub> anakaya çökeltim ortamı diyagramı (Mathur ve diğ., 1988).

**Figure 7.** Ph/n-C<sub>18</sub> vs Pr/n-C<sub>17</sub> diagram of source rock deposition environment (Mathur et al, 1988).

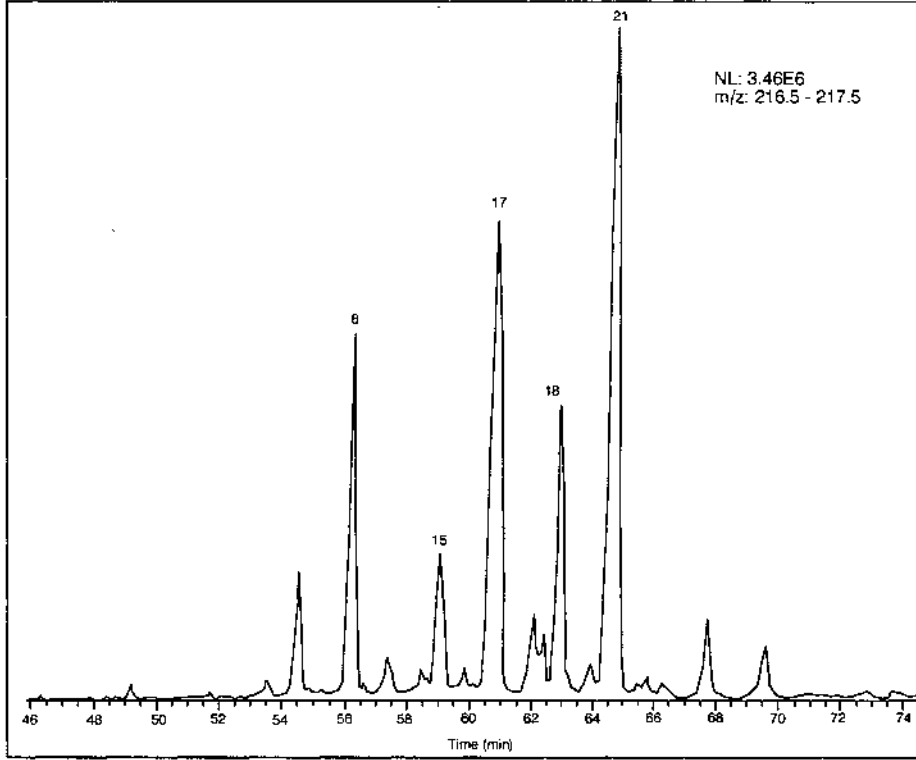


**Şekil 8.** İnceleme alanı bitümlü birimlerinin karasal kaynağını belirten Pr/n-C<sub>17</sub> - Ph/n-C<sub>18</sub> diyagramı (Hunt, 1993).

**Figure 8.** Pr/n-C<sub>17</sub> versus Ph/n-C<sub>18</sub> showing the terrestrial source for bituminous units of the investigated area. (Hunt, 1993).

Karasal olarak organik maddelerde tek sayılı alkanlar çift sayılılara göre daha baskın olup olgunlaşma ile bu değer küçülür ve 1.0 yaklaşır (Tissot ve diğ., 1977). İzoprenoid oranları karasal organik maddece zenginliği gösterir, m/z 217 steran miktarının m/z triterpanlara göre az olması (Şekil 9 ve 10) karasal organik maddeyi işaret ettiği gibi steran azlığı aynı zamanda olgunlaşmış olmanın bir göstergesi olarak da kabul edilebilir (Philip ve

Gilbert, 1986). Steran fregmantogramından (Şekil 9) C<sub>29</sub> aaa'nın R formunun özellikle yüksek olması olgunlaşmamış organik maddeye işaretler (Çizelge 8). Olgunlaşmamanın bilinmesi nedeniyle CPI (Carbon preference index) değerinin hesaplanmasına gerek görülmemiştir. C<sub>29</sub> steran yoğunluğu bildirildiği gibi karasal organik maddelerde daha baskındır.



Şekil 9. m/z 217 iyon kütle fregmantogramı (steran).  
Figure 9. m/z ion mass fragmentogram (sterane).

Çizelge 8. Steran biomarkerleri  
Table 8. Biomarkers of sterane

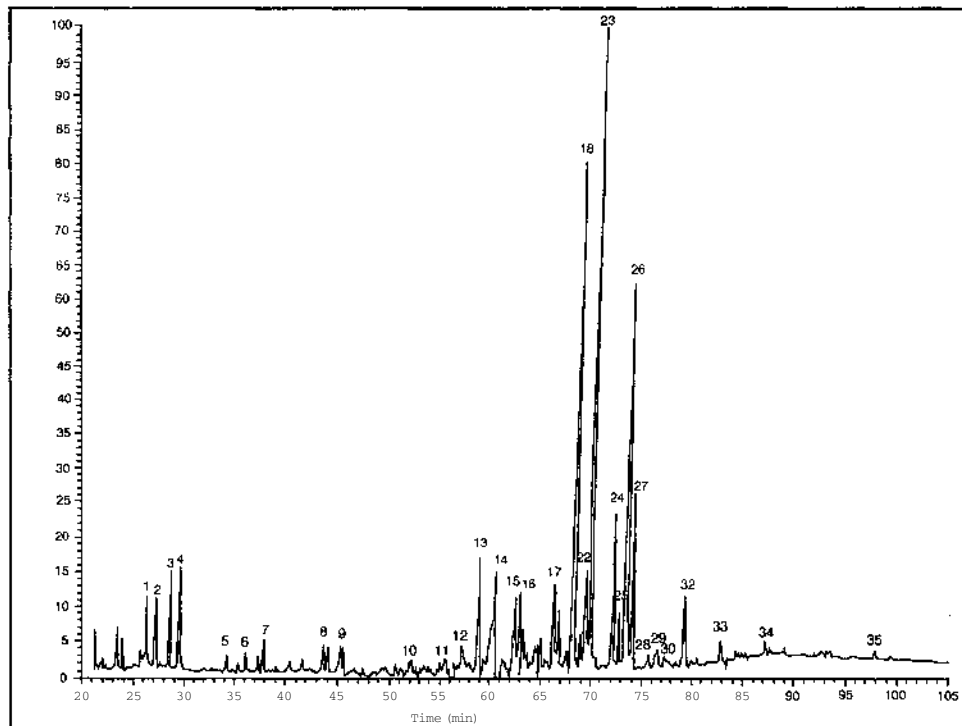
1- C27 13f3(H), 17a (H) - diasteran (20S)	13- C29 13a (H), 17f3 (H)-Diasteran (20S)
2- C27 13f3(H), 17a (H) - diasteran (20R)	14. C <sub>28</sub> 5a (H), 14a (H), 17a (H)-Steran (20S)
3- C27 13a (H), 17B(H) - diasteran (20S)	15- C28 5a(H), 14f3 (H), 17 3 (H)-Steran (20R)+C29 13a(H), 17 3 (H)-Diasteran (20R)
4- C27 13a (H), 17f3(H) - diasteran (20R)	16- C28 5a (H), 143 (H), 173 (H) - steran (20S)
5- C28 13f3(H), 17a (H) - diasteran (20S)	17. C28 5a (H), 14a (H), 17a (H) - steran (20R)
6- C28 13f3(H), 17a (H) - diasteran (20R)	18. C <sub>29</sub> 5a (H), 14a (H), 17a (H) - steran (20S)
7- C28 13a (H), 17f3(H) - diasteran (20S)	19- C <sub>29</sub> 5a (H), 143 (H), 17 3(H) - steran (20R)
8- C27 5a (H), 14a (H) 17 (H)-Steran (20S) + C28 13a (H), 17B (H)-Diasteran (20S)	20- C29 5a (H), 143 (H), 17 3 (H) - steran (20S)
9- C <sub>27</sub> 5a (H), 14B (H) 17B(H)-Steran (20R) + C29 13B(H), 17a (H)-Diasteran (20S)	21. C29 5a (H), 14a (H), 17a (H) - steran (20R)
10- C <sub>27</sub> 5a (H), 14B (H), 17B (H)-Steran (20S)+C28 13a (H), 17f3 (H)-Diasteran (20R)	22. C <sub>30</sub> 5a (H), 14a (H), 17a (H) - steran (20S)
11. C27 5a(H), 14a (H), 17a(H)-Steran (20R)	23- C30 5a (H), 143 (H), 173 (H) - steran (20R)
12- C29 13B (H), 17a (H)-Diasteran (20R)	24- C30 5a (H), 143 (H), 173 (H) - steran (20S)
	25. C30 5a (H), 14a (H), 17a (H) - steran (20R)

m/z 191 iyon fregmentogramına göre, Tricyclic Terpan dağılımı ve pik özellikleri Çizelge 9 ve Şekil 10'da görülmekte olup C<sub>30</sub> Hopan'ın yaygın oluşu yüksek bakteri varlığını gösterir. C<sub>j</sub> - C<sub>21</sub> tricyclic miktarının C<sub>2</sub>'den fazla olması karasal

organik maddenin işareti olabilir (Moldowan ve diğ., 1985). C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> Hopan oranı <1 dir. Bu da kırıntılı kaya göstergesidir (Zumberge, 1987; Mello ve diğ., 1988; Clark ve Philip, 1989).

Çizelge 9. Triterpan biomarkerleri  
Table 9. Biomarkers of Triterpane

1.	C <sub>19</sub> Tricyclic Terpan	19.	C <sub>29</sub> Ts (18 $\alpha$ (H) - 30 - Norneohopan)
2.	C <sub>20</sub> Tricyclic Terpan	20.	C <sub>30</sub> (17 $\alpha$ (H) - Diahopan)
3.	C <sub>21</sub> Tricyclic Terpan	21.	C <sub>29</sub> 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) - 30 - Normoretane
4.	C <sub>22</sub> Tricyclic Terpan	22.	Oleanane
5.	C <sub>23</sub> Tricyclic Terpan (18, 19-Bisnor-13a (H), 14a (H) Cheilanthane)	23.	C <sub>30</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - Hopan
6.	C <sub>24</sub> Tricyclic Terpan	24.	C <sub>30</sub> 17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) - Moretane
7.	C <sub>25</sub> (22S+22R) Tricyclic Terpan	25.	C <sub>31</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30 - Homohopan (22S)
8.	Tetracyclic Hopan (Secohopan)	26.	C <sub>31</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30 - Homohopan (22R)
9.	C <sub>26</sub> 22(S) Tricyclic Terpan	27.	Gammaceran
10.	C <sub>26</sub> 22 (R) Tricyclic Terpan	28.	Homomoretane
11.	C <sub>28</sub> Tricyclic Terpan	29.	C <sub>32</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30, 31 - Bishomohopan (22S)
12.	C <sub>29</sub> Tricyclic Terpan	30.	C <sub>32</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30, 31 - Bishomohopan (22R)
13.	C <sub>27</sub> 18 $\alpha$ (H) - 22, 29, 30 Trisnorneohopan (Ts)	31.	C <sub>33</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30, 31, 32 - Trishomohopan (22S)
14.	C <sub>27</sub> 17 $\alpha$ (H) - 22, 29, 30 Trisnorhopan (Tm)	32.	C <sub>33</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30, 31, 32 - Trishomohopan (22R)
15.	17 $\alpha$ (H) - 29, 30 - Bisnorhopan	33.	C <sub>34</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30, 31, 32, 33 - Tetrakishomohopan (22S)
16.	C <sub>30</sub> Tricyclic Terpene	34.	C <sub>34</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30, 31, 32, 33 - Tetrakishomohopan (22R)
17.	17 $\alpha$ (H) - 28, 30 - Bisnorhopan	35.	C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30, 31, 32, 33, 34 - Pentakishomohopan (22S)
18.	C <sub>29</sub> 17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30 - Norhopane	36.	C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) - 30, 31, 32, 33, 34 - Pentakishomohopan (22R)



Şekil 10. m/z 191 iyon kütle fregmentogramı (terpan).  
Figure 10. m/z 191 ion mass fragmentogram (terpane).

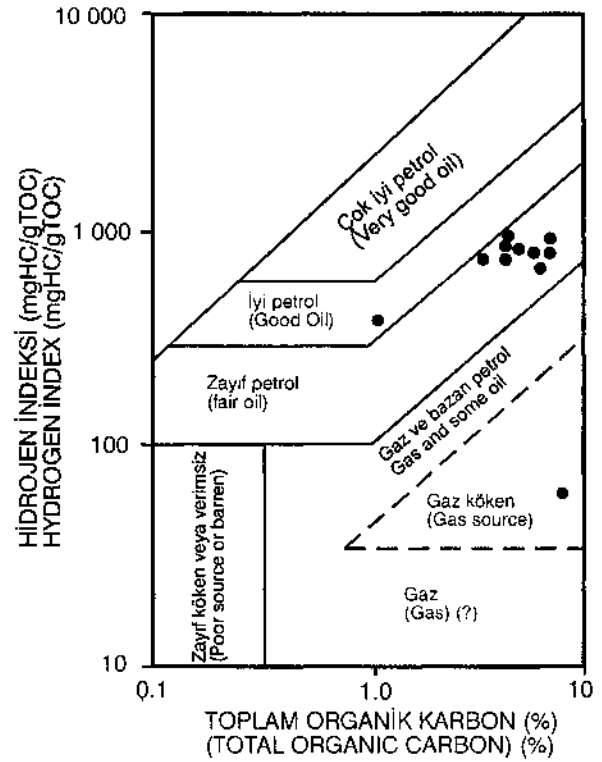
Pentacyclic terpanlar organik maddenin tipi, olgunluğu ve kaynak kayanın litolojisi hakkında bilgi verirler (Seifert ve diğ., 1980; Blanc ve Connan, 1992). Seifert ve Moldowan (1981);  $C_{27}$  18a (H) - 22, 29, 30 Trinorneohopan (Ts) ile  $C_{27}$  17a (H) - 22, 29, 30 Trisnorhopan (Tm) oranını olgunluk göstergesi olarak kullanmışlardır. Ts, Tm'ye göre daha fazla olgunluğu ifade eder. Ts kaynak kayanın litolojisi ile ilişkilidir. Tm, biyolojik olarak oluşmuş yapıları, Ts ise sedimanlar içinde diyajenetik veya termal olaylarla ya da herikisinin sonucunda oluşmuştur. Tm ve  $\Sigma 135$  expended pentacyclic terpanların olgunlukla göreceli azaldıkları bilinir (Seifert ve Moldowan, 1981). Tm ve expended terpanların aynı bakteriyal orijinden geldikleri söylenebilir (Aquino Neto ve diğ., 1981). Pentacyclic terpanların yoğunluğunun ( $C_{32}$ - $C_{35}$ ) az olması biyodegradasyonu, Ts/Tm oranının 1.5 değerinden az olması (Çizelge 9) organik maddenin olgunlaşmadığına işaret eder. Yoğunluğu az olmakla birlikte Oleanane'nin varlığı (Şekil 9) karasal girdiye örnek olup yüksek bitkilerin (angiosperm) az da olsa varlığını ortaya koyar. Oleanane aynı zamanda bitümlü birimimizin Tersiyer yaşında olduğunu da destekler (Waples ve Machiara, 1990).

Terpan fregmentogramında gam maceran tuzlu su ortamının belirleyicisi (Şekil 10) gösel ortamın belirteci olarak kabul edilir (Poole ve Claypool, 1984).

## TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Hırka formasyonu incelenen bölgede birkaç örnek dışında yüksek ve çok yüksek toplam organik madde içeriğine sahiptir. Bitümlü düzeyler dışında yapılan organik karbon ölçümlerinde de orta ve iyi derecede toplam organik karbon değerleri elde edilmiştir. Rock-Eval pirolizi sonuçlarında jenetik potansiyel değerlerinin yüksek olduğu ve organik madde açısından kaynak kaya potansiyeli taşıyabileceği ortaya çıkmaktadır. Piroliz analiz sonuçlarına göre hidrojen indeksi değerleri yüksek, oksijen indeksi değerleri ise düşüktür. Bu durum, organik maddelerin anoksik ortam koşullarında çökeldiğini göstermektedir. Bunu Pr/Ph oranının (<1) değeri de

destekler. İncelenen birimler Jackson ve diğ., (1985)'nin diyagramına göre içerdikleri toplam organik karbon ve hidrojen indeksi sonuçları dik-kate alınarak değerlendirilirse, genel olarak noktaların zayıf petrol alanı içinde kaldıkları görülür (Şekil 11).



Şekil 11. Hidrojen indeksi ve toplam organik karbon değerlerine göre köken zenginliği diyagramı (Jackson ve diğ., 1985).

*Figure 11. The source richness according to hydrogen index and total organic carbon values (Jackson et al, 1985).*

Mikroskobik incelemelerde organik maddeler çoğunlukla algal, daha az olarak da amorf, odunsu ve kömürsü türde olanlardan meydana gelmişlerdir. Vitrit yansıması sonuçlarının % 0.27-0.56, Tmax değerlerinin de 409-437°C arasında olması birimin yeterince olgunlaşmadığını belirtmektedir. GS-MS analizinden elde edilen steran fregmentogramına göre  $C_{29}$  aaa (R) bolluğu olgunlaşmama sonucunu destekler. Terpan fregmentogramına göre de pentacyclic triterpan azlığı biyodegradasyona işaret eder. Gammacerane varlığı ise göl ortamını,

oleanane varlığı da yüksek bitki girdisini ifade eder.

Bölgede volkanik kayalar oldukça yaygın olarak bulunmaktadır. Bunların Hırka formasyonu ile eş zamanlı ve daha sonra oluşarak etkinliklerini sürdürdükleri bilinmektedir. Laboratuvar çalışmalarında elde edilen vitrinit yansıması ve  $T_{max}$  değerlerinin bazı örneklerde yüksek çıkması Miyosen sonrasında meydana gelen bu etkinliğe bağlanabilir. Anoksik ortam koşullarının egemen olması, organik çökelimin de bazı düzeylerde yeterli olmasına rağmen organik olgunlaşmanın düşüklüğü, hidrokarbon oluşumları için elverişli değildir.

#### KATKI BELİRTME

Yazar, bu çalışmanın yapılması sırasında çeşitli yardımlarını gördüğü Doç.Dr.Mehmet ALTLIN - SOY (C.Ü.), H.İsmail İLLEEZ (TPAO), Ayşe YILDIRIM (TPAO), Jeo.Yük.Müh.Mehmet TAKA (MTA - Ankara) ve Arş.Gör.Nazan Yalçın ERİK'e (C.Ü.) teşekkür eder.

#### EXTENDED SUMMARY

The study area is located north of Beypazarı, in the Ankara region of Turkey (Fig. 1) The ages of the rock units in this region ranges from Jurassic to Pliocene and their thicknesses are quite variable. Miocene units at the north of Beypazarı (Ankara) are represented by conglomerate, agglomerate, sandstone, siltstone, claystone, coal, bituminous shale, limestone and tuffs. Exposure of bituminous horizons just above coal level are observed in extensive areas in the region. The Miocene Hırka formation provide organic indicators. The investigated traces document the organic geochemical characteristics of these Miocene units.

This paper presents total organic carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis data, biomarker characteristics and microscopic observations for the bituminous Miocene sediments, and compares these data to vitrinite reflectance values. The present paper also reports preliminary results of an ongoing study of Miocene sediments, the objectives of which are to evaluate depositional and maturation controls of the

organic petrographic and geochemical characteristics of these sediments, and to relate maturation levels.

Outcrop samples were collected at rather considerable depths in order to minimize the effect of weathering. Disseminated organic matter from Miocene sediments in the north Beypazarı (Ankara) was studied using organic geochemical analysis of 19 samples. The following geochemical techniques were used to characterize the organic matter.

Total organic carbon values were measured for 19 samples (Table 1). The data show that the TOC values are between 0.37 and 7.07 % (Table 1), with an average of 2.59 %. This value for the Mençerler Yayla location ranges from 0.37 to 7.07 % with an average of 2.59 %; for the Hocaş location it ranges from 0.57 to 3.78 %, with an average 1.71 %; for the Dereköy location, these values range from 2.77 to 6.70 %, with an average of 5.15 %.

Rock-Eval pyrolysis of whole rock provides information on the quantity, type and thermal maturity of the associated organic matter. Table 2 illustrates the values of Rock-Eval pyrolysis from the bituminous Miocene strata. In these sediments, the hydrogen index (HI) ranges from 53 to 877 mgHC/gTOC; the average hydrocarbon potential ( $S_1+S_2$ ) is around 32.85 mgHC/gTOC and the average  $T_{max}$  is around 424°C. This organic matter can be classified as type 1 kerogen on the HI,  $T_{max}$  diagram (Tissot and Welte, 1984).

Vitrinite reflectance values were measured on vitrinite particles in polished sections. Some samples collected from the Hırka formation contained the vitrinite macerals, and  $R_o$  for these samples averaged 0.40% (from 0.27 to 0.56 %).

Kerogen microscopy analysis were performed by a selected set of samples from the area. The main macerals in the organic matter of Miocene sediments are telalginite, liptodetrinite, lamalginite and sporinite. Alterations colors of the investigated organic materials are dark yellow and light brown under the microscope.

Gas chromatograms (GC) of representative samples of saturated hydrocarbon from the Hırka formation are shown Figure 6. Pristane (Pr) / Phytane (Ph) ratios are dependent upon the source of organic matter. The Pr/Ph ratios of the samples are significantly lower than 1.0 (0.62). The relation between the specific depositional environments and the Pr/Ph ratio is not fully understood. In general, low Pr/Ph (<1) ratios are associated with reducing depositional environments, assuming a common source for the Pr and Ph (Tissot and Welte, 1984; ten Haven et al., 1987). The Ts/Tm ratio of the Hırka formation is 1.5 and show immaturity of organic matter.

Pr/n-C<sub>17</sub> and Ph/n-C<sub>19</sub> ratios are used in graphical from to interpret source rock depositional environment. As shown Figure 7, the Miocene units were deposited in reducing environments and their source rock is shale. On the other hand, if the C<sub>23</sub> tricyclic amounts are less than C<sub>19</sub>-C<sub>21</sub>, this indicates that the hydrocarbon were derived from terrestrial organic matter. As shown Figure 10, the C<sub>30</sub> hopane is abundant. This indicates high bacterial material.

Moldowan et al (1985) have used various aromatized diasterans for age dating and they suggested that the oleananes which can be associated with the evaluation of the flowering plants show a significant increase in concentration in Tertiary and Late Cretaceous oils. Bituminous units of Hırka formation have oleanane according to the m/z 191 massfragmentograms (Figure 10), indicating that they were derived from terrestrial organic matter. Oleanane is marker for angiosperm input (flowering higher plants). The flowering plants only appeared towards the end of the Cretaceous and Early Tertiary.

## DEĞİNİLEN BELGELER

- Aquino Neto, F.R., Trendel, J.M., Restle, A., Albrecht, P., ve Connan, J., 1981. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum: In (M. Bjoroy et al., eds), *Adv. In Organic Geochemistry*, 659-667.
- Blanc, P.H., ve Connan, J., 1992. Origin and occurrence of 25-norhopanes: a statistical study: *Organic Geochemistry*, 18, 813-828.
- Clarck, J., ve Philp, R.P., 1989. Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek basin: *Bull. Can. Pet. Geol.*, 37, 401-416.
- Espitalié, J., Madec, M., ve Tissot, B., 1977. Source rock characterization: 9 th offshore technology conference. 3 pp, 439-444.
- Gündoğdu, M.N., Tenekeci, Ö., Öner, F., Dündar, A., ve Kayakıran, S., 1985. Beypazarı Trona yatağının kil mineralojisi: Ön çalışma sonuçları, II Ulusal Kil Sempozyumu, 141-153.
- Gürgey, K., 1993. Petrol jeologları için organik jeokimya: TPAO Araştırma Grubu, Eğitim yayınları (Editörler. Ediger, V.Ş., ve Soylu, C.), No:23, S97-123.
- Huang, W.Y., ve Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators: *Geoch. Cosm. Acta*, 43, 739-745.
- Hunt, J.M., 1993. *Organic Geochemistry and Geology*: 743p.
- Iijima, A., 1978. Geological occurrences of zeolite in marine environments: In: *Natural zeolites occurrence, properties, use*: (Eds. L.B. Sand and Mumpton), p. 175-198.
- Iijima, A., 1988. Applications of zeolites to petroleum exploration (Kallo, D. ve Sherry, H.S. Edits.), *Occurrence, properties and*

- utilization of natural zeolites, 29-37, Akademiai, Budapest.
- İrkeç, T., 1991. Bolu - Kıbrısçık sepiyolitinin mineralojik ve kimyasal özellikleri ve Eskişehir - Sivrihisar sedimanter sepiyoliti ile karşılaştırılması: V Ulusal kil sempozyumu bildirileri, 3; 17.
- İrkeç, T., ve Ünlü, T., 1993. Volkanik kuşaklarda hidrotermal sepiyolit oluşumuna bir örnek: Kıbrısçık (Bolu) sepiyoliti: MTA Derg., 115, 99-118.
- Jackson, K.S., Hawkins, P.J., ve Bennet, A.J.R., 1985. Regional facies and geochemical evaluation of the southern Denison trough: AAEA Journal, 20, 143-158.
- Kazancı, N., Varol, B., ve Tunç, M., 1984. Seben (Bolu) bölgesi Üst Kretase karbonat ve volkanojenik fliş fasiyesleri: Jeoloji Mühendisliği, 20, 61-77.
- Lijmbach, G.W.M., Vander Veen, F.M., ve Engelhardt, E.D., 1983. Geochemical characterisation of crude oils and source rock using field ionisation mass spectrometry: Ad. In Org. Geochemistry (Ed. M.Bjoroy), 788-798, John-Wiley, Chichester.
- Mathur, S., Jain, V.K., Tripathi, G.K., Jassal, J.K., ve Chandra, K., 1988. Biological marker geochemistry of crude oils of Cambay Basin, India: In: (Kumar, R.K., Dwivedi, P., Banerjee, V., Gupta, V.), Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region, 459-473, Rotterdam-Belkama.
- Mello, M.R., Gallianone, P.C., Brassel, S.C., ve Maxwell, J.R., 1988. Geochemical and biological marker assesment of depositional environments using Brazilian offshore oils: Mar. Pet. Geol., 3, 205-223.
- Moldowan, J.M., Sundaraman, P., ve Schoell, L., 1985. Sensivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany: Advances in Organic Geochemistry, 10, 915-926.
- Peters, K.E., ve Moldowan, J.M., 1993. The Biomarker Guide: s210 - 252.
- Philip, R.P., ve Gilbert, T.D., 1986. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material: Organic Geochemistry, 10, 73-84.
- Poole, F.G., vb Claypool, G.E., 1984. Petroleum source rock potential and crude oil correlation in the Great Basin: In (Woodward, J., Meissner, F.F., ve Clayton, J.L., Eds), Hydrocarbon Source Rocks of the Greater Rocky Mountain Region, Rocky Mountain Association of Geologist, p.179-229, Denver.
- Seifert, W.K., Moldowan, J.M., ve Jones, R.W., 1980. Application of biological marker chemistry to petroleum exploration: Proceeding of the 10<sup>th</sup> World Petrol Congress, 2, 425-438.
- Seifert, W.K., ve Moldowan, J.M., 1981. Paleoreconstruction by biological markers: Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 783-794.
- Staplin, F.L., 1975. Interpretation of thermal history from colour particulate organic matter: Palynology, 1, 9-18.
- Stein, R., 1986. Surface - water paleo-productivity as inferred from sediments deposited in oxic and anoxic deep water environments of the Mesozoic Atlantic Ocean, (Bio-geochemistry of the black shales: (E.T. Degens, P.A., Meyers, and S.C., Brassel eds.), Mitteilungen aus dem Geologisch - Palaontologischen Institut der Universitat Hamburg (Spec, issue), 60, 55-70.
- Şener, F., 1981. Ankara-Beypazarı soda aramaları öi\ raporu: MTA Raporu No: 6926.



- Şengör, A.M.C., Görür, N. and Şaroğlu, F., 1985. Strike - slip faulting and related basen formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study. In: K.T.Biddle and N. Christie Blick (Editors), Strike - Slip Deformation, Basin Formation and Sedimentation: Spec. Publ. Soc. Econ. Paleont. Mineral. 37: 227 - 264.
- Taka, M., 2000. Bolu güneyi Miyosen volkanitleri altı enerji olanakları: MTA Raporu (Yayınlanmamış).
- Tenekeci, Ö., Kayakiran, S., ve Çelik, E., 1983. Ankara-Beypazarı Trona yatağı ara değerlendirme raporu: MTA Raporu No:7321.
- Ten Haven, H.L. de Leaux, J.W., Rulkötter, I, ve Sinnighe-Damste, J.S., 1987. Restricted utility of the Pristane / Phytane ratio as a paleoenvironmental indicator: Nature, v.330, 641-643.
- Tissot, B., Pelet, P., Roucache, J., ve Combaz, A., 1977. Utilisation des n-alcanes comme fossiles geochimiques indicateurs des environnements geologiques: Ad. In organic Geochemistry (Ed. Campos, R., ve Goni, J.), 117-154.
- Tissot, B., and Welte, D., 1984. Petroleum formation and occurrence: (2.edition) Springer-Verlag, Berlin, 699p.
- Tunç, M., 1980. Davutoğlan (Beypazarı) - Seben (Bolu) arasında kalan ve Aladağçay boyunca olan bölgenin stratigrafisi: A.Ü.Fen Fak., Doktora Tezi (yayınlanmamış).
- Tunç, M., 1984. Seben (KB Ankara) yöresindeki Üst Kretase tortullarının biyostratigrafi incelemesi: C.Ü.Mühendislik Fak. Yerbilimleri Derg., 1, 1, 19-30.
- Varol, B., ve Kazancı, N., 1981. Nallıhan - Seben (Bolu) Bölgesinde Üst Jura - Alt Kretase karbonat istifinin lito ve biyofasiyes özellikleri: TJK Bük., 24, 2, 31-38.
- Waples, D.W., ve Machihara, T., 1990. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration: Bull. Can. Petrol. Geol., 38, 357-380.
- Zumberge, J.E., 1987. Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils. A multivariate statistical approach: Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1625-1637.

