

Kuzeybatı Anadolu'daki Bitümlü Şeyllerin Organik Jeokimyasal Özellikleri ve Çökeltme Ortamları

Organic Geochemical Characteristics and Depositional Environments of Oil Shales in Northwest Anatolia, Turkey

Reyhan KARA GÜLBAY
Sadettin KORKMAZ

KTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 61080 Trabzon
KTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 61080 Trabzon

Öz

Bu çalışmada, Kuzeybatı Anadolu'da Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bölgelerinde yer alan Tersiyer yaşlı bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri ve çökeltme ortamları incelenmiştir.

Bu sahalara ait bitümlü şeyller genel olarak yüksek HI ve düşük OI değerleri ile tipiktirler. Piroliz/TOK analiz sonuçlarına göre Beypazarı, Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri Tip I kerojen, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeylleri ise baskın olarak Tip I, az oranda da Tip II kerojen içermektedir. T_{max} değerleri, bütün sahalara ait bitümlü şeyllerin olgunlaşmadığını göstermektedir.

GC analizlerine göre, Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeyl örneklerinde sadece C_{17} ve C_{18} n-alkanlar kaydedilmiş, diğer n-alkanlar tespit edilememiştir. Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinde ise genellikle düşük numaralı n-alkanların daha baskın olduğu bimodal bir dağılım gözlenmiştir. Bu dağılım bitümlü şeyllerin baskın olarak algal ve daha az oranda karasal organik madde içerdiğini göstermektedir. Pr/Ph oranına göre Beypazarı, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeylleri anoksik, Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri ise suboksik bir ortamda çökelmiştir.

GC-MS analizlerine göre, m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramından hesaplanan biyomarker parametreleri bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini göstermektedir. Tuzluluğa işaret eden gamaseran, Beypazarı sahası hariç diğer bütün şeyl örneklerinde kaydedilmiştir. Diğer biyomarker parametreleri de dikkate alındığında, bitümlü şeyllerin tuzlu bir ortamda çökdikleri ortaya çıkmaktadır. Genel olarak veriler, bitümlü şeyllerin gölsel bir ortamda çökdüğünü göstermektedir. Bununla birlikte, sadece Seyitömer bitümlü şeylleri için kaydedilen iz miktardaki C_{30} steran denizel katkıya işaret etmekte ve bu zaman zaman denizel etkiye maruz kalan gölsel bir çökeltme ortamının varlığını ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: KB Anadolu, bitümlü şeyl, TOK, kerojen, organik olgunluk, n-alkan, biyomarker.

Abstract

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

The oil shales in all the studied areas have typically high HI and low OI values. Pyrolysis/TOC analysis results indicate that while Beypazarı, Himmetoğlu, Gölpazarı and Bahçecik oil shales contain only Type I kerogen, Seyitömer and Hatıldağ contain dominantly type I but includes minor amounts of Type II kerogen. Tmax values for these oil shales indicate that they are all immature.

Result of GC analyses of Beypazarı and Seyitömer oil shales show only C₁₇ and C₁₈ n-alkanes but not show other n-alkanes. Gas chromatograms of Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı and Bahçecik shales show a bimodal distribution dominated with low number n-alkanes. Such a distribution indicates that these shales are composed predominantly of algae and minor amounts of terrestrial organic matter. Pr/Ph ratios of the shales suggest that an anoxic depositional environment for the Beypazarı, Seyitömer and Hatıldağ shales, and a suboxic environment for the Himmetoğlu, Gölpazarı and Bahçecik shales deposited.

The biomarker parameters calculated using m/z 217 and m/z 191 mass chromatograms obtained by GC-MS analysis indicate that the oil shales include immature organic matter. Gammacerane, a typical biomarker for saline depositional environment, has been determined for all oil shales except those from the Beypazarı area. When other biomarker parameters are taken in to account, it is apparent that all shales deposited in saline environments. In general, the data gained indicate lacustrine depositional environments for the oil shales in all the studied areas. However, trace amounts of C₃₀ sterane found in only shales from the Seyitömer area indicate marine input and suggest lacustrine depositional environment that was occasionally inundated by the sea.

Key Words: NW Anatolia, oil shales, TOC, kerogen, organic maturity, n-alkane, biyomarker.

1. GİRİŞ

Türkiye, bitümlü şeyl yatakları bakımından oldukça zengin bir ülke olup, yaklaşık 1.6 milyar tonluk bir rezerve sahiptir. Bu çalışmada Türkiye'nin önemli bitümlü şeyl yataklarını içeren Tersiyer yaşlı altı sahası incelenmiştir. Bu sahalarda batı-kuzeybatı Anadolu bölgesinde, Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Bolu), Gölpazarı (Bilecik) ve Bahçecik (İzmit) bölgelerinde yer almaktadır.

Bu bölgelerdeki bitümlü şeyl sahaslarının jeolojik ve ekonomik incelemesi bir çok araştırmacı tarafından değişik tarihlerde yapılmıştır. Buna karşılık organik jeokimyasal incelemeler çok daha azdır. Bu bitümlü şeyl yataklarından Bahçecik sahası Talu (1967), Gölpazarı sahası Yanılmaz ve diğ. (1980), Himmetoğlu sahası Taka ve Şener (1988), Beypazarı sahası Şener ve Şengüler (1991), Seyitömer sahası Şener ve Şengüler (1992a), Hatıldağ sahası Şener ve Şengüler (1992b) tarafından incelenmiştir. Ayrıca Şener ve diğ. (1994) Himmetoğlu, Seyitömer, Beypazarı ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinin jeolojik, kimyasal ve ekonomik açıdan önemini araştırmışlardır. Sarı (1999) Himmetoğlu sahasının, Özçelik (2002) Beypazarı sahasının ve Kara

Gülbay (2004) ise KB Anadolu'daki tüm bitümlü şeyl yataklarının organik jeokimyasal özelliklerini incelemiştir.

Bu çalışmada ülkemiz açısından önem taşıyan altı sahanın ayrıntılı organik jeokimyasal özellikleri incelenmiş olup, bitümlü şeyllerin organik madde tipleri, olgunlukları, çökelme ortamları ve koşulları, hidrokarbon potansiyeli araştırılmış ve bu sahasların birbirleriyle korelasyonları yapılmıştır.

Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu (Bolu) ve Hatıldağ (Bolu) sahaslarına ait bitümlü şeyl örnekleri bu sahalarda MTA tarafından yapılmış olan sondaj karotlardan alınmıştır. Gölpazarı (Bilecik) ve Bahçecik (İzmit) sahaslarında ise stratigrafik kesitler ölçülerek sistematik örnekleme yapılmıştır.

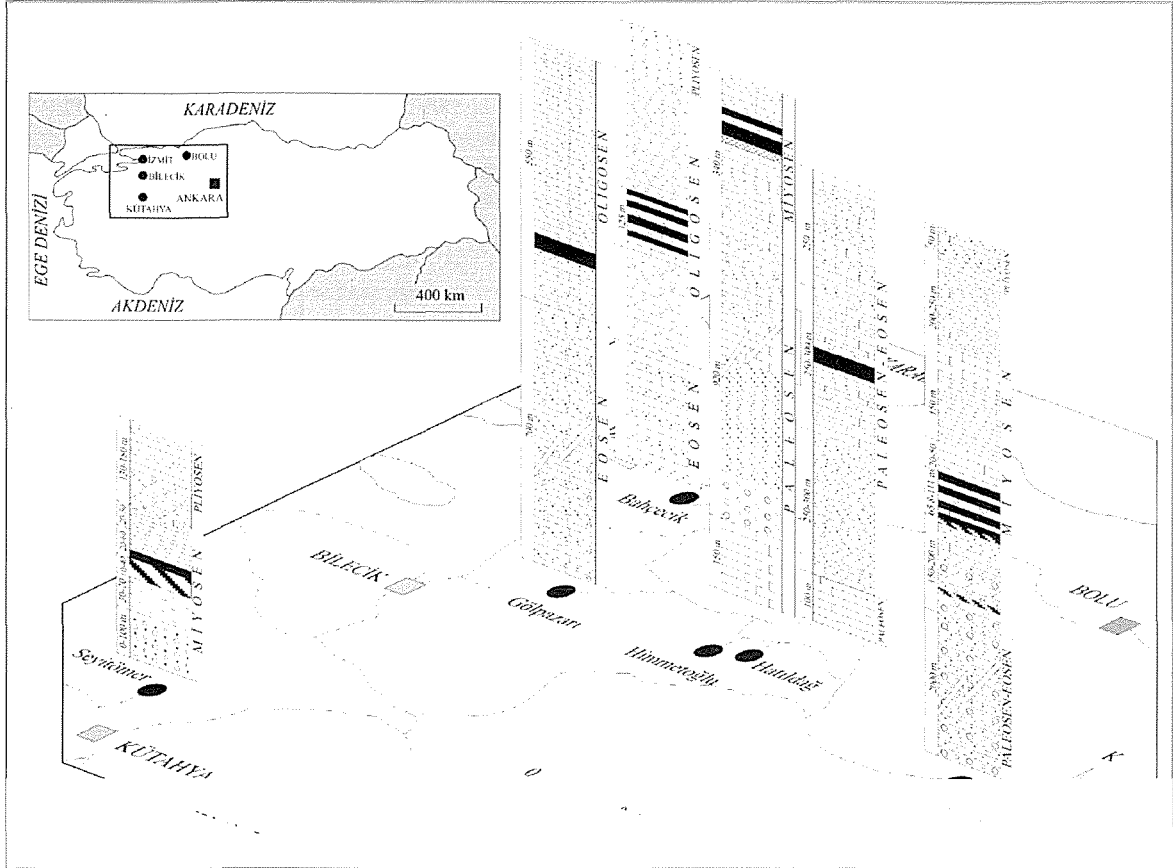
Seçilen bitümlü şeyl örnekleri üzerinde TPAO Araştırma Merkezi Organik Jeokimya Laboratuvarında Piroliz/TOK, Özütleme, Kolon Kromatografi, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri (GC-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Beypazarı sahasından 8, Seyitömer sahasından 4 ve diğer sahalardan 6'şar örnek olmak üzere seçilen 36 örneğin piroliz/TOK analizleri, 9 örneğin

özütlemeye analizi ve her sahadan 1 olmak üzere seçilen 6 örneğin hem GC ve hem de GC-MS analizleri yapılmıştır. Piroliz analizlerinde Rock-Eval-II cihazı, GC analizleri Varian 3400 kromatografi cihazı ve GC-MS analizleri de bir Trace 2000 GC ile donatılmış Finnigan MAT GCQ-10n Trap aleti kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2. Genel Jeoloji

Bu çalışmada incelenen Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü

şeyl sahaları, batı-kuzybatı Anadolu bölgesinde yer alan ve birbirinden bağımsız çökeltme havzalarıdır (Şekil 1). Bu sahalarda yer alan bitümlü şeyller Tersiyer yaşlı istiflerle ardalanmalıdır (Şekil 1). Hatıldağ bitümlü şeylleri Paleosen-Eosen (Şener ve Şengüler, 1992b), Gölpaazarı-Bahçecik bitümlü şeylleri Oligosen (Talu, 1967; Yanılmaz ve diğ. 1980), Beypazarı-Seyitömer-Himmetoğlu bitümlü şeylleri Miyosen (Sarı, 1985; Taka ve Şener, 1988; Şener ve Şengüler, 1991; Şener ve Şengüler (1992a) yaşlı çökeller içerisinde yer almaktadır.



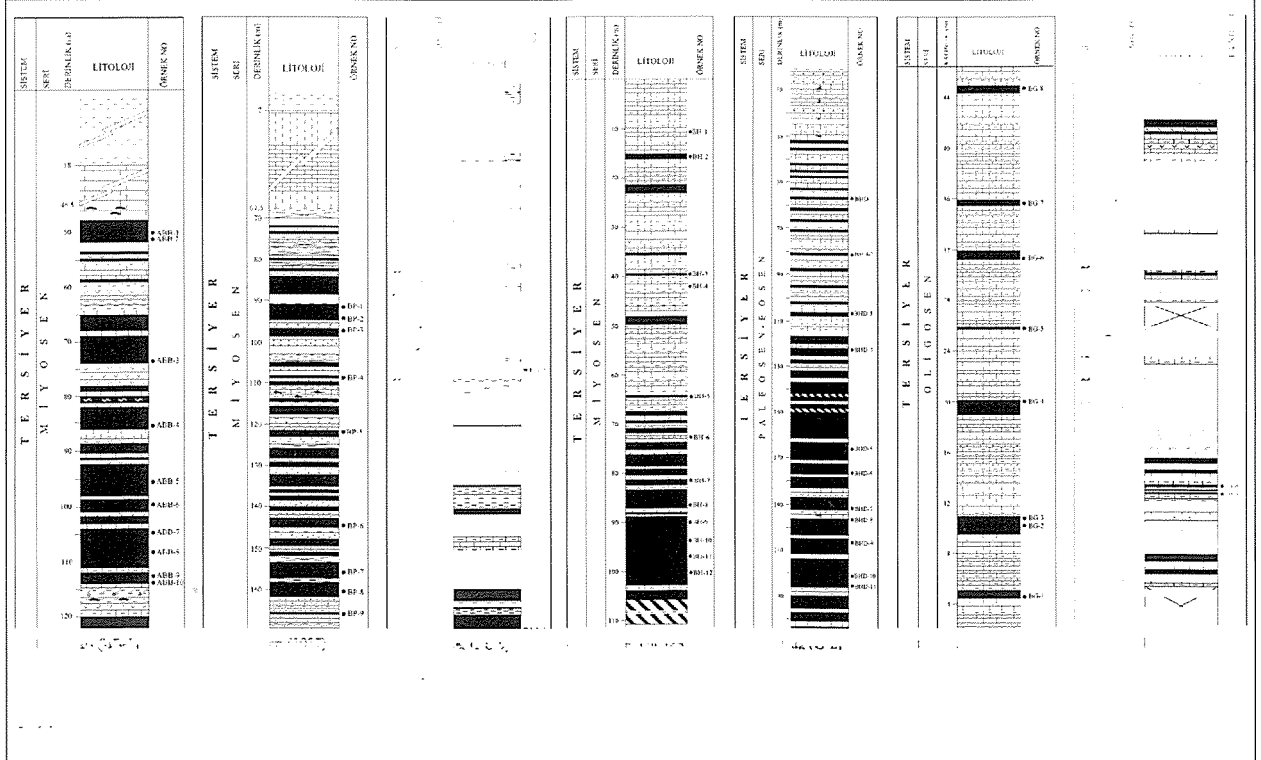
Şekil 1. Bitümlü şeyl sahalarna ait yer buldurur haritası ve bu sahalarda gözlenen Tersiyer yaşlı istifler
Figure 1. Location maps of the oil shale fields and Tertiary units observed in these areas

Bey pazarı sahasının temelini Paleozoyik yaşlı metamorfitler oluşturmaktadır. Bu temel kayalar üzerine Tersiyer yaşlı çökeller uyumsuzlukla gelmektedir. Bitümlü şeyl içeren istifin tabanında linyitler yer almaktadır. Bu sahadaki bitümlü şeyller kireçtaşı, marn, kiltası ve tüfitlerle aralanmalıdır (Şekil 2-a,b). Bitümlü şeyller belirgin bir laminalanma ve yapraklanma göstermekte olup, bazı seviyelerde flaser yapı, bazı seviyelerde açık-koyu gri renkli laminaların ritmik aralanması ve bazı seviyelerde ise homojen bir özellik göstermektedirler (Şekil 3-a). İstifin kalınlığı sondajlarda 57-111 metre arasında değişmektedir. Sahada 330 milyon ton bitümlü şeyl rezervi vardır.

Himmetoğlu ve Hatlıdağ sahaslarının temeli Üst Kretase yaşlı kırıntılı çökellerden oluşmaktadır. Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin tabanında linyitli bir seviye yer alır. Bitümlü şeyl seviyeleri kiltası, tüfit, marn ve killi kireçtaşları ile aralanmalı olarak bulunmaktadır (Şekil 2-d). Bitümlü şeyllerin renkleri açık-koyu gri olup, belirgin bir laminalanmaya sahiptirler (Şekil 3-c). Bitümlü şeylli istifin kalınlığı 88/3 sondajında 84 metre olarak ölçülmüştür. Himmetoğlu sahasında 660 milyon ton bitümlü şeyl rezervi vardır.

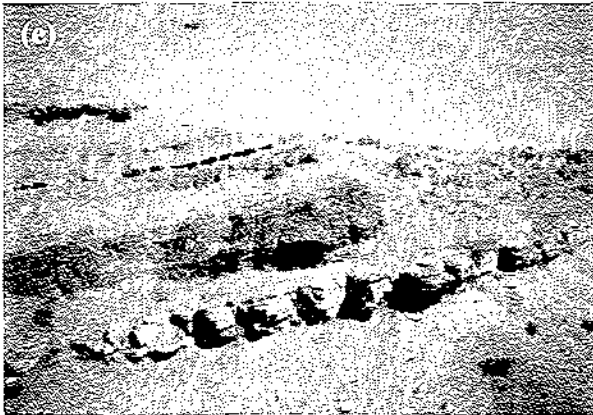
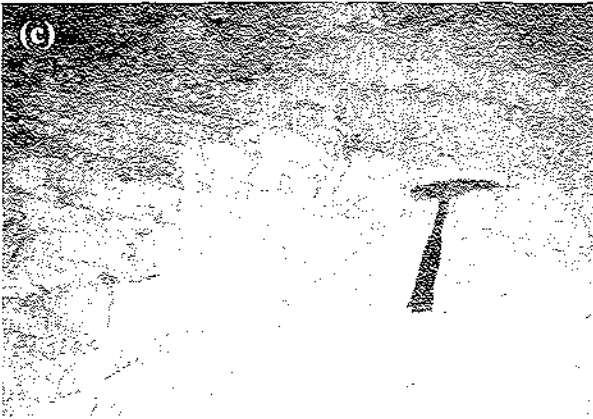
Hatlıdağ sahasında yüzeyleyen bitümlü şeyli seviyeler kiltası, silttaşı ve marnlarla aralanmışlardır (Şekil 2-e). Bitümlü şeyller kahverengi, kahvemsigri ve bej renklerde olup, genellikle açık ve koyu renklerin aralandığı çok belirgin bir laminalanmaya sahiptirler (Şekil 3-d). Ayrıca belirgin bir yapraklanma, yer yer flaser yapıları ve mikrosamlar gözlenmiştir. Bu sahada yer alan bitümlü şeylli istifin kalınlığı yapılan sondajlara göre 26-120 m arasında değişmektedir. Bu sahada 360 milyon ton bitümlü şeyl rezervi vardır.

Gölpazarı sahasının temelini Jura kireçtaşları ve Üst Kretase kırıntılı çökelleri oluşturmaktadır. Bitümlü şeyller genellikle kireçtaşı ve kumtaşı arabantaları içeren marnlarla aralanmalı olarak bulunmaktadır (Şekil 2-f). Bu sahadaki bitümlü şeyller kahverengi-gri renklerde olup, belirgin bir laminalanma ve yapraklanma özelliği göstermezler (Şekil 3-e). Sahada bitümlü şeyl içeren istifin kalınlığı 46 m olarak ölçülmüş ve kalınlıkları 20 cm ile 150 cm arasında değişen 7 adet bitümlü şeyl seviyesi tespit edilmiştir. Bu sahada 120 milyon ton bitümlü şeyl rezervi vardır.



Şekil 2. Bitümlü şeyl sahaslarına ait sondaj ve kesit logları ile örnek yerleri

Figure 2. Sample location, well logs and measured sections of the oil shale units and selected shale samples



Şekil 3. Bitümlü şeyllerin arazideki görüntüleri: (a) Beypazarı, (b) Seyitömer, (c) Himmetoğlu, (d) Hatıldağ, (e) Gölpaazarı ve (f) Bahçecik

Figure 3. Outcrops of oil shales: (a) Beypazarı, (b) Seyitömer, (c) Himmetoğlu, (d) Hatıldağ, (e) Gölpaazarı and (f) Bahçecik

Bahçecik sahasının temeli Üst Kretase yaşlı kireçtaşlarından oluşur. Sahadaki bitümlü şeyller tüfit, kıltaşı ve kireçtaşı arabantları içeren marnlarla ardalıdır (Şekil 2-g). Bitümlü şeyller koyu kahve-siyah renkli, sert yapılı olup, belirgin bir yapraklanma ve laminalanma gösterirler (Şekil 3-f). Arazinin örtülü olmasından dolayı bitümlü şeyllerden sadece 38 m kalınlığında bir istif ölçülmüş ve kalınlığı 20 cm ile 250 cm arasında değişen bitümlü şeyl bantları tespit edilmiştir. Sahada yaklaşık 40 milyon ton bitümlü şeyl rezervi vardır.

3. Organik Jeokimyasal İncelemeler

3.1. Toplam Organik Madde Miktarı ve Rock-Eval Piroliz Analizleri

Bey pazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Göl pazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri sırasıyla %1.85-18.1, 2.22-24.92, 3.02-35.58, 2.04-8.26, 2.06-10.34 ve 4.72-9.20 arasında değişmekte olup, ortalama değerler ise sırasıyla % 8.91, 9.17, 15.81, 4.75, 5.17 ve 7.15 olarak tespit edilmiştir (Tablo 1). Bu değerlerden de görüldüğü gibi Bey pazarı, Seyitömer ve Himmetoğlu bitümlü şeyl örneklerinin TOK değerleri geniş bir aralıkta değişim göstermektedir (Şekil 4). Diğer sahalara ait örnekler ise daha homojen bir TOK dağılımı göstermektedirler. Bu muhtemelen Bey pazarı, Seyitömer ve Himmetoğlu bitümlü şeyllerinin oluşum ortamlarında organik madde zenginliğini etkileyecek faktörlerin diğer sahalara oranla daha çok değişim göstermesinden kaynaklanmaktadır.

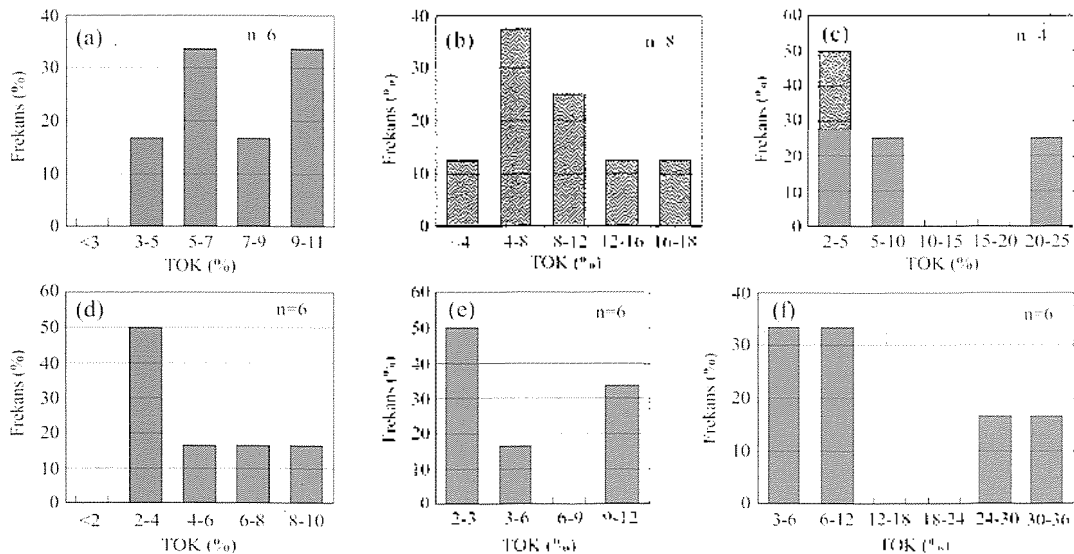
Piroliz analizi sonucunda elde edilen Hidrojen İndeksi (Hİ) değerleri bütün sahalara ait bitümlü şeyl örnekleri için oldukça yüksek. Oksijen İndeksi (OI) değerleri ise oldukça düşük olarak kaydedilmiştir. Bey pazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Göl pazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerine ait örneklerin ortalama Hİ değerleri sırasıyla 822, 648, 723, 720, 781, 812 mgHC/gTOK ve ortalama OI değerleri ise 30, 55, 39, 30, 43, 15 mgCO₂/gTOK olarak belirlenmiştir.

Piroliz analizlerinden elde edilen S₁, S₂ ve S₃ değerleri kullanılarak, kerojen tipi hakkında fikir veren S₂/S₃ oranı, hidrokarbon potansiyeli hakkında fikir veren Potansiyel Ürün (PÜ; S₁+S₂) ve olgunluk hakkında fikir veren Üretim İndeksi (Üİ; [S₁/(S₁+S₂)]) parametreleri hesaplanmıştır. Genel olarak S₂/S₃ oranı ve Potansiyel Ürün değerleri yüksek, Üretim İndeksi değerleri ise düşük olarak hesaplanmıştır (Tablo 1).

Piroliz analizi ile ölçülen ve organik maddenin olgunluğu hakkında fikir veren T_{max} değerleri (ortalama) Bey pazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Göl pazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örnekleri için sırasıyla 429, 423, 432, 436, 431 ve 442°C olarak hesaplanmıştır.

3.2. Moleküler Bileşim

Farklı sahalardan seçilen 11 örnek üzerinde özütleme analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Bitümlü şeyl örneklerinden özütleme yöntemiyle elde edilen bitüm TOK'a oranlanmış ve genel olarak düşük değerler elde edilmiştir (Tablo 2). Her sahadan birer olmak üzere toplam 6 özütün doygun fraksiyonları üzerinde GC ve hem de GC-MS analizleri yapılmıştır.



Şekil 4. Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin % dağılım grafikleri (n= örnek sayısı); (a) Bahçecik, (b) Bey pazarı, (c) Seyitömer, (d) Hatıldağ, (e) Göl pazarı ve (f) Himmetoğlu

Figure 4. Percentage distribution diagrams of total organic carbon values (n= sample number): (a) Bahçecik, (b) Bey pazarı, (c) Seyitömer, (d) Hatıldağ, (e) Göl pazarı and (f) Himmetoğlu

Tablo 1. Rock-Eval Piroliz/TOK analiz sonuçları
Table 1. Results of Rock-Eval Pyrolysis/TOC analyses

Örnek No	Derinlik (m)	TOK (%)	S ₁	S ₂	S ₃	Kerojen Tipi S ₂ /S ₃	(PÜ)	(Üİ)	T _{max} (°C)	(Hİ)	(Öİ)	Kalın Karbon
			(mg/g) (TOK)	(mg/g) (S ₁)	(mg/g) (S ₂)		(mg/g) (S ₃)	(%) (S ₁ -S ₂)		(%) (S ₁ -S ₂)	(%) (S ₂ /TOK)	
BB-1 Sondajı (Beyazart-Ankara)												
ABB-1	50,35	1,85	2,16	14,37	1,13	12,72	16,53	0,13	428	776	61	0,48
ABB-4	85,6	18,01	7,54	145,84	6,41	22,75	153,38	0,05	438	809	35	5,23
ABB-5	95,5	6,47	7,70	54,02	1,69	31,96	61,72	0,12	433	834	26	1,33
ABB-6	99,65	8,95	5,61	76,11	1,58	48,17	81,72	0,07	426	850	17	2,14
ABB-8	108,2	5,98	3,33	53,54	1,40	38,24	56,87	0,05	437	895	23	1,25
ABB-10	113,9	7,92	6,04	62,43	1,88	33,21	68,47	0,09	411	788	23	2,22
İB37 Sondajı (Beyazart-Ankara)												
BP-2	94,3	12,58	6,36	115,8	3,88	29,85	122,16	0,05	437	913	30	2,5
BP-9	165,3	9,52	3,61	67,49	2,21	30,54	71,1	0,05	423	708	23	3,6
Ortalama		8,91	5,29	73,7	2,52	30,93	78,99	0,08	429	822	30	2,34
BS-5 Sondajı (Seyitömer-Kütahya)												
KS-4	46	3,09	1,57	21,84	2,03	10,76	23,41	0,07	421	706	65	1,14
KS-5	52,8	6,46	3,34	42,46	3,14	13,52	45,8	0,07	425	657	48	2,65
KS-7	61,5	2,22	1,16	15,70	1,30	12,08	16,86	0,07	424	707	58	0,82
KS-8	62,5	24,92	14,28	130,49	12,07	10,81	114,77	0,10	421	523	48	12,86
Ortalama		9,17	5,09	52,62	4,64	11,79	50,21	0,08	423	648	55	4,37
88/3 Sondajı (Himmetoğlu-Bolu)												
BH-2	15,7	3,02	1,43	19,51	1,96	9,95	20,94	0,07	430	646	64	1,28
BH-5	64,5	5,85	1,89	45,54	2,18	20,89	47,43	0,04	436	778	37	1,90
BH-7	81,4	11,64	2,60	87,37	4,37	19,99	89,97	0,03	433	750	37	4,15
BH-8	86,5	35,58	14,30	287,21	9,33	30,78	301,51	0,05	433	807	26	10,46
BH-10	93,55	10,61	3,32	70,57	4,55	15,51	73,89	0,04	433	665	42	1,46
BH-12	100,3	28,14	15,73	194,93	8,15	23,92	210,66	0,07	424	692	28	10,59
Ortalama		15,81	6,55	117,52	5,09	20,17	124,07	0,05	432	723	39	5,47
G-2 Sondajı (Hatıldağ-Bolu)												
BHD-1	58	2,04	0,94	12,54	0,93	13,48	13,48	0,07	427	614	45	0,92
BHD-4	121,5	2,53	0,23	18,66	0,87	21,45	18,89	0,01	442	737	34	0,96
BHD-5	166,65	8,26	1,06	62,96	1,49	42,26	64,02	0,02	441	762	18	2,93
BHD-7	191,6	6,48	2,27	58,88	1,12	52,57	61,15	0,04	440	908	17	1,39
BHD-9	207	3,84	0,46	13,64	1,34	10,18	14,1	0,03	427	355	34	2,67
BHD-10	221	5,36	2,80	50,52	1,81	27,91	53,32	0,05	437	942	33	0,92
Ortalama		4,75	1,29	36,2	1,26	27,98	37,49	0,04	436	720	30	1,63
Gölpazarı (Bilecik) ölçümlü stratigrafik kesit												
BG-8	44,7	3,21	0,63	23,46	1,60	14,66	24,09	0,03	432	730	49	1,21
BG-7	35,6	2,54	0,77	20,36	0,77	26,44	21,13	0,04	428	801	30	0,78
BG-6	31,25	2,06	0,53	14,00	1,38	10,14	14,53	0,04	426	679	66	0,85
BG-4	20	10,16	3,56	92,04	2,82	32,64	95,6	0,04	442	905	27	2,2
BG-2	10,15	10,34	3,25	83,33	3,13	26,62	86,58	0,04	435	805	30	3,13
BG-1	4,55	2,71	1,15	20,79	1,44	14,44	21,94	0,05	420	767	53	0,89
Ortalama		5,17	1,65	42,33	1,86	20,82	43,98	0,04	431	781	43	1,51
Bahçecek (İzmit) ölçümlü stratigrafik kesit												
İB-12	33,5	6,26	1,73	46,82	1,20	39,02	48,55	0,04	440	747	19	2,22
İB-8	21,7	7,24	2,49	58,50	0,85	68,82	60,99	0,04	443	808	11	2,16
İB-7	19,1	9,19	2,37	66,94	1,75	38,25	69,31	0,03	436	728	19	3,42
İB-5	9,9	9,20	2,51	76,35	1,13	67,57	78,86	0,03	442	829	12	2,63
İB-2	4,6	6,27	1,50	57,31	0,78	73,47	58,81	0,03	448	914	12	1,37
İB-1	3,4	4,72	0,71	40,00	0,86	46,51	40,71	0,02	444	847	18	1,33
Ortalama		7,15	1,89	57,65	1,10	55,61	59,54	0,03	442	812	15	2,19

3.2.1. n-alkanlar ve İzoprenoidler

Seyitömer ve Beypazarı bitümlü şeyl örneklerine ait gaz kromatogramlarında yalnızca C₁₇ ve C₁₈ n-alkanlar kaydedilmiştir (Şekil 5-a,b). Gaz kromatogramlarında baskın olarak izoprenoidler bulunmaktadır. Biyomarker bölgesinde belirgin bir pik yoğunluğu gözlenmektedir.

Tablo 2. Bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen toplam özüt miktarları ve Bitüm/TOK oranları

Table 2. Amount of extractable bitumen and total organic carbon (TOC) and bitumen/TOC ratios of selected oil shale samples

Saha Adı	Örnek No	Toplam Özüt (%)	TOK (%)	Bitüm TOK
Beypazarı	ABB-4*	0.45	18.01	0.025
Beypazarı	ABB-5	0.75	6.47	0.116
Seyitömer	KS-4	0.20	3.09	0.065
Seyitömer	KS-5	0.20	6.46	0.031
Seyitömer	KS-7	0.0833	2.22	0.038
Seyitömer	KS-8*	0.8857	24.92	0.036
Himmetoğlu	BH-2	0.1143	3.02	0.039
Himmetoğlu	BH-10*	0.25	10.61	0.024
Hatıldağ	BHD-10*	0.3545	5.36	0.066
Gölpazarı	BG-4*	0.348	10.16	0.034
Bahçecik	İB-8*	0.528	7.24	0.073

*GC ve GC-MS analizi yapılan örnekler

Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütlerin gaz kromatogramlarında genellikle düşük karbon numaralı

n-alkanların baskın olduğu bimodal bir dağılım gözlenmektedir (Şekil 5-c,d,e,f). Gölpazarı ve Himmetoğlu bitümlü şeyllere ait gaz kromatogramlarında maksimum n-alkan pikini C₁₈'in oluşturduğu ve C₁₈ ile C₂₃ merkezli bimodal bir dağılım söz konusudur (Şekil 6-d,e). Hatıldağ ve Bahçecik bitümlü şeyllere ait gaz kromatogramlarında ise maksimum n-alkan pikini C₁₇ oluşturmakta ve C₁₇ ile C₂₃ merkezli bimodal bir dağılım gözlenmektedir (Şekil 6-c,f). Himmetoğlu ve Hatıldağ bitümlü şeyl örneklerine ait gaz kromatogramında baskın pikleri n-alkanlar oluşturmakta ve izoprenoidler de yaygın olarak gözlenmektedir. Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait gaz kromatogramlarında ise n-alkanlar baskın pikleri oluşturmaktadır. Genel olarak bakıldığında da bu dört sahaya ait gaz kromatogramlarında da düşük karbon numaralı n-alkanların baskın olduğu bimodal bir dağılım söz konusudur (Şekil 6).

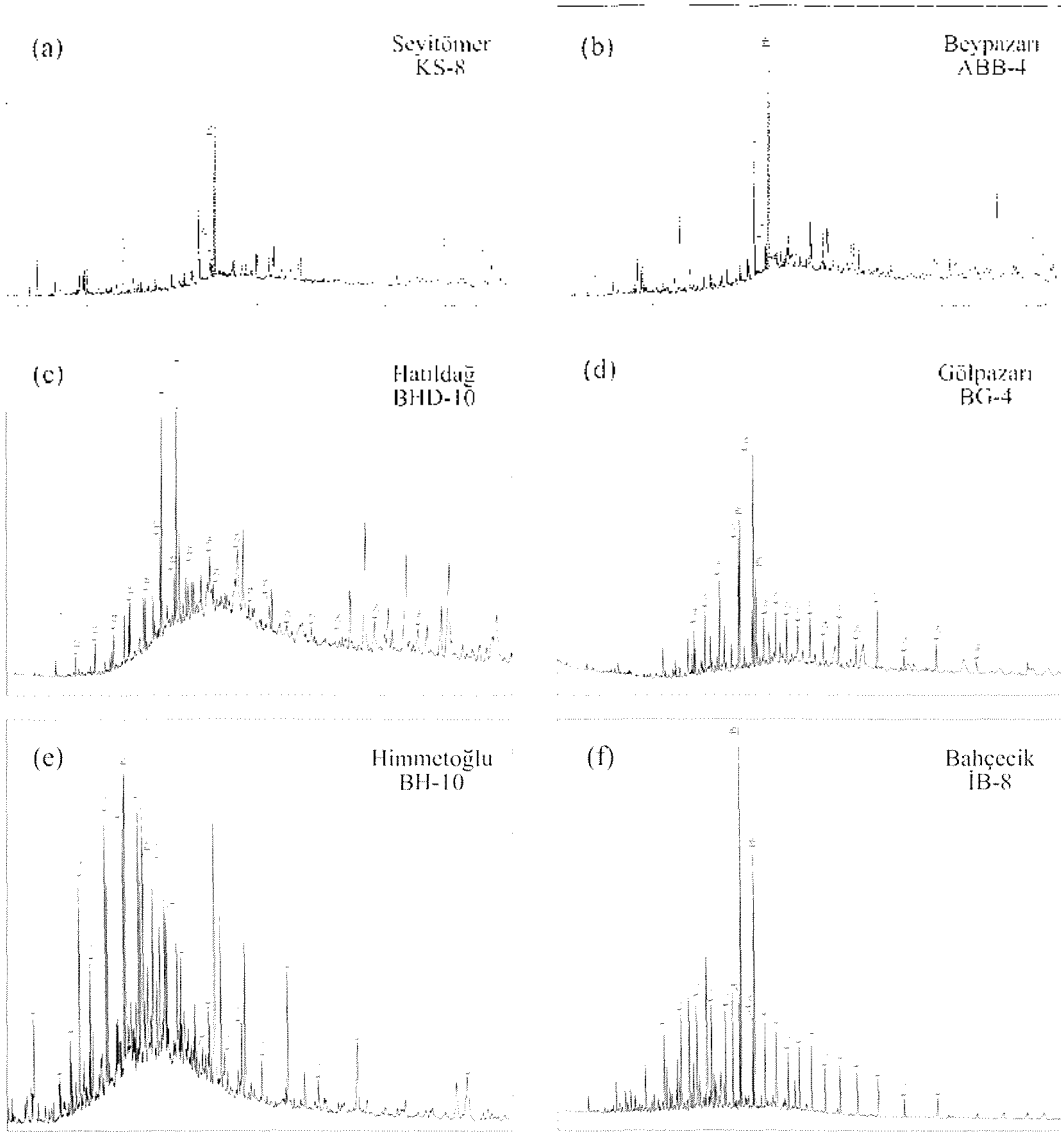
Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerinin gaz kromatogramlarından C₂₄-C₃₄ ve C₂₂-C₃₀ aralığı için Karbon Tercih İndeksi (CPI) değerleri hesaplanmış ve tek-çift numaralı n-alkan baskınlığı belirlenmiştir (Tablo 3). CPI değerleri bütün örnekler için belirgin olarak 1'den yüksek olup, bu durum tek numaralı n-alkanların baskın olduğunu göstermektedir.

Pristan/Fitan (Pr/Ph) oranları Peypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örnekleri için sırasıyla 0.14, 0.17, 1.47, 0.93, 1.54 ve 1.52 olarak hesaplanmıştır (Tablo 3). Ayrıca izoprenoid/n-alkan oranları da hesaplanmış ve Tablo 3'de verilmiştir.

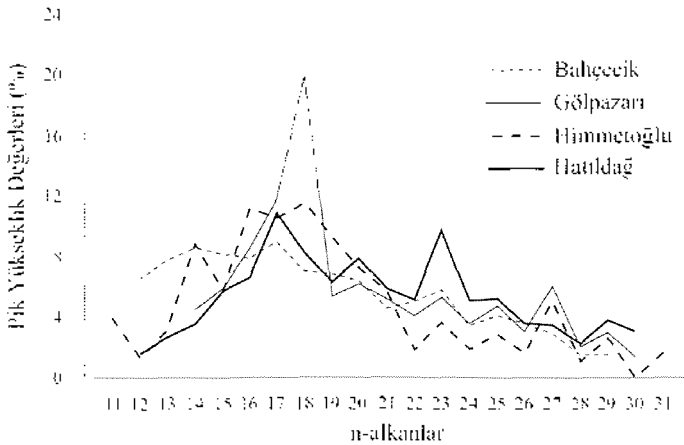
Tablo 3. Bitümlü şeyllerin Pr/Ph oranı, İzoprenoid/n-alkan oranı ve CPI değerleri

Table 3. Pr/Ph, isoprenoid/n-alkanes ratios and CPI values of selected oil shale samples

Saha Adı	Örnek No	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	CPI (C ₂₄ -C ₃₄)	CPI (C ₂₂ -C ₃₀)
Beypazarı	ABB-4	0.14	0.23	7.73	-	-
Seyitömer	KS-3	0.17	0.24	7.8	-	-
Himmetoğlu	BH-10	1.47	1.2	0.81	3.6	1.55
Hatıldağ	BHD-10	0.93	2.38	4.83	2.29	1.48
Gölpazarı	BG-4	1.54	1.15	0.43	1.76	1.68
Bahçecik	İB-8	1.52	3.38	2.82	1.36	1.31



Şekil 5. Bitümlü şeyl örneklerine ait gaz kromatogramları
Figure 5. Gas chromatograms of the oil shale samples

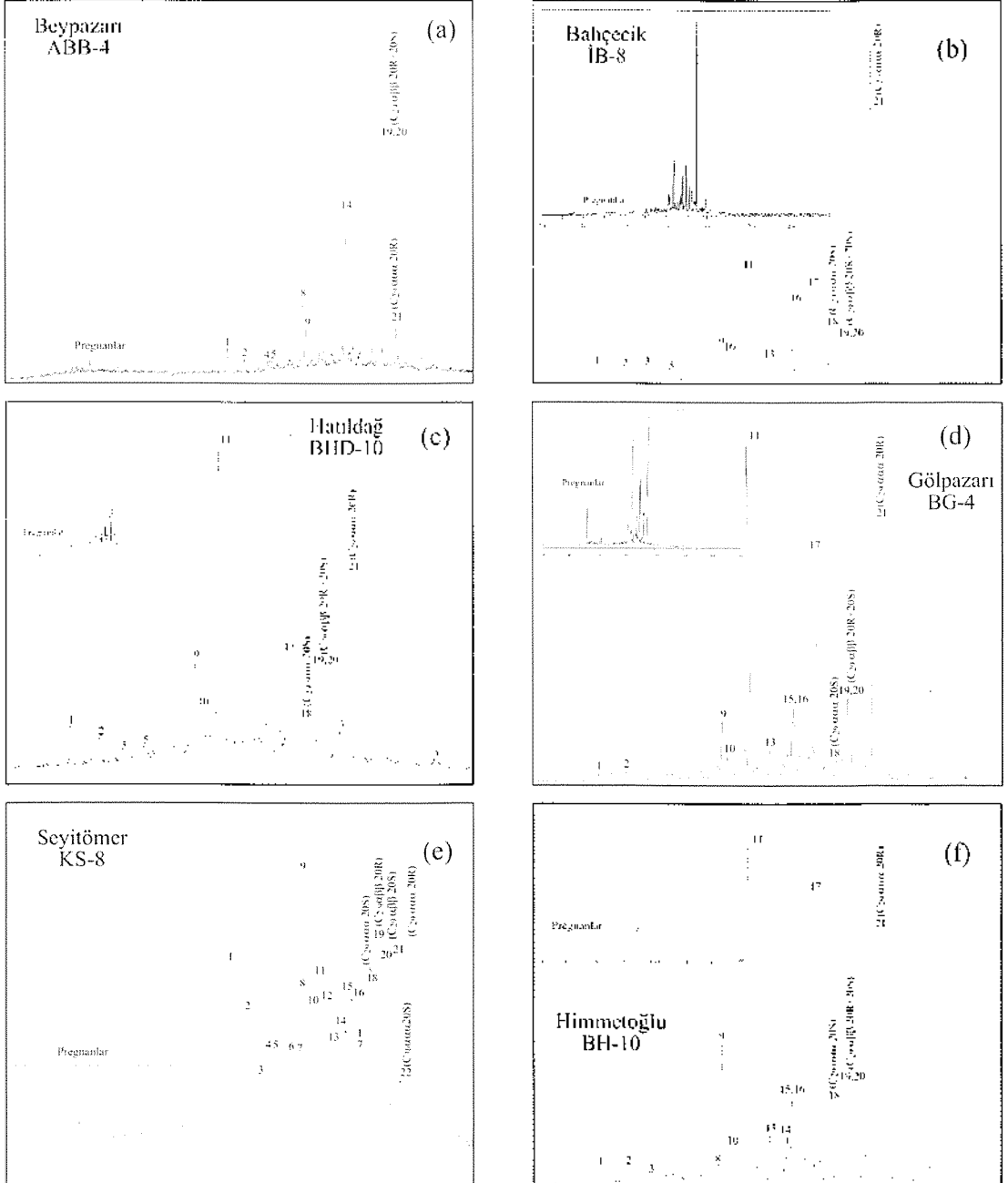


Şekil 6. Bitümlü şeyl örneklerine ait n-alkan % dağılım grafikleri
Figure 6. n-alkanes distributions (%) of the oil shale samples

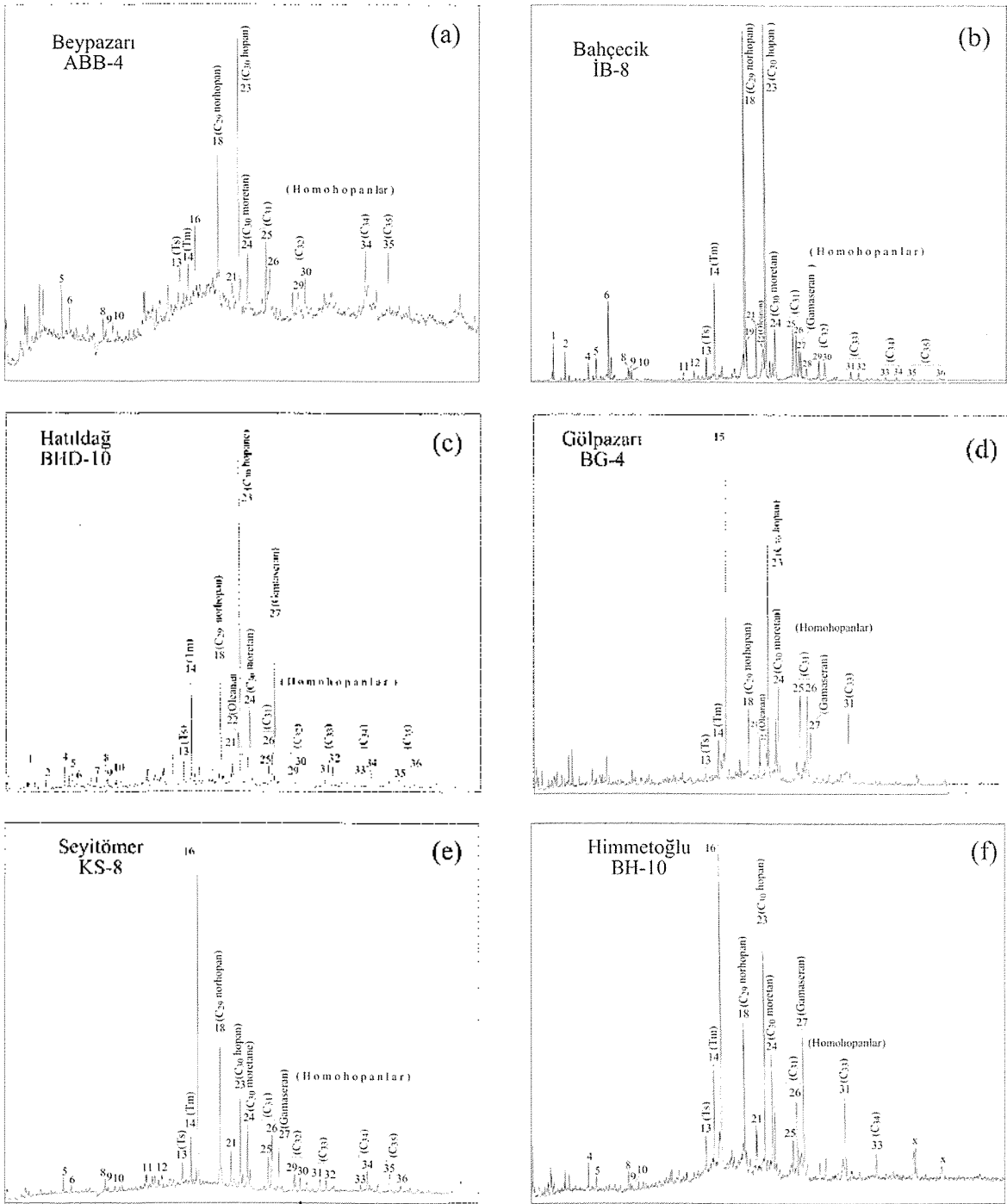
3.2.2. Biyomarkerler

Altı ayrı sahadan seçilen birer örnek üzerinde (ABB-4, KS-8, BH-10, BHD-10, BG-4 ve İB-8) GC-MS analizi uygulanarak steran (m/z 217) ve triterpan (m/z

191) dağılımları tespit edilmiştir. Farklı sahalara ait bitümlü şeyl örneklerinin steran ve triterpan dağılımlarını içeren m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramları Şekil 7 ve 8'de; kromatogramlarda kaydedilen pikler Tablo 4 ve 5'de tanımlanmıştır.



Şekil 7. Bitümlü şeyl örneklerine ait m/z 217 kütle kromatogramları
 Figure 7. The m/z 217 mass chromatograms of oil shales (for peak definition see Table 4).



Şekil 8. Bitümlü şey örneklerine ait m/z191 kütle kromatogramları (pik tanımları için Tablo 5'e bakınız)
 Figure 8. The m/z 191 mass chromatograms of oil shales (for peak definition see Table 5).

Steran ve triterpan dağılımları kullanılarak organik maddenin değişik özelliklerini tespit etmede kullanılan bir çok biyomarker parametresi elde edilmiştir (Tablo 6). Genel olarak farklı sahalara ait steran dağılımlarına bakıldığında Bahçecik ve Beypazarı bitümlü şeylerinde C_{29} 'un belirgin bir farkla baskın steran olduğu gözlenmektedir. Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Seyitömer bitümlü şeylerinde ise baskın steran olarak C_{27} gözlenmekte, fakat C_{29} steran C_{27} 'ye yakın değerler göstermektedir. m/z 217 kütle kromatogramlarında C_{27} steranların diasteranlarla birlikte kaydedildiği hesaba katılırsa bu bitümlü şeylerde C_{29} steranın muhtemelen biraz daha baskın olduğu sonucuna varılabilir. C_{30} steran yalnızca Seyitömer bitümlü şeyleri için iz miktarda kaydedilmiş (Şekil 7-e), diğer sahalara ait m/z 217 kütle kromatogramlarında ise C_{30} steran kaydedilmemiştir. Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeylerinde iso steranlar, normal ve yeniden düzenlenmiş steranlara göre baskınken, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylerinde ise normal steranlar çok yüksek ve yeniden düzenlenmiş steranlar ise oldukça düşük oranlara sahiptir. Diasteran/steran oranları genellikle çok düşüktür (Tablo 6). Yalnız Seyitömer bitümlü şeylerinde diasteranlar yaygın olarak gözlenmektedir.

m/z 191 kütle kromatogramlarında bütün sahalara ait bitümlü şeylerin düşük konsantrasyonlarda trisiklik terpan içerdikleri ve özellikle Bahçecik ve Gölpazarı bitümlü şeyleri haricindeki sahalara için düşük numaralı trisiklik terpanların (C_{19} , C_{20}) hiç kaydedilmediği görülmüştür. Bütün sahalara ait bitümlü şey örneklerinde T_m (C_{27} 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan), T_s (C_{27} 18 α (H)-22,29,30-Trisnorneohopan)'ye göre daha baskın olarak bulunmaktadır. Seyitömer bitümlü şey örneğinde C_{29} norhopan, C_{30} hopana göre bol olarak bulunmakta ve diğer sahalara ait örneklerde C_{30} hopan daha baskın olarak bulunmaktadır. Oleanan Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylerinde az oranda kaydedilmiş, diğer sahalarda belirlenmemiştir. Gamaseran Himmetoğlu ve Hatıldağ bitümlü şey örneklerinde yüksek oranlarda, Seyitömer ve Gölpazarı örneklerinde orta ve Bahçecik örneğinde ise az oranda tespit edilmiştir. Genel olarak bütün bitümlü şey örneklerinde C_{31} 'in baskın olduğu bir homohopan dağılımı gözlenmektedir (Şekil 9). Seyitömer, Hatıldağ ve Bahçecik bitümlü şeyleri tipik olarak büyük numaralılara doğru bolluğun azaldığı bir homohopan dağılımına sahiptir.

Tablo 4. m/z 217 kütle kromatogramlarındaki steranlara ait pik tanımlamaları
Table 4. Peak definitions of steranes at m/z 217 mass chromatograms

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

Tablo 5 . m/z 191 Kromatogramlarındaki triterpanlara ait pik tanımlamaları

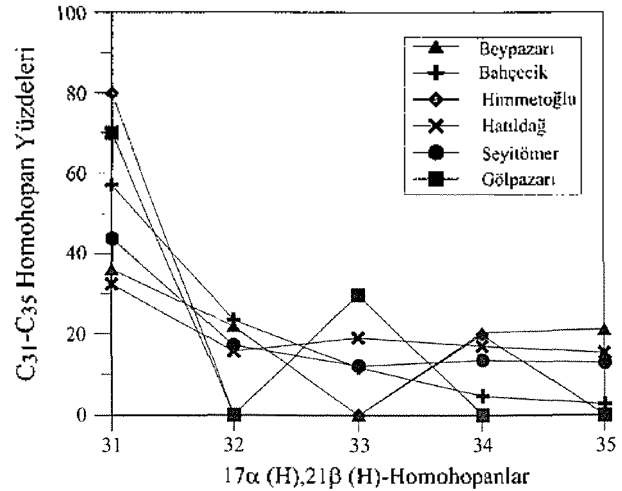
Table 5. Peak definitions of triterpanes at m/z 191 mass chromatograms

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

3.3. Organik Madde Tipi

Bir kaya içerisindeki organik maddenin tipi piroliz analizi, GC ve GC-MS analiz sonuçları kullanılarak yorumlanabilmektedir.

Bitümlü şeyl örnekleri için S₂-TOK (Langford ve Blanc-Valleron, 1990), Hİ-T_{max} (Mukhopadhyay vd., 1995) ve Hİ-Oİ (Espitalie vd., 1977) kerojen sınıflama diyagramları kullanılarak kerojen tipleri belirlenmiştir (Şekil 10,11). T_{max} değeri kerojenin olgunluğunun yanı sıra organik maddenin tipine ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak değişmekte ve dolayısıyla Hİ-T_{max} diyagramı kerojen tipi ayırt etmede kullanılmaktadır (Hunt, 1995). Hİ ve Oİ değerleri kerojenin elementel bileşimi ile yakından ilişkilidir ve bu iki parametreyi kullanarak kerojenleri elementel bileşimine göre sınıflayan Van Krevelen diyagramlarını uygulamak mümkündür (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1995).



Şekil 9. Bitümlü şeyl örneklerinden elde edilen özütün doygun fraksiyonlarına ait m/z 191 kütle kromatogramlarından tespit edilen C₃₁-C₃₅ 17α(H),21β(H)-22S+22R homohopanolara ait % dağılım grafiği

Figure 9. C₃₁-C₃₅ homohopanes distributions (%) for selected oil shale samples

S₂-TOK diyagramında Beypazarı, Gölpaazarı, Bahçecik bitümlü şeylleri Tip I, Seyitömer Tip II ve Himmetoğlu, Hatıldağ bitümlü şeyl örnekleri ise Tip I-II alanında yer almaktadır (Şekil 10). Hİ-T_{max} ve Hİ-Oİ diyagramlarında bütün sahalara ait örnekler genel olarak Tip I alanında yer almakta ve sadece Seyitömer, Hatıldağ sahalara ait birer örnek Tip II alanında yer almaktadır (Şekil 11-a,b). Buna göre bitümlü şeyllerin genel olarak Tip I kerojen içerdikleri, yalnız Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinin çok az oranda da Tip II kerojen

içerdikleri görülmektedir. Tip I kerojen algal (çoğunlukla gölsel) organik maddeden, Tip II kerojen ise esas olarak denizel fitoplanktonlardan, karasal bitkilerin spor ve polenleri ile ayrıca bazı karasal bitki bileşenlerinden (yaprak ve sap kütin) oluşmaktadır (Waples, 1985; Jacobson, 1991). Seyitömer ve Hatıldağ biümlü şeyleri

için tespit edilen az orandaki Tip II kerojen karasal bitkilerin spor ve pollenleri ile yaprak ve sap kütinlerinden kaynaklanmaktadır. Bu özellik her iki sahada karasal organik madde girdisinin diğer sahalara göre daha baskın olduğunu göstermektedir.

Tablo 6. m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri
Table 6. Biomarker parameters calculated from m/z 217 and m/z 191 mass chromatograms

PARAMETRELER	SAHA ADI					
	<i>Beypazarı</i>	<i>Seyitömer</i>	<i>Himmetoğl</i> <i>u</i>	<i>Hatıldağ</i>	<i>Gölpazarı</i>	<i>Bahçecik</i>
$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$ Homohopan İndeksi	% 21.3	% 13	TE	% 15.5	TE	% 2.7
Gamaseran İndeksi [Gamaseran/ C_{30} Hopan]	TE	0.41	0.61	0.47	0.18	0.08
Oleanan İndeksi [(Oleanan/ C_{30} Hopan)x100]	TE	TE	TE	% 14	% 7	% 8
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	0.55	1.58	0.61	0.34	0.24	0.98
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	1.04	0.96	TE	0.91	TE	0.59
C_{27}, C_{28}, C_{29} Steran Bollukları	% 17, 24, 59	% 39, 20, 41	% 49, 11, 40	% 37, 28, 35	% 37, 25, 38	% 20, 22, 58
N. Steran, İ. Steran, Y.D. Steran	% 37, 54, 9	% 30, 38, 32	% 70, 21, 9	% 70, 22, 8	% 80, 16, 4	% 71, 21, 8
Diasteran/Steran Oranı	61	127	21	9.6	4.3	25
Steran/Hopan Oranı	1.05	3.36	1.62	2.49	1.91	0.89
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ Trisiklik Terpan Oranı	TE	TE	TE	1.83	TE	2.84
C_{25}/C_{26} Trisiklik Terpan Oranı	TE	TE	TE	0.82	TE	TE
20S(20S+20R) Steran Oranı (C_{29})	TE	0.45	0.11	0.19	0.04	0.12
$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ Steran Oranı (C_{29})	TE	0.51	0.22	0.19	0.16	0.08
22S/(22S+22R) Homohopan Oranı (C_{31})	0.63	0.4	0.3	0.34	0.51	0.53
Ts/(Ts+Tm)	0.50	0.32	0.25	0.21	0.17	0.19
Moretan/Hopan Oranı	0.21	0.64	0.48	0.22	0.32	0.14

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

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

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

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

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

Steran/Hopan Oranı: $C_{27}-C_{29} 5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)-5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)$ -steran (20S+20R); $C_{29}-C_{30} 17\alpha(H), 21\beta(H)$ hopan, $C_{31}-$

$C_{35} 17\alpha(H), 21\beta(H)- (22S+22R)$ homohopan = $(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21)$ (m/z 217) /

$(18+23+25+26+29+30+31+32)$ (m/z 191) piklerinin yüksekliği

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

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

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

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

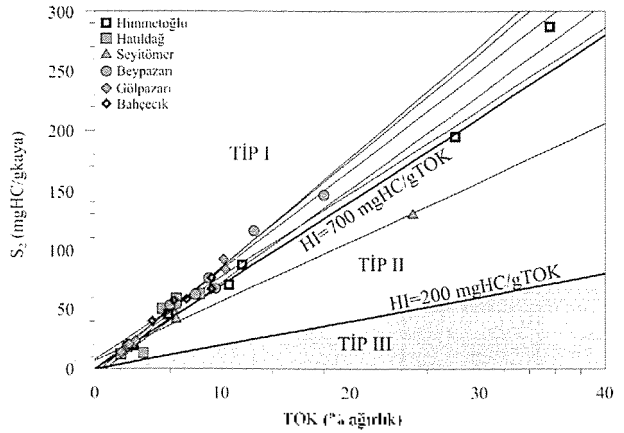
TE: Tayin Edilemedi

Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait gaz kromatogramlarında düşük numaralı n-alkanların baskın olduğu bimodal bir dağılım gözlenmektedir (Şekil 6). Böyle bir dağılım baskın olarak algal çok az oranda da karasal bir organik madde katkısını göstermektedir (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985). Ayrıca m/z 191 kütle kromatogramlarında kaydedilen ve özellikle Kretase ve daha genç yüksek bitkilerin angiospermlerinden türediği düşünülen, oleanan (Ekweozor ve Udo, 1988; Riva vd., 1988; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995) Hatıldağ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için kaydedilmiş ve oleanan indeksi sırasıyla % 14, % 7 ve % 8 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler; Hunt (1995) sınıflamasına göre Hatıldağ bitümlü şeyllerinin az oranda, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin ise önemsiz (çok az) oranda bir karasal organik madde girdisi içerdiğini göstermektedir. Diğer sahalara ait gaz kromatogramlarında oleananın kaydedilmemesi karasal girdinin olmadığını göstermemektedir. Steran/hopan oranı organik madde girdisi hakkında fikir vermektedir. Steranlar başlıca alg ve yüksek bitkilerden; hopanlar ise bakteriyal organik maddeden kaynaklanmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993). Steran/hopan oranı Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için sırasıyla 1.05, 3.36, 1.62, 2.49, 1.91 ve 0.89 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler Bahçecik bitümlü şeylleri hariç diğer sahalarda için steranın daha baskın olarak bulunduğunu ve algal organik maddeyi göstermektedir. Bahçecik bitümlü şeyllerinde hopanın bol olması diğer sahalara göre bakteriyal organik maddenin daha fazla olduğunu göstermektedir. Genel olarak bitümlü şeyllerin sahip olduğu Tip I kerojen özelliği, düşük karbon numaralıların daha bol bulunduğu bimodal n-alkan dağılımları ve diğer biyomarker verileri baskın olarak algal ve az oranda da karasal organik madde girdisini göstermektedir.

3.4. Organik Maddenin Olgunluğu

Organik maddenin olgunluğu, sedimanter bir havzada çökmesinden itibaren ısı, basınç, gömülme ve zaman gibi çeşitli etkenler altında fizikokimyasal olarak değişime uğrayıp daha basit hidrokarbon bileşiklerini meydana getirmesi süreci olarak tanımlanmaktadır (Tissot ve Welte, 1984). Organik maddenin ısıl evrimi, bir çok fiziksel ve kimyasal özelliğini değiştirmekte ve bu özelliklerden yararlanarak organik maddenin olgunluğu ölçülebilmektedir. Bu çalışmada kerojenin olgunluğu piroliz, GC ve GC-MS analiz sonuçları kullanılarak yorumlanmıştır.

Piroliz analizinde ölçülen T_{max} değeri ve hesaplanan Üretim İndeksi değerlerinin organik maddenin ısıl gelişimi ile yakından ilişkili olduğu saptanmıştır (Tissot ve Welte, 1984; Waples, 1985). Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için ortalama T_{max} değerleri sırasıyla ortalama 429, 423, 432, 436, 431 ve 442°C olarak hesaplanmıştır. Tip I kerojen, diğer kerojen tiplerine göre daha geç olgunlaşmakta ve petrol türümüne daha geç başlamaktadır. Tip I kerojen için olgunluk sınırı $R_o = 0.7$ olarak tespit edilmiş olup (Tissot ve Welte, 1984), bu R_o değeri yaklaşık 445°C'lik bir T_{max} değerine karşılık gelmektedir (Waples, 1985). Buna göre tüm bitümlü şeyllerin petrol türetebilecek olgunluğa sahip olmadıkları görülmektedir. Fakat Bahçecik bitümlü şeylleri diğerlerine göre daha yüksek T_{max} değerine sahip olup, petrol türüm sınırına oldukça yakındır. Tüm bitümlü şeyllere ait Üretim İndeksi değerleri oldukça düşük olup (Tablo 1), bu değerler Üretim İndeksine göre yapılan olgunluk sınıflamasında (Merrill, 1991) olgunlaşmamış özelliğe karşılık gelmektedir.



Şekil 10. S_2 -TOK kerojen sınıflama diyagramı (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) ve bitümlü şeyl örneklerinin dağılımı

Figure 10. S_2 vs Total Organic Carbon (TOC) plots (Langford and Blanc-Valleron, 1990) for selected oil shale samples

Bitüm/TOK oranları Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpaazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için ortalama olarak sırasıyla 0.071, 0.043, 0.032, 0.066, 0.034 ve 0.073 olarak hesaplanmış olup, olgunlaşmamış özelliği yansıtmaktadır. Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeyl örneklerine ait gaz kromatogramlarında izopirenoidler baskın, Himmetoğlu

ve Hatıldağ bitümlü şeylerinde ise yaygın olarak bulunurlar. Beypazarı, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeylerine ait gaz kromatogramlarında steran ve triterpanların kaydedildiği biyomarker bölgesinde yoğun pikler gözlenmektedir. Bu veriler olgunluğun düşük olduğunu göstermektedir. Ayrıca Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyleri için 1'den belirgin olarak yüksek olan CPI değerleri (Tablo 3) olgunlaşma derecesinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

20S/(20S+20R) steran oranı ısısal olgunlukla birlikte artmaktadır (Mackenzie vd., 1980; Spiro, 1984; Seifert ve Moldowan, 1981, 1986; Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993). Bu oran Beypazarı sahası için tayin edilememiş, diğer sahalarda için ise henüz denge değerine ulaşmayan oldukça düşük değerler hesaplanmıştır (Tablo 6).

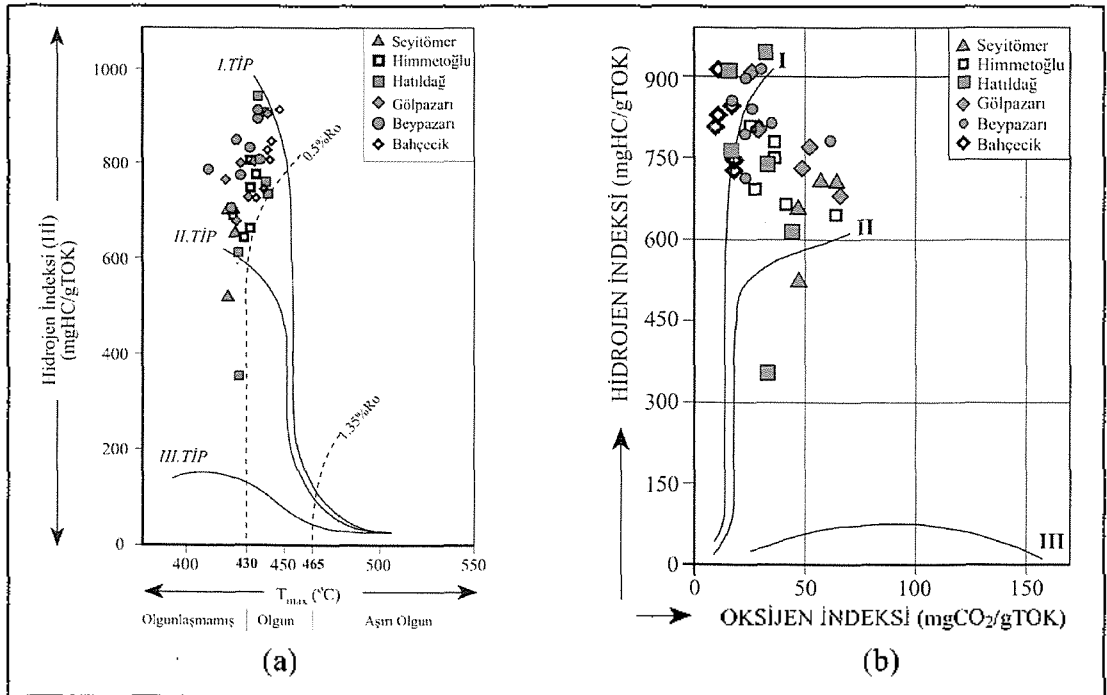
Steranlardan hesaplanan diğer bir ısısal olgunluk parametresi ise $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ oranı olup, bu oranda olgunlukla artış göstermektedir (Mackenzie vd. 1980; Spiro, 1984; Waples, 1985; Waples ve Machihara, 1991). Beypazarı sahası için bu oran tayin edilememiş, Seyitömer sahası için orta ve diğer sahalarda için çok düşük

değerler hesaplanmıştır (Tablo 6). Dönüşüm hiç bir saha için dengeye ulaşmamıştır. Steranlar için hesaplanan bu iki oran da genel olarak tüm bitümlü şeyler için olgunlaşmamış evreyi yansıtmaktadır.

22S/(22S+22R) homohopan oranı olgunlukla artmaktadır (Waples ve Machihara, 1991; Hunt, 1995). Homohopan oranı için denge değeri 0.57-0.62 olarak tespit edilmiştir (Seifert ve Moldowan, 1986). Bu oran Beypazarı haricindeki sahalarda için denge değerine ulaşmamış olup, olgunlaşmamış evreyi yansıtmaktadır.

Ts/(Ts+Tm) oranı da olgunluğa bağlı olarak artmakta (Seifert ve Moldowan, 1978; Hunt, 1995), moretan/hopan oranı ise azalmaktadır (Kvenvolden ve Simoneit, 1990; Seifert ve Moldowan, 1980; Grantham, 1986). Genel olarak bütün bitümlü şey örnekleri düşük bir Ts/(Ts+Tm) oranı ve 0.15'in üzerinde hesaplanan moretan/hopan oranına (Waples ve Machihara, 1991) göre olgunlaşmamışlardır.

Sonuç olarak piroliz, GC ve GC-MS analizleri ile elde edilen olgunluk verilerine göre, bütün şey örneklerinin hidrokarbon oluşumu için yeterli düzeyde olgunlaşmadıkları saptanmıştır.



Şekil 11. (a) HI-Tmax kerojen sınıflama diyagramı (Mukhopadhyay vd., 1995); (b) HI-OI kerojen sınıflama diyagramı (Espitalie vd., 1977) ve bitümlü şeylerin bu diyagramlardaki dağılımları

Figure 11. (a) HI vs Tmax plot (Mukhopadhyay et al., 1995); (b) HI vs OI plot (Espitalie et al., 1977) for selected oil shale samples

3.5. Ortamsal Yorumlama

Organik jeokimyasal analiz verilerinden yararlanarak bitümlü şeyllerin çökeltme ortamları ve oluşum koşulları yorumlanmıştır. Buna göre, biyomarkerler organik maddenin çökeldiği ortamın türü, çökeltme ortamında var olan koşullar ve organik maddeyi içeren kayacın litolojisi hakkında bilgi sağlamaktadır. $17\alpha(H)$ -homohopan dağılımları örnekten örneğe önemli oranda değişmekte ve paleortam hakkında bilgi sağlamaktadır (Waples ve Machihara, 1991; Wang ve Philp, 1997). Bitümlü şeyl örneklerine ait m/z 191 kütle kromatogramlarında düşük numaralıların baskın olduğu bir homohopan dağılımı gözlenmektedir (Şekil 8,9) ve böyle bir dağılım genellikle suboksik bir çökeltme ortamına karşılık gelmektedir (Hunt, 1995). Ayrıca özellikle Bahçecik, Hatıldağ ve Seyitömer bitümlü şeyllerinin gösterdiği C_{31} 'den C_{35} 'e doğru pik yüksekliğinde düzenli bir azalmaya sahip homohopan dağılımları kırıntılı fasiyeler için tipiktir (Waples ve Machihara, 1991). Pr/Ph oranı çökeltme ortamının redoks potansiyelini yansıtmaktadır (Didky ve diğ., 1978; Peters ve Moldowan, 1993). Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için Pr/Ph oranı sırasıyla 0.14, 0.17, 1.47, 0.93, 1.54 ve 1.52 olarak hesaplanmıştır. 1'den düşük Pr/Ph oranına sahip Beypazarı, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinin anoksik bir ortamda çökeldiği ortaya çıkmaktadır. Homohopan ve Pr/Ph verileri birlikte değerlendirildiğinde Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin suboksik bir ortamın ürünü oldukları düşünülmektedir.

Karbonat ve kırıntılı litolojiyi ayırmak için kullanılan C_{29}/C_{30} hopan oranı (Waples ve Machihara, 1991; Riva vd. 1989) Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için sırasıyla 0.55, 1.58, 0.61, 0.34, 0.24 ve 0.98 olarak hesaplanmış olup, bu değerler Seyitömer hariç diğer sahalar için kırıntılı kayayı işaret etmektedir. Seyitömer bitümlü şeyllere ait 1'den yüksek olan C_{29}/C_{30} oranı bu bitümlü şeyllerin yüksek oranda karbonat bileşeni içerdiğini göstermekte ve literatürde Seyitömer bitümlü şeyllerinin bitümlü marn olarak tanımlanması bu durumu desteklemektedir.

Yüksek tuzluluğa sahip göl ve deniz tortuları için tipik bir biyomarker olan gamaseran (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995) Himmetoğlu, Hatıldağ bitümlü şeylleri için yüksek, Seyitömer, Gölpazarı bitümlü şeylleri için orta ve Bahçecik bitümlü şeylleri için az oranda kaydedilmiştir. Gamaseran İndeksi ise sırasıyla 0.62, 0.47, 0.41, 0.18 ve 0.08 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca tuzluluğun diğer bir kanıtı olan pregnanlar ise Bahçecik ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinde iz miktarlarda, Seyitömer, Himmetoğlu ve Gölpazarı bitümlü şeyllerinde orta değerlerde ve Beypazarı bitümlü şeyllerinde ise yüksek oranda kaydedilmiştir (Şekil 7). Gerek gamaseran ve gerekse de pregnan verileri Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ ve Gölpazarı bitümlü şeyllerinin tuzlu bir ortamda, Bahçecik bitümlü şeyllerinin muhtemelen az tuzlu bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. Beypazarı bitümlü şeyllerinde gamaseranın kaydedilmemesine rağmen yüksek orandaki pregnanlar ve çok düşük Pr/Ph oranı çökeltme ortamının tuzlu olabileceğini göstermektedir (Peters ve Moldowan, 1993).

m/z 217 kütle kromatogramlarında denizel ortamı karakterize eden C_{30} steran yalnızca iz miktarda Seyitömer bitümlü şeyl örneği için kaydedilmiştir. C_{30} steranın varlığı denizel ortamın yada denizel bir katkının kesin delili olup, bulunmaması durumu ise kesin olmamakla birlikte genellikle denizel olmayan bir çökeltme ortamına karşılık gelmektedir (Moldowan vd. 1985; Peters vd., 1986; Hunt, 1995; Mann vd., 1998; Peters ve Moldowan, 1993). C_{25}/C_{26} trisiklik terpan oranı denizel ortamlar ile denizel olmayan ortamları ayırt etmede kullanılmaktadır (Burwood vd., 1992; Hanson, 1999; Hanson vd. 2000). 1'den büyük değerler denizel ortamları, küçük değerler ise denizel olmayan ortamları ifade etmektedir. Bu oran Hatıldağ bitümlü şeyl örneği için 0.82 olarak hesaplanmıştır. Diğer sahalar için bitümlü şeyller için C_{25} trisiklik terpan kaydedilmediği için oran hesaplanamamıştır. Hatıldağ bitümlü şeylleri için hesaplanan 1'den düşük oran ve diğer sahalar için C_{25} trisiklik terpanın kaydedilmeyip C_{26} trisiklik terpanın varlığı bütün bitümlü şeyllerin denizel olmayan bir çökeltme ortamının ürünü olduğunu göstermektedir. Bu sahalarda yapılan önceki çalışmalarda bitümlü şeyllerin litolojik ve fosil verilerine dayanılarak göl ortamlarda çökeldikleri

ifade edilmiştir (Talu, 1967; Yanılmaz vd., 1980; Şengüler vd., 1982; Taka ve Şener, 1988; Şener ve Şengüler, 1992b, 1997; Özçelik 2002). Bu çalışmada elde edilen biyomarker ve diğer veriler de görsel bir çökme ortamına işaret etmektedir. Sadece Seyitömer bitümlü şeylleri için muhtemelen denizel bir etkiye maruz kalan görsel bir çökme ortamından bahsetmek mümkündür.

3.6. Hidrokarbon Türetme Potansiyeli

S_1 ve S_2 değerlerinin toplanmasıyla hesaplanan Potansiyel Ürün (PÜ) parametresi bir kayanın hidrokarbon türetme potansiyeli hakkında fikir vermektedir (Tissot ve Welte, 1984). Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait Potansiyel Ürün değerleri sırasıyla 16.53-153.38, 16.86-114.77, 20.94-301.51, 13.48-64.02, 14.53-95.6 ve 40.71-78.86 mgHC/gkaya arasında değişmekte olup, ortalama değerler ise 78.99, 50.21, 124.07, 37.49, 43.98 ve 59.54 mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır. Genel olarak bütün sahalara ait bitümlü şeyller oldukça yüksek Potansiyel Ürün değerine sahiptir. Fakat Himmetoğlu bitümlü şeylleri diğerlerine göre oldukça yüksek değerler göstermektedir. Yüksek Potansiyel Ürün değerleri bütün sahalara ait bitümlü şeyllerin oldukça yüksek bir hidrokarbon türetme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyl örneklerine ait ortalama Hidrojen İndeksi (Hİ) değerleri sırasıyla 822, 648, 723, 720, 781 ve 812 mgHC/gTOK olarak hesaplanmıştır. Böyle yüksek Hİ değerleri (Tip I kerojen) bitümlü şeyllerin petrol türetebilecek bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Merrill, 1991; Mann ve diğ. 1998). Ayrıca S_2/S_3 oranı bütün sahalara için oldukça yüksek değerde tespit edilmiş ve 5'den yüksek bu oran yine petrol türetebilir bir özelliği işaret etmektedir (Merrill, 1991).

Sonuç olarak, bütün sahalara ait bitümlü şeyllerin yüksek değerde hidrokarbon potansiyeline sahip oldukları, ancak olgunlaşmadıkları için petrol türeteemedikleri anlaşılmıştır.

4. Tartışma ve Sonuçlar

Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin ortalama TOK değerleri sırasıyla % 8.91, 9.17, 15.81, 4.75, 5.17 ve 7.15 olarak tespit edilmiştir. Bu TOK değerleri bitümlü şeyllerin oldukça yüksek miktarda organik madde içerdiğini göstermektedir.

Potansiyel Ürün değerleri Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için sırasıyla 78.99, 50.21, 124.07, 37.49, 43.98 ve 59.54 mgHC/gkaya olarak hesaplanmıştır. Bu değerlere göre, bitümlü şeyllerin yüksek potansiyele sahip kaynak kayalar olduğu görülmektedir.

Hİ-Oİ, Hİ- T_{max} ve S_2 -TOK kerojen tipi sınıflama grafiklerinde Beypazarı, Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin Tip I kerojen içerdikleri; Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinin ise baskın olarak Tip I çok az oranda da Tip II kerojen içerdikleri tespit edilmiştir. Bu kerojen tipleri algal organik maddenin baskın olduğunu işaret etmektedir.

Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerine ait gaz kromatogramlarında düşük karbon numaralı n-alkanların daha baskın olduğu bimodal dağılım, bu bitümlü şeyllerin baskın olarak algal, çok az oranda da karasal organik maddeden oluştuğunu göstermektedir. Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için Oleanan İndeksi sırasıyla % 14, 7 ve 8 olarak hesaplanmış ve bu veriler yine çok az bir karasal organik madde girdisinin olduğunu işaret etmektedir.

Piroliz analizinde T_{max} değerleri Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için sırasıyla 429, 423, 432, 436, 431 ve 442°C olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere göre Tip I kerojen içeren bitümlü şeyllerin tümü için henüz hidrokarbon türetebilecek olgunluğa sahip olmadıkları söylenebilir.

Beypazarı ve Seyitömer bitümlü şeyllerine ait gaz kromatogramlarında izopirenoidler baskın olarak

bulunmakta ve biyomarker bölgesinde belirgin pikler içermektedir. Bu özellikler bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış olduğuna işaret etmektedir.

Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeylleri için CPI değerleri 1'den belirgin olarak büyüktür. Bu CPI değerleri bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış organik madde içerdiklerini göstermektedir. Ayrıca Hatıldağ bitümlü şeyllerinde izopirenooidlerin bol olarak bulunması ve biyomarker bölgesindeki pik yoğunluğu yine bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış organik madde içerdiklerine işaret etmektedir. Himmetoğlu bitümlü şeyllerinde de baskın olarak izopirenooidler kaydedilmiş olup, bu da yine bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmadığını göstermektedir. Organik maddenin olgunluğu hakkında fikir veren 20S/(20S+20R) steran (C₂₉), $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran, 22S/(22S+22R) homohopan (C₃₁), Ts/(Ts+Tm) ve moretan/hopan oranları yine bu bitümlü şeyllerin olgunlaşmamış organik madde içerdiğini doğrulamaktadır.

Bey pazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllere ait Pr/Ph oranları sırasıyla 0.14, 0.17, 1.47, 0.93, 1.54 ve 1.52 olarak hesaplanmış olup, bu değerler Bey pazarı, Seyitömer ve Hatıldağ bitümlü şeyllerinin anoksik bir ortamda; Himmetoğlu, Gölpazarı ve Bahçecik bitümlü şeyllerinin ise suboksik bir ortamda çökeldiğini göstermektedir.

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

gözlenmektedir. Dolayısıyla Bahçecik bitümlü şeylleri için muhtemelen az tuzlu bir çökeltme ortamından bahsetmek mümkündür.

Denizel bir ortamın ya da denizel bir katkının kesin delili olan C₃₀ steranlar yalnızca Seyitömer bitümlü şeyllerinde ve çok az oranda kaydedilmiştir. Dolayısıyla Seyitömer bitümlü şeyllerinin denizel ortamla bağlantılı olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bey pazarı bitümlü şeylleri; anoksikliği yüksek, muhtemelen tuzlu ve çoğunlukla algal organik madde, çok az oranda da karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir çökeltme ortamının ürünüdürler. Seyitömer bitümlü şeylleri; anoksikliği yüksek, tuzlu ve çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu, muhtemelen zaman zaman denizel etkiye maruz kalan gölssel bir ortamda çökeltmişlerdir. Himmetoğlu bitümlü şeylleri; suboksik, tuzluluk oranı yüksek ve çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir ortamda çökeltmişlerdir. Hatıldağ bitümlü şeylleri; anoksik, tuzluluk oranı yüksek ve çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir ortamın ürünüdürler. Gölpazarı bitümlü şeylleri; suboksik, tuzlu ve çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir ortamda çökeltmiştir. Bahçecik bitümlü şeylleri; suboksik, muhtemelen az tuzlu çoğunlukla algal organik madde ve çok az oranda karasal organik madde girdisinin olduğu gölssel bir ortamda çökeltmiştir.

Bütün bu verilere göre, Kuzeybatı Anadolu'daki bitümlü şeyller organik jeokimyasal özellikleri, çökeltme koşulları ve ortamları bakımından benzerdirler.

Teşekkür

Bu çalışmanın gerçekleşmesine maddi destek sağlayan KTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığına ve AAPG Vakfına, analizleri yapan TPAO Araştırma Grubu Jeokimya Laboratuvarı çalışanlarına ve yardımlarını esirgemeyen Yük.Müh. Haluk İZTAN (TPAO) ile bazı karot örneklerinin alınmasına izin veren MTA Genel Müdürlüğüne ve MTA Karot Bankası sorumlusu Jeo.Müh. Sadettin DİDİK'e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B. ve Paulet, J., 1992. Rifted Margin Source Rock Deposits: A Carbon Isotope and Biomarker Study of a West African Lower Cretaceous "Lacustrine" Section. *Organic Geochemistry*, 19, 41-52.
- Connan, J., 1993. Molecular Geochemistry in Oil Exploration, In: *Applied Petroleum Geochemistry* (M.L., Bordenave, ed.), Paris.
- Didky, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C. ve Eglinton, G., 1978. Organic Geochemical Indicators of Paleoenvironmental Conditions of Sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Ekweozor, C.M. ve Udo, O.T., 1988. The Oleananes: Origin, Maturation and Limits of Occurrence in Southern Nigeria Sedimentary Basins. In: *Advances in Organic Geochemistry 1987* (L. Mattavelli ve L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 131-140.
- Espitalie, J., Madec, M. ve Tissot, B., 1977. Source Rock Characterization, 9th Offshore Technology Conference, 439-444.
- Grantham, P.J., 1986. Sterane Isomerisation and Moretane/Hopane Ratios in Crude Oils Derived from Tertiary Source Rocks. *Organic Geochemistry*, 9, 293-304.
- Hanson, A.D., 1999. Organic Geochemistry and Petroleum Geology, Tectonics and Basin Analysis of Southern Tarim and Northern Qaidam Basin, Northwest China: Ph.D. Dissertation, Stanford University, Stanford, California, 388 p.
- Hanson, A.D., Zhang, C., Moldowan, J.M., Liang, D.G. ve Zhang, B.M., 2000. Molecular Organic Geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China, *AAPG Bulletin*, 84, 1109-1128.
- Hunt, J.M., 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman and Company, New York. 743 p.
- Jacobson, S.R., 1991. Petroleum Source Rocks and Organic Facies. In: *Source and Migration Processes ve Evaluation Techniques* (R.K. Merrill, ed.), 3-11, Oklahoma.
- Kara Gülbay, R., 2004, KB Anadolu'daki Bitümlü Şeyllerin Organik Jeokimyasal Özellikleri, Çökelme Ortamları ve Hidrokarbon Potansiyeli, KTÜ, FBE, Doktora Tezi, 208 s. Trabzon.
- 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*, 74, 223-237.
- Langford, F.F. ve Blanc-Valleron, M.M., 1990. Interpreting Rock-Eval Pyrolysis Data Using Graphs of Pyrolyzable Hydrocarbons vs. Total Organic Carbon, *AAPG Bulletin*, 74, 799-804.
- Mackenzie, A.S., Patience, R.L., Maxwell, J.R., Vandenbroucke, M. ve Durand, B., 1980. Molecular Parameters of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin-1. Changes in the Configurations of Cyclic Isoprenoid Alkanes and Triterpanes. *Geochimica Cosmochimica Acta* 44, 1709-1721.
- Mann, U., Korkmaz, S., Boreham, C.J., Hertle, M., Radke, M. ve Wilkes, H., 1998. Regional Geology, Depositional Environment and Maturity of Organic Matter of Early to Middle Jurassic Coals, Coaly Shales and Claystones from the Eastern Pontides, NE Turkey, *International Journal of Coal Geology*, 37, 257-286.
- Merrill, R.K., 1991. *Source and Migration Processes ve Evaluation Techniques* (R.K. Merrill, ed.), 213 p., Oklahoma.
- Moldowan, J.M., Seifert, W.K. ve Gallegos, E.J., 1985. Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *AAPG Bulletin*, 69, 1255-1268.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A. ve Kruger, M.A., 1995. Organic Facies and Maturation of Jurassic/Cretaceous Rocks, and Possible Oil-Source Rock Correlation Based on Pyrolysis of Asphaltenes, Scotian Basin, Canada, *Organic Geochemistry*, 22(1), 85-104.
- Özçelik, O., 2002. Beypazarı (Ankara) Kuzeyinde Miyosen Yaşlı Bitümlü Birimlerin Organik Jeokimyasal Özellikleri, *TJB*, 45, 1.
- Peters, K.E. ve Moldowan, J.M., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Englewood Cliffs, N.J.:Prentice-Hall.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M., Schoell, M. ve Hemphkins, W.B., 1986. Petroleum Isotopic and Biomarker Composition related to Source Rock Organic Matter and Depositional

- Environment, Organic Geochemistry, 10, 17-27.
- Riva, A., Caccialanza, P.G. ve Quagliarioli, F., 1988. Recognition of 18(H) oleanan in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameters. In: Advances in Organic Geochemistry 1987 (L.Mattavelli ve L.Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 671-675.
- Riva, A., Riolo, J., Myckc, B., Ocampo, R., Callot, H.J., Albrecht, P. ve Nali, M., 1989. Molecular Parameters in Italian Carbonate Oils: Reconstruction of Past Depositional Environments, 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18-22, Abstracts, Number 335.
- Sarı, A., 1985. Himmetoğlu Köyü (Göynük-Bolu) Linyit Sahasının Ekonomik Jeolojisi, AÜ, FBE, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Sarı, A., 1999. Himmetoğlu Formasyonu (Göynük-Bolu) Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal İncelemesi. 1. Batı Anadolu Enerji Sempozyumu, 8-14 Mart, İzmir.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M., 1978. Applications of Steranes, Terpanes, and Monoaromatics to the Maturation, Migration, and Source of Crude Oils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 77-95.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M., 1980. The Effect of Thermal Stress on Source Rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry. In: Advances in Organic Geochemistry (A.G. Douglas ve J.R. Maxwell, eds.), Oxford, Pergamon Press, 229-237.
- Seifert W.K. ve Moldowan J.M., 1981. Paleoconstruction by Biological Markers. Geochimica Cosmochimica Acta, 45, 783-794.
- Seifert, W.K. ve Moldowan, J.M., 1986. Use of Biological Markers in Petroleum Exploration. In: Methods in Geochemistry and Geophysics (P.B. Johns, ed.), 24, 261-290.
- Spiro, B., 1984. Effects of the Mineral Matrix on the Distribution of Geochemical Markers in Thermally Affected Sedimentary Sequences, Organic Geochemistry, 6, 543-559.
- Şener, M. ve Şengüler, İ., 1991. Beypazarı Bitümlü Marnlarının Jeolojisi ve Ekonomik Kullanım Alanları, Rapor No: 9202, MTA, Ankara.
- Şener, M. ve Şengüler, İ., 1992a. Seyitömer Bitümlü Marnlarının Jeolojisi, Kullanım Olanakları ve Akışkan Yatakta Yakma Test Sonuçları, Rapor No: 9441, MTA, Ankara.
- Şener, M. ve Şengüler, İ., 1992b. Hatlıdağ (Bolu-Göynük) Bitümlü Şeyl Sahasının Jeolojisi ve Teknolojik Kullanım Olanakları, Rapor No: 9445, MTA, Ankara.
- Şener, M., Şengüler, İ., ve Kök, M.V., (1994). Geological Consideration for the Economic Evaluation of Oil Shale Deposits in Turkey, Fuel, 74, 7, 999-1003.
- Şener, M. ve Şengüler, İ., 1997. Geological, Mineralogical Characteristics of Oil Shale Bearing Deposits in the Hatlıdağ Oil Shale Field, Fuel, 77, 8, 871-880.
- Şengüler, İ., İpeksever, M. ve Sümer, A., 1982. Seyitömer (Kütahya) Bitümlü Marn Sahasının Jeolojisi ve Ekonomik Olanakları, Rapor No: 7324, MTA, Ankara.
- Taka, M. ve Şener, M., 1988. Himmetoğlu (Göynük-Bolu) Sahasının Bitümlü Şeyl Olanakları ve Sondajları, Rapor No: 8533, MTA, Ankara.
- Talu, S., 1967, Bahçecik (İzmit) Bitümlü Şeylleri, MTA Rapor No: 4667, Ankara.
- Tissot, B.P. ve Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, Springer Verlag, Berlin, p.694.
- Wang H.D. ve Philp, R.P., 1997. Geochemical Study of Potential Source Rocks and Crude Oils in the Anadorka Basin, Oklahoma, AAPG Bulletin, 81, 249-275.
- Waples, D.W., 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration, D.Reidel Publ.Comp., Boston, p.223,
- Waples, D.W. ve Machihara, T., 1991. Biomarkers for Geologists-A pratical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum, AAPG Methods in Exploration, No:9, 85 p.
- Yanılmaz, E., İpeksever, M. ve Aslan, N., 1980. Gölpaazarı (Bilecik) Bitümlü Şist Sahası Hakkında Rapor, Rapor No: 7060, MTA, Ankara.

Makale Geliş Tarihi : 10 Mart 2005

Kabul Tarihi : 19 Temmuz 2005

Received : March 10, 2005

Accepted : July 19, 2005

