

ZEY-1 VE ZEY-2 KUYULARINDAKİ KARABOĞAZ FORMASYONUNUN ORGANİK JEOKİMYASAL AÇIDAN İNCELENMESİ

Orhan KAVAK¹

ÖZET : Zey-1 ve Zey-2 kuyularındaki Karaboğaz formasyonunun jeokimyasal özellikleri çalışılmıştır. Kuyulardaki Karaboğaz formasyonundan alınan örneklerden yapılan organik jeokimyasal analizler yardımıyla birimin kaynak kaya potansiyeline yönelik parametreler ve değişimleri saptanmıştır. Bu amaçla 3 adet Toplam organik karbon, 3 adet Piroliz, her kuyudan 1'er Özütleme, İnce kolon kromatografisi, Kolon kromatografisi, Gaz kromatografisi analizleri ve Zey-1 kuyusundan 1 adet Gaz kromatografisi-Kütle spektrometresi analizi sonucunda Toplam Organik Karbon (TOK) değerlerinin 1.28-1.75 arasında, T_{max}'ın 437-441 °C, HI 166-200 mgHC/gCorg arasında değiştiği ve birimin genel olarak TIP II denizel organik madde içerdiği ve olgun olduğu tespit edilmiştir. Organik madde miktarı, organik madde tipi ve olgunlaşma düzeyi açısından ayrıntılı olarak değerlendirilen Karaboğaz formasyonunun iyi bir kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu saptanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Organik Jeokimya, Kaynak Kaya, Piroliz, GC, GC-MS

ORGANIC GEOCHEMICAL INVESTIGATION OF KARABOGAZ FORMATION IN ZEY-1 AND ZEY-2 WELLS

ABSTRACT : The parameters and variations of source rock potential of the Karabogaz formation were determined with organic geochemical analyses conducted on samples collected from wells Zey-1 and Zey-2. The analyses of 3 total organic carbon (TOC), 3 pyrolysis, 1 extraction from each well, thin column chromatography, column chromatography and Gas chromatography, a gas chromatography-mass spectrophotometry in Zey-1 and Zey-2 wells showed that the total organic carbon and pyrolysis values vary between 1.28-1.75 (TOC) and 437-441^o C (T_{max}) and 166-200 mgHC/gCorg (HI), respectively, and that the unit generally contains type II marine organic matter, representing a medium mature character. The detailed evaluation of Karabogaz formation in terms of the amount, type and maturity level of organic matter indicates that this formation has a good source rock potential.

KEY WORDS : Organic geochemistry, Source rock, Pyrolysis, GC, GC-MS

¹ Orhan KAVAK, Dicle Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 21280 DIYARBAKIR

I. GİRİŞ

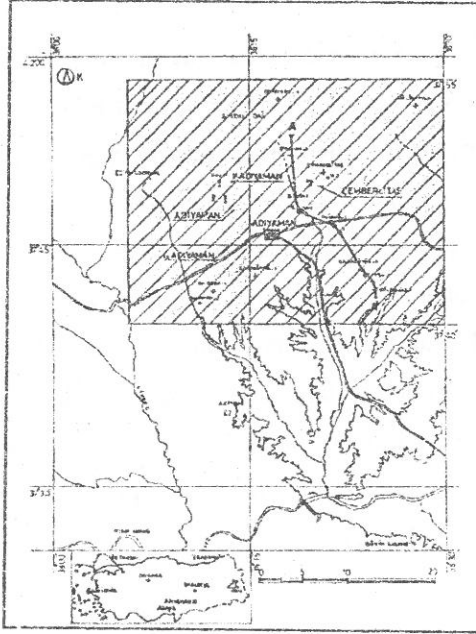
I.1. Araştırmanın amacı

Bu çalışmada Adıyaman bölgesinde yer alan Zey-1 ve Zey-2 kuyularındaki (Şekil-1) Karaboğaz formasyonunun organik jeokimyasal açıdan kaynak kaya özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Saha gözlemleri, kuyu verileri ve tanımlamalar göz önüne alınarak incelenecek düzeyler tespit edildikten sonra bölgesel yayılım, yapı ve kalınlık değişimlerinin ışığı altında kuyu seçimleri yapılmış; bu kuyulardan derlenen numuneler üzerinde organik jeokimyasal analizler yapılarak kaynak kaya özelliklerinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Bu çerçevede, Karaboğaz formasyonunun içerdiği organik madde tipi, miktarı, olgunlaşması ve çökme ortamı koşullarının saptanması hedeflenmiştir. Bu amaçla, organik karbon miktarının tayini, piroliz, ekstraksiyon, ince kolon kromatografisi, kolon kromatografisi, gaz kromatografisi, kütle spektrometresi analiz yöntemleriyle birlikte jeokimyasal veriler elde edilmiştir.

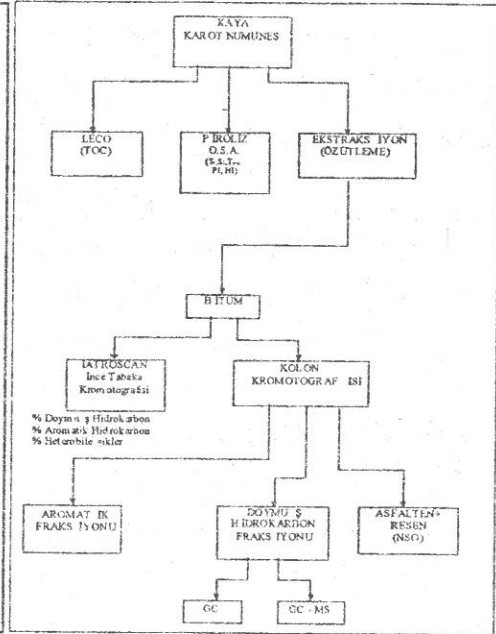
II. MATERYAL VE METOD

Çalışma alanı ve çevresindeki arazi çalışmaları, daha çok gözlem bazında olmuştur. Karaboğaz formasyonu çalışma alanında yüzeylenmez. Yapılan arazi çalışmalarında, öncelikle kuyu lokasyonlarının konumları tespit edilmiştir. Laboratuvar çalışmalarının tamamı karot numuneleri üzerinde yapılmıştır. Kuyu numuneleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) arşivinden çıkartılarak, analiz için uygun olup olmadıkları tespit edilmiştir. Kuyulardan toplam olarak 3 adet numune seçilmiştir. Numuneler organik jeokimya incelemeleri için her noktadan derlenmiştir. Numunelerin konumları sistematik olarak belirlenmiş ve numaralandırılmıştır. Çalışmalar sırasında, kompozit numunelerin güvenilir olmayan analiz sonuçlarına sebep olabileceği göz önünde bulundurularak, jeokimyasal analizlere mevcut 3 adet karot numunesiyle başlanmıştır. Organik jeokimya analizleri (Şekil-2) için ayrılanlar temizlenip, kurutulduktan sonra öğütülerek analizlere hazır hale getirilmişlerdir. TPAO olanakları ile bu çalışmada toplam 3 adet Toplam Organik Karbon (TOK) analizi yapıldıktan sonra bunun verilerinden faydalarak 3 adet piroliz analizi yapılmasına karar verilmiştir. Daha sonra da, 2 adet ekstraksiyon, 1 adet ince kolon kromatografisi, 2 adet kolon kromatografisi 2

adet Gaz Kromatografisi (GC) ve 1 adet Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) analizi yapılmıştır.



Şekil 1. Çalışma alanının mevkii haritası.



Şekil 2. Jeokimyasal analiz akış şeması.

III. BULGULAR

III.1 Kuyular ve örnekleme

Analizler için derlenen karotların alındığı kuyular, numunelerin litolojik tanımlamaları ve stratigrafik konumları aşağıda verilmiştir (Şekil-3).

1) Zey-1 Karot no: 1. Derinlik: 3528.00-3532.00 m. Verim: % 65. Karot uzunluğu: 260 cm. Formasyon: Karaboğaz formasyonu. Litoloji: % 40-50 Çört, koyu kahve siyah renkli çok sert kılcal çatlaklı, çatlakları kalsit dolgulu, piritli, yer yer yağsı görünümlü % 50-60 Kireçtaşı, koyu kahve-siyahımsı kahve renkli, kripto kristalli sert, kesifdir.

2) Zey-2 Karot no: 1. Derinlik: 3356.00-3359.00 m. Verim: % 75. Karot uzunluğu: 225 cm. Formasyon: Karaboğaz formasyonu. Litoloji: Kireçtaşı, koyu kahve siyahımsı kahve renkli, kripto kristalli, sert, kesif, bol killi, silisleşmiş, kılcal çatlaklı, kalsit dolgulu, mikro fosilli, bol koyu kahve siyah renkli, sert, yumru çörtlüdür.

III.2. Organik jeokimyasal açıdan kaynak kaya potansiyelinin incelenmesi

Petrol ve gaz, kaynak kayalar içerisindeki organik maddenin kimyasal yapısının sıcaklığın ve basıncın etkisiyle değişimi sonucunda meydana gelmektedir. Oluşan hidrokarbonların miktar ve niteliği organik maddenin bazı özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle, kaynak kayaların belirlenmesi için içerisindeki organik madde ile ilgili aşağıdaki üç özelliğin saptanması gerekmektedir [1].

1) Organik madde miktarı 2) Organik madde tipi 3) Organik madde olgunluğu.

Bu çalışma, bölgedeki potansiyel ana kayaların en önemlisi olan Karaboğaz formasyonunun ayrıntılı olarak incelenmesini amaçlamaktadır. Bu potansiyele, bir kaynak kayanın en önde gelen unsurları olan, organik maddenin (OM) miktarı, türü, olgunluğu ve çökeltme ortamının organik fasiyesi açısından değerlendirilmesi ile yaklaşmıştır.

III.2.1. Organik madde miktarı

Kaynak kayaların petrol türetebilmeleri ve oluşan petrolün atılması (expulsion) için belirli miktarda organik madde içermeleri gerekmektedir. Çökel kayaları içindeki organik madde miktarı ağırlık yüzdesi olarak verilen “**Toplam Organik Karbon (TOK)**“ miktarıyla tanımlanır. Petrol ve gaz, çökel kayaçlar içerisinde yer alan organik maddeden türediği için, oluşan bu hidrokarbonların miktarı, organik madde miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Bir kayaçtan petrol atılması için gerekli olan minimum organik madde miktarı, kırıntılı kayaçlar için % 0.5 [2], karbonat kayaları için % 0.3 [1-3-4-5] toplam organik karbon (TOK) olarak öngörülmüştür. Bir kayacın içerdiği organik madde miktarı genellikle organik madde tipi ile yakından ilişkilidir [6]. TOK organik madde zenginliğini gösterdiğinden, düşük TOK değerleri içeren numuneler için diğer elementler için organik jeokimyasal analizlerin yapılmasına gerek yoktur. Organik karbon içeriğine göre kırıntılı kayaların kaynak kaya potansiyeli aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır [1].

<u>Toplam Organik Karbon (%)</u>	<u>Potansiyel</u>
< 0.5	Zayıf (kaynak kaya olamaz)
0.5-1.0	Orta
1.0-2.0	İyi
2.0 <	Zengin

Toplam Organik Karbon analizinin hangi aralıklarla ve sayıda yapılacağı kuyu log verileri, birimlerin sedimantolojik-petrografik özellikleri, mevcut karot-kırıntı örneklerinin değerlendirmeleri ve kuyu kesitinin özellikleri göz önünde bulundurularak yapılır. Bu çalışmada 3 adet karot numunesinin tamamında Toplam Organik Karbon analizi yapılmıştır (Çizelge 1).

Çizelge 1. TOK, Piroлиз, Ekstraksiyon, İnce tabaka kromatografisi analizleri sonuçları

KUYU ADI	No	TOC (%)	S1 mgHC/grock	S2 mgHC/grock	T _{max} °C	Hİ mgHC/gCor g	PI	GP(ppm) S1+S2	EXT (ppm)	DOYMUŞ (%)	AROMATİK (%)	RES+AST (%)
ZEY-1	17	1,56	1,13	2,6	441	166	0,31	3780	2209	37,4	35,86	26,74
ZEY-1	18	1,28	1	2,56	439	200	0,28	3560	-	-	-	-
ZEY-2	19	1,75	2,5	4,14	437	236	0,38	6640	4436	7266	21,04	6,3

Çeşitli seviyelerden alınmış olan bu numunelerin analizi sonucunda ölçülen değerler % 1.28-% 1.75 arasında değişmektedir. TOK değerlerinin düzensiz olması Karaboğaz formasyonunun olasılıkla düzensiz topoğrafyaya sahip bir havzada çökmesine bağlıdır [7]. Ayrıca organik madde miktarını etkileyen birincil biyolojik üretkenlik, fiziko-kimyasal koşullar, tane boyu, sedimantasyon hızı ve kayacın cinsi ile bağlantılı olarak değişebilmektedir. Çökeller üzerinde yer alan su kütlesi organizmalarca ne kadar zenginse, çökeller de organik madde bakımından o kadar zengin olmaktadır. Biyolojik üretkenlik organik madde miktarları ile genellikle pozitif korelasyon göstermektedir. Organik maddeler oksijenli ortamlarda süratla bozunmaktadır. Organik maddenin korunması için anoksik koşullar gereklidir. Çökellerdeki organik madde miktarını etkileyen bir diğer faktör de tane boyudur. Tane boyu küçüldükçe, sedimanlar içindeki organik madde miktarı giderek artmaktadır [8]. Ayrıca sedimantasyon hızı arttıkça, sedimanlardaki organik madde miktarı korunumunun arttığı da bilinmektedir [9]. Numunelerin TOK değerleri homojen olmadığı için, kaynak kaya fasiyeside homojen değildir. Bu nedenle, Karaboğaz formasyonunun çökeldiği şelfin bu kesimlerinin daha iyi korunmuş olması en olası nedendir. Bu kesimde kalınlığın da fazla oluşu gözetildiğinde, çalışma alanının bu kesimde şelf içi havza olarak tanımlanabilecek bir depresyonun bulunduğu söylenebilir.

III.2.2. Organik madde tipi (türü)

Organik madde tipi, bu çalışmada pirolitik analiz sonucunda **Hidrojen indeksi (HI)** ve olgunlaşma grafikleri ve bitümenlerin GC, GC-MS analiz sonuçları kullanılarak belirlenmiştir.

OM nin kimyasal sınıflaması için piroliz yöntemi kullanılmıştır. Çeşitli seviyelerden alınmış olan 3 adet numune (Şekil-3) üzerinde Toplam Organik Karbon miktarının saptanmasından sonra, TOK sonuçları ve numunelerin genel dağılımı göz önünde bulundurulurak, 4 adet örnek için pirolitik analiz yapılmasına karar verilmiştir. Burada inert bir ortamda ısıtılan organik maddeden çıkan hidrokarbonlar saptanarak S_1 ve S_2 pikleri kaydedilir. S_1 piki kaya içerisindeki serbest hidrokarbonları S_2 piki ise kerojenin parçalanması sonucu ortaya çıkan hidrokarbonları temsil eder. Bu işlem sırasında ayrıca S_2 pikinin maksimum olduğu sıcaklık (T_{max}) ölçülür. S_1 ve S_2 miktarlarının değerlendirmesi ile **Hidrojen İndeksi (HI) = S_2/TOK (mgHC/gC_{org})** **Genetik Potansiyeli (GP) = S_1 (ppm) + S_2 (ppm)** parametreleri hesaplanmıştır.

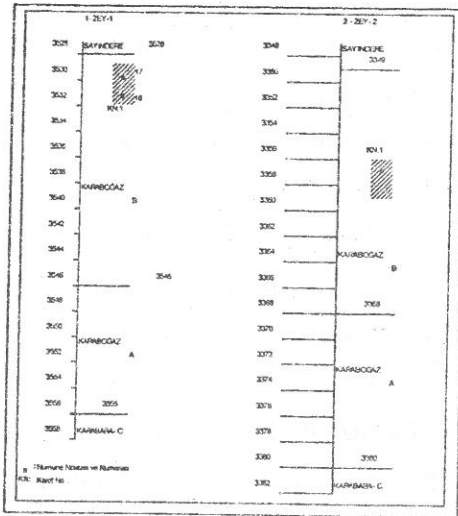
HI değerleri kayanın içindeki kerojenin hidrojen, oksijen indeksi (OI) ise oksijence zenginliğini temsil etmektedir. Genel olarak, 200 den büyük HI değerleri petrol türetilmesine uygun bir organik maddeyi işaret eder. $S_1 + S_2$ piklerinin ppm cinsinden toplanmasıyla elde edilen (GP) parametresi esas olarak petrol türüm potansiyelini göstermektedir. Bu değerlere göre, kayalar **< 2000 ppm kaynak kaya potansiyeli yok, 2000-6000 ppm orta derecede kaynak kaya, > 6000 ppm iyi kaynak kaya** olarak sınıflandırılmaktadır [10].

Piroliz sonucu belirlenen kerojenin kimyasal yapısına bağlı olarak önerilmiş bir diğer organik madde sınıflaması aşağıdaki grupları içerir [11-12].

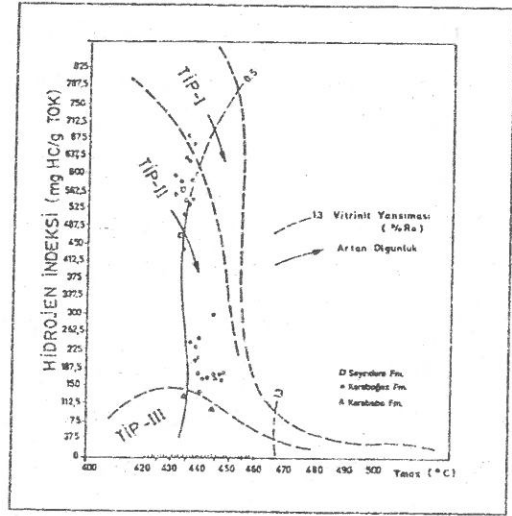
TİP I: Algli organik maddeyi temsil eder. **TİP II:** Spor, kütikül ve diğer otsu organik maddeleri içerir. **TİP III:** karasal organik maddeleri yada aşırı bakteri etkisi ile bozunarak hidrojenini kaybetmiş organik madde kalıntılarını temsil eder.

Karaboğaz formasyonunun değişik seviyelerinden alınan numunelerde en düşük ve en yüksek HI, 166 ve 236 mgHC/gC_{org}, ve en düşük ve en yüksek T_{max} değerleri de sırasıyla 437 °C ve 441 °C olarak bulunmuştur. Piroliz sonuçlarının tamamı Tablo-1 de verilmiştir. Örneklerin içerdiği kerojen tipini saptamak amacıyla, hidrojen indeksi değerleri T_{max} değerlerine karşılık olarak diyagramda gösterilmiştir (Şekil-4). Bu

şekilde, Karaboğaz formasyonunun TİP II kerojen içerdiği görülür. Karaboğaz formasyonunun içerdiği organik madde tipi, alg kökenli organik maddeden, karasal organik maddeye doğru yönelmektedir. Çalışma alanının genelinde, HI ve TOK değerlerinin az çok paralel bir değişim sunduğu görülür. Bu Langford-Blanc-Valleron (1990) tarafından da belirtilmiş ve sık görülen bir olgudur [13].



Şekil 3. Kuyularda alınan numunelerin derinlikleri.



Şekil 4. HI-Tmax diyagramı yardımıyla organik madde tipleri.

HI değerlerine göre OM kalitesinin iyi kalitede bir kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Analizlerden elde edilen S_1 , S_2 , T_{max} değerleri ve bunların kullanılmasıyla hesaplanan HI ve GP (S_1+S_2) değerleri Tablo-1'de sunulmuştur. Pirolitik analizlerin yanı sıra, kaynak kayalardan ekstraksiyon (özütleme) sonucu elde edilen bitümlerden Alifatik (Doymuş) hidrokarbon, Aromatik hidrokarbon ve Resen+Asfalten yüzdelerini tespit etmek için ince kolon kromatografisi (Itro scan, Ayırma) analizi uygulanmıştır. Denizel organik maddeden türeyen petrolerde genel olarak doymuşlar % 63-70, aromatikler % 25-60 arasında değişirken, karasal organik maddelerden türeyen petrolerde alkanlar % 60-90 aromatikler ise % 10-30 arasında değişir [1]. Denizel organik maddelerden türeyen petrolerde doymuş hidrokarbon

miktarı karasal organik maddelerde türeyen petrolere göre çok daha fazla iken, aromatikler daha azdır [1]. Bu çalışmada, 2 örnek için ayırma analizi yapılmıştır. Numunelerde doymuş hidrokarbon miktarı % 37-73, Aromatik hidrokarbon miktarı % 36-21, Resen ve Asfalten miktarı % 6-27 arasında değişmektedir (Çizelge 1). Oldukça geniş bir aralıkta değişim sunan bu sonuçlarla organik madde türüne yönelik sağlıklı bir değerlendirme yapmak mümkün olmamıştır .

Çizelge 2. Gaz kromatogramlarının değerlendirilmesi sonucu hesaplanan parametreler

KUYU ADI	Numune No	CPI	Pri/Phy	Pri/N-C ₁₇	Ph/Pr
ZEY - 1	18	0.67	0.87	0.18	1.25
ZEY - 2	19	0.88	0.70	0.23	1.43
CPI = $2n - C_{29} / (n - C_{28} + n - C_{30})$ (Philippi, 1965) (pik yüksekliğine göre)					

Karaboğaz formasyonundan alınan 2 adet örnekten ekstraksiyon ile elde edilen bitümler hidrokarbon ve hidrokarbon olmayan fraksiyonlara kolon kromatografisinde ayrılmış ve doymuş hidrokarbonlar gaz kromatografisi yardımıyla incelenmiştir. Doymuş hidrokarbonların gaz kromatografisi analizlerinden elde edilen kromatogramlar hidrokarbonların genel dağılımı, organik madde tipi, olgunlaşma ve çökelme ortamı ile ilgili bilgiler taşırlar. Petroller içinde bulunan doymuş hidrokarbonlar n-alkanlar, izo-alkanlar ve siklo-alkanlardır. n-alkanların dağılımı, eğer petrol herhangi bir değişime uğramamış ise, petrolün türediği özgün organik maddenin bileşimini yansıtır. Karasal organik maddelerden türeyen petrolerde yüksek karbon sayılı, denizel organik maddelerden türeyen petrolerde ise düşük karbon sayılı n-alkanlar baskındır [14]. n-alkanlar organik madde tipine göre değişimler gösterirler. Denizel organik maddeden türeyen petrolerde ve bitümlerde n-C₁₅ ve n-C₁₆ gibi düşük molekül ağırlıklı alkanlar çoğunluktadır [15]. Karasal organik maddeden türeyen bitümlerde n-C₂₉ ve n-C₃₁ gibi alkanlar yaygındır [16]. n-C₁₇-n-C₂₀ alkanlar baskın olduklarında ise, bakteri ve alg gibi organik maddeden oluşmuş bitümlere işaret ederler. Ancak, alterasyon özgün n-alkan dağılımını etkiler ve değiştirir. Bu değişim biyolojik bozunma sırasında bakterilerin n-alkanları yok etmesi sonucu ortaya çıkar. Çift sayılı karbon atomlarının tek sayılı atomlarına olan baskınlığı petrolerin karbonat kaynak kayadan türediğini gösterir.

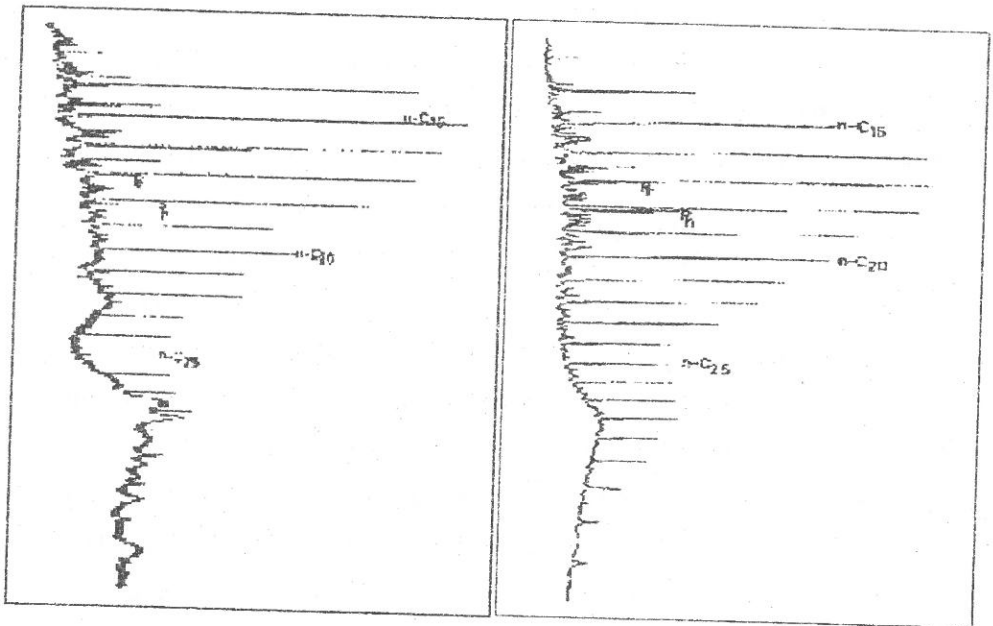
Bunun nedeni karbonat ortamlarında çift sayılı yağ asitlerinin indirgenerek çift sayılı n-alkanların oluşmasıdır [17, 18]. İlk olarak Bray ve Evans (1961) tarafından önerilen ve tek sayılı karbon atomlarının çift sayılı karbon atomlarına oranını gösteren karbon tercih indeksi CPI, 1'den küçük ise çift karbonlu n-alkanların baskın ve kaynak kaya litolojisinin karbonat niteliğinde olduğu, CPI 1'den büyük ise, tek karbonlu n-alkanların hakim olduğu karasal organik maddeden türedikleri söylenebilir. İzo-alkanlar petrolerde ve bitümlerde çok miktarda bulunmalarına karşın, özellikle iki izo-alkan Pristan (Pr) ve Fitane (Ph), organik jeokimyasal çalışmalarda oldukça yaygın olarak kullanılırlar. Pr fitolden oksitlenme, Ph ise indirgenme sonucunda meydana gelmektedir [1]. Bu nedenle, yüksek Pr/Ph oranı (>3) oksitleyici ortamı, düşük Pr/Ph (< 1) oranı ise indirgeyici ortamı belirtir.

Ancak Pr ve Ph için klorofilden başka kaynaklar da öne sürülmektedir [19]. Ayrıca, Pr/Ph 1'den küçük ise hem anoksik (indirgeyici), hem tuzlu, hem de denizel organik madde söz konusudur. 1'den büyük Pr/Ph ise oksitleyici ortam ve karasal ortamı göstermektedir [20]. Pr/n-C₁₇, Ph/n-C₁₈ oranları türedikleri kaynak kayanın çökeltme ortamına ilişkin bazı ip uçları verir.

Bu çalışmada yapılan 2 adet GC analizinin sonuçlarına bakıldığında, n-alkan dağılımlarında 15-19 karbon atomlu n-alkanlar (n-C₁₅-n-C₁₉) bütün analizlerde baskındır (Şekil-5; 6). Bu da organik maddenin denizel ortamda oluştuğuna işaret etmektedir. CPI ($2n \frac{C_{29}}{C_{28}+C_{30}}$) değerlerinin de 1 dolayında oluşu (Çizelge 2) çift karbonlu atomların hakim olduğunu ve bu da bitümlerin karbonatlı bir kaynak kayadan türediklerini gösterir. Pr/Ph'nin 1 den küçük olması anoksik (indirgeyici) bir ortamı işaret eder (Çizelge 2). Bunun yanısıra, ortamın denizel organik maddece zengin olduğunu gösterir. Ph/Pr-Pr/n-C₁₇ grafiğindeki örneklerin tamamına yakını indirgen bir çökeltme ortamını işaret etmektedir.

Organik madde türünün saptanması için, Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) analiz sonuçlarından da yararlanılmıştır. GC-MS analizi genellikle petrol-petrol, petrol-kaynak kaya korelasyonunda petrol ve organik maddenin olgunlaşma düzeyini saptamada kullanılmaktadır [1]. GC-MS sonuçları kaynak kayanın litolojisini, olgunluğunu ve organik maddenin tipini belirlemek amacıyla da kullanılabilir [21]. GC-MS kromatogramlarından şu fragment iyonları incelenmektedir. Terpanlar

(Üç halkalı, Dört halkalı, Beş halkalı) karakteristik fragment iyonları m/z 191'de oluşur (Çizelge 3; Şekil 7). İlk olarak Anders ve Robinson (1971) tarafından varlığı ortaya konulan üç halkalı terpanların kaynağı tam olarak bilinmemektedir [22]. Ancak, bu bileşiklerin hekzaprenol gibi C_{30} izoprenoidlerden biyojenetik olarak meydana geldikleri kabul edilir [23-24]. Üç halkalı terpanların karbon sayıları 19'dan başlar ve 45'e kadar çıkabilir [25]. Bu üç halkalı seri içinde değişen oranlarda C_{24} ve C_{26} dört halkalı terpanlar bulunurlar. Beş halkalı terpanlar squalene bileşiğinin bozunmasından meydana gelir. Hopan ve Moretan bileşikliklerini kapsar. Petroller içerisinde C_{29} 'dan başlayıp C_{40} 'a kadar beş halkalı terpanlar gözlenmiştir [26]. Beş halkalı terpanlar petrolü türeten kaynak kayanın organik madde tipi, olgunluk derecesi ve litolojisi gibi konularda bilgi sağlamaktadır [27].



Şekil 5. Zey-1 kuyusunda Karabogaz formasyonundan alınan 17 numaralı örnekten elde edilen bitümlerde C_{15} doymuş hidrokarbonların gaz kromatogramı.

Şekil 6. Zey-2 kuyusunda Karabogaz formasyonundan alınan 19 numaralı örnekten elde edilen bitümlerde C_{15} doymuş hidrokarbonların gaz kromatogramı.

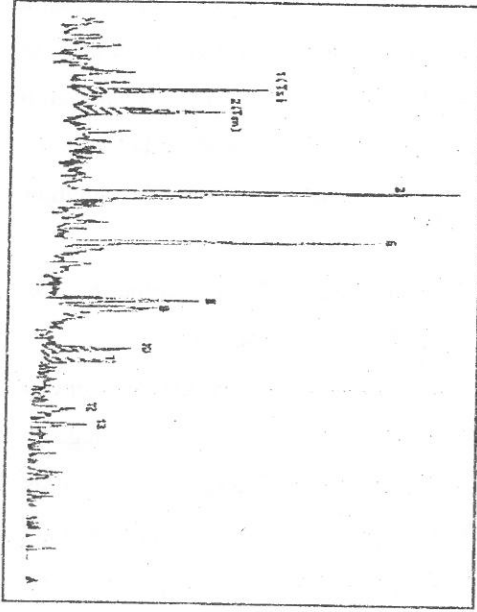
Çizelge 3. Steran (m/z 217) ve Terpan (m/z 191) piklerinin tanımları

Bileşen	m/z=217	Elementel Bileşim	Bileşen	m/z=191	Elementel Bileşim
1-C ₂₇	13,β (β), 17κ (β)-DIASTERANE (20S)	C ₂₇ H ₄₈	1-C ₂₇	18κ (β)-TRISNORNEOHOPANE (18)	C ₂₇ H ₄₆
2-C ₂₇	13,β (β), 17κ (β)-DIASTERANE (20R)	C ₂₇ H ₄₈	2-C ₂₇	17κ (β)-TRISNORHOPANE (17)	C ₂₇ H ₄₆
3-C ₂₇	13α (β), 17,β (β)-DIASTERANE (20S)	C ₂₇ H ₄₈	3-C ₂₇	17κ (β), 21 (β)-NORHOPANE	C ₂₉ H ₅₀
4-C ₂₇	13α (β), 17,β (β)-DIASTERANE (20R)	C ₂₇ H ₄₈	3A-C ₂₉	-TRICYCLIC	C ₃₀ H ₅₂
5-C ₂₈	13,β (β), 17κ (β)-DIASTERANE (20S)	C ₂₈ H ₅₀	4-C ₂₉	17,β (β), 21 (β)-NORMORETANE	C ₂₉ H ₅₀
6-C ₂₈	13,β (β), 17κ (β)-DIASTERANE (20R)	C ₂₈ H ₅₀	5-C ₂₉	18κ (β)-OLEANE	C ₃₀ H ₅₂
6a-C ₂₈	13κ (β), 17,β (β)-DIASTERANE (20S)	C ₂₈ H ₅₀	6-C ₂₉	17κ (β), 21 (β)-HOPANE	C ₃₀ H ₅₂
7-C ₂₇	5κ (β), 14κ (β), 17κ (β)-STERANE (20S)	C ₂₇ H ₄₈	7-C ₂₉	17,β (β), 21 (β)-MORETANE	C ₃₀ H ₅₂
8-C ₂₇	5κ (β), 14,β (β), 17,β (β)-STERANE (20R)	C ₂₇ H ₄₈	8-C ₂₇	17κ (β), 21 (β)-HOMOHOPANE (22S)	C ₂₇ H ₄₈
9-C ₂₇	5κ (β), 14,β (β), 17,β (β)-STERANE (20S)	C ₂₇ H ₄₈	9-C ₂₇	17κ (β), 21 (β)-HOMOHOPANE (22R)	C ₂₇ H ₄₈
10-C ₂₇	5κ (β), 14κ (β), 17κ (β)-STERANE (20R)	C ₂₇ H ₄₈	9A-C ₂₇	17,β (β), 21 (β)-HOMOMORETANE	C ₃₁ H ₅₄
11-C ₂₉	13,β (β), 17κ (β)-DIASTERANE (20R)	C ₂₉ H ₅₂	10-C ₂₉	17κ (β), 21 (β)-BISHOMOHOPANE (22S)	C ₂₉ H ₅₂
12-C ₂₉	13κ (β), 17,β (β)-DIASTERANE (20S)	C ₂₉ H ₅₂	11-C ₂₉	17κ (β), 21 (β)-BISHOMOHOPANE (22R)	C ₂₉ H ₅₂
13-C ₂₈	5κ (β), 14κ (β), 17κ (β)-STERANE (20S)	C ₂₈ H ₅₀	12-C ₂₉	17κ (β), 21 (β)-TRISHOMOHOPANE (22S)	C ₂₉ H ₅₂
14-C ₂₈	5κ (β), 14,β (β), 17,β (β)-STERANE (20R)	C ₂₈ H ₅₀	13-C ₂₉	17κ (β), 21 (β)-TRISHOMOHOPANE (22R)	C ₂₉ H ₅₂
15-C ₂₈	5κ (β), 14,β (β), 17,β (β)-STERANE (20S)	C ₂₈ H ₅₀	14-C ₂₉	17κ (β), 21 (β)-TETRAKSHOMOHOPANE (22S)	C ₃₀ H ₅₄
16-C ₂₈	5κ (β), 14κ (β), 17κ (β)-STERANE (20R)	C ₂₈ H ₅₀	15-C ₂₉	17κ (β), 21 (β)-TETRAKSHOMOHOPANE (22R)	C ₃₀ H ₅₄
17-C ₂₉	5κ (β), 14κ (β), 17κ (β)-STERANE (20S)	C ₂₉ H ₅₂	16-C ₃₅	17κ (β), 21 (β)-PENTAKSHOMOHOPANE (22S)	C ₃₅ H ₆₂
18-C ₂₉	5κ (β), 14,β (β), 17,β (β)-STERANE (20R)	C ₂₉ H ₅₂	17-C ₃₅	17κ (β), 21 (β)-PENTAKSHOMOHOPANE (22R)	C ₃₅ H ₆₂
19-C ₂₉	5κ (β), 14,β (β), 17,β (β)-STERANE (20S)	C ₂₉ H ₅₂			
20-C ₂₉	5κ (β), 14κ (β), 17κ (β)-STERANE (20R)	C ₂₉ H ₅₂			

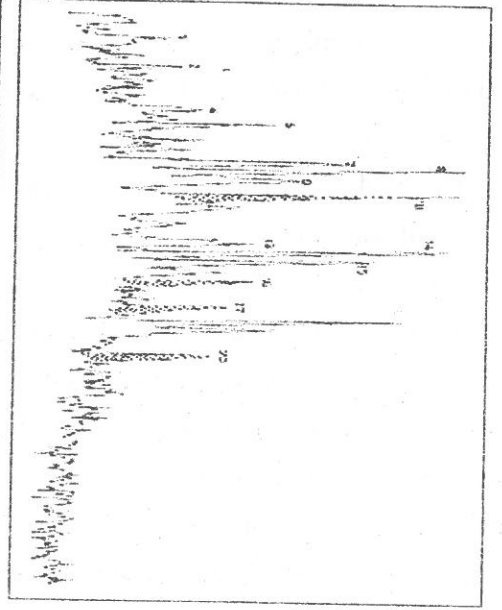
Steranlar canlı organizmalarda bulunmazlar ve alg fitoplankton, zooplankton ve bitkilerde bulunan sterollerden diyajenez sonucu meydana gelirler [28]. Sterollerin steranlara dönüşüm mekanizması oldukça karmaşık olmasına karşın, steran bileşiklerinin dağılımı, kaynak kaya litolojisi, olgunlaşma, biyolojik bozunma ve göç gibi olayların açıklanmasında çok önemli bilgiler verir. Steranların karakteristik iyonları m/z 217 ve m/z 218 dir (Çizelge 3; Şekil 8). Steranların karbon numaraları C₂₁-C₃₀ aralığında değişmektedir, ilk olarak Huang ve Meinschein (1979) tarafından önerilen ve daha sonra çok yaygın olarak kullanılan C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran bağıl oranları esas olarak denizel ve karasal organik maddeleri ayırt etmek için kullanılır [28-30]. Steroller organik maddenin diyajenez evresinde her hangi bir karbon eksilmesi veya ilavesi olmaksızın sadece (OH)⁻ iyonları kaybederek steranlara dönüşmektedir. C₂₇ steranları çoğunlukla denizel, C₂₉ steranları ise karasal organik maddelerde bulunduğu kabul edilmiştir [29-31]. Kaynak kayanın çökeltme ortamında steran fragmentogramları üzerindeki C₃₀ steranın varlığı denizel ortamı gösterir (Çizelge 3; Şekil 8).

Bu çalışmada, numunelerin GC analizlerinde herhangi bir belirgin fark görülmediğinden, bir diğer deyişle bitüm örneklerinin kimyasal bileşimi eşit olduğundan, sadece 1 örnek için GC-MS analizi yapılmıştır (Şekil 7,8). Değerlendirmeler sonucunda, bitümlerin analizinden karakteristik fragman iyonu m/z 217 olan steranlarda C₂₇, C₂₈, C₂₉ ların arasında C₂₇ nin baskın olduğu ve C₃₀ steranın

varlığı, organik maddenin denizel kökenli, TİP-II kerojen olduğu yönünde belirlenmiştir.



Şekil 7. Zey-1 kuyusunda Karabogaz formasyonundan alınan 17 numaralı örnekte elde edilen bitümlerde C_{15} doymuş hidrokarbonların m/z 191 Terpanların kütle kromatogramı (Pik tanımlamaları Çizelge 3' de verilmiştir)



Şekil 8. Zey-1 kuyusunda Karabogaz formasyonundan alınan 17 numaralı örnekte elde edilen bitümlerde C_{15+} doymuş hidrokarbonların m/z 217 Steranların kütle kromatogramı (Pik tanımlamaları Çizelge 3' de verilmiştir)

III.2.3. Organik madde olgunluğu

Sedimanlar içinde korunarak biriken organik madde diyajenez evresinden geçtikten sonra, sıcaklık etkisinde kalmadığı sürece oldukça duraylıdır veya küçük değişimler geçirir. Fakat, gömülme arttıkça artan sıcaklık ile birlikte bu duraylılığını kaybederek fiziksel ve kimyasal bazı değişimlere uğrar [1]. Organik maddenin geçirdiği bu değişimler geri dönüşümlü değildir. Kayaç içerisinde dolaşan çözeltiler veya ortamda mevcut olan iyonlar da bu organik maddeyi etkilemektedir. Petrol ve gaz, organik maddelerin artan sıcaklığın etkisiyle altında geçirdiği tersinmez kimyasal reaksiyonların

sonucunda oluşmaktadır. Organik maddenin ısı ve zamanın etkisi altında değişim gösterdiği bu evrim termal olgunlaşma olarak tanımlanır. Kaynak kayaların olgunlaşma düzeyini saptamak için bir çok yöntem geliştirilmiştir. Bunlar; a) Kerojene dayalı olgunlaşma parametreleri b) Bitümlere dayalı olgunlaşma parametreleri c) İnorganik bileşenlere (kil minerallerine) dayalı olgunlaşma parametreleri (Bu parametre örneklerin mineral içeriği uygun olmadığından, bu çalışmada kullanılmamıştır). Olgunlaşmanın kerojene dayalı olarak belirlenmesinde yaygın olarak iki yöntem kullanılmaktadır.

1) Optik yöntemler (Bu yönetime bu çalışmada yer verilmemiştir) 2) Kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemler

Piroliz: Piroliz analizleriyle elde edilen verilerden olgunlaşma değerlendirmesinde iki parametre kullanılır: a) **Üretim indeksi (PI)** = S_1/S_1+S_2 b) Tmax değerleri.

Üretim indeksi bir kayanın içinde serbest halde bulunan sıvı hidrokarbonların genetik potansiyele oranını göstermektedir. PI artan olgunluk değeri ile artar [12]. Bu değişim dışarıdan göç yoluyla gelen hidrokarbonlarca oluşabileceğinden, PI olgunluk parametresi olarak kullanılması sınırlıdır. Tmax değeri piroliz sırasında kerojenin parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbon miktarının maksimuma ulaştığı sıcaklığı temsil eder [12]. Bu parametre artan olgunlaşma ile düzenli olarak artar. Tmax değerlerinin TİP III kerojen için petrol oluşumu açısından temsil ettiği olgunlaşma seviyeleri şöyledir [32].

<u>Tmax °C</u>	<u>Olgunlaşma Derecesi</u>
< 435	Olgunlaşmamış
435-445	Erken-orta olgun
445-460	Orta-ileri olgun
> 460	Aşırı olgun

Bu yöntemin, kısa zamanda sonuç vermesi, az miktarda örnekle gerçekleştirilebilmesi ve bitkisel malzeme içermeyen dolayısıyla vitrinitin bulunmadığı karbonatlı ve/veya Devoniyen öncesi kayaçların olgunluk derecesi hakkında fikir vermesi, en önemli avantajlarındandır. Ancak aşırı olgun zonlarda kerojenin içindeki tüm hidrokarbonlar tüketildiği için güvenilirliğini kaybeder. Dow (1977)'e göre petrol oluşum zonu, 0.6-1.35 % vitrinit yansması, 3.5-7.0 spor renk indeksi ve 435-460 °C Tmax değer aralıklarında tanımlamıştır [33]. Espitalie vd. (1977) ise bu zonun 0.1-0.4 üretim indeksi (PI) değerleri arasında olduğunu belirtmiştir [12].

Bu çalışmada yapılmış 3 adet piroliz analiz sonucunda Tmax en düşük 437 °C, en yüksek 441 °C olarak bulunmuştur (Çizelge 1). Genel olarak, Tmax değerlerine göre erken-orta olgun olduğu görünmektedir.

Bitüme bağlı olgunlaşma parametreleri

Bu çalışmada Tmax değerlerinin yanısıra Gaz kromatografisi (GC), Gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (GC-MS) analiz sonuçlarından elde edilen olgunlaşma parametreleri de değerlendirilmiştir.

Bir numunedeki GC analizlerinde gözlenen küçük moleküler ağırlıklı n-alkan miktarı olgunlaşma ile artar ve yüksek karbon sayılı n-alkanlar parçalanması sonucu oluşan düşük karbon sayılı n-alkanlar meydana gelir [34]. Bunun yanısıra tek karbon sayılı atomlarının çift karbon sayılı atomlarına oranını gösteren Karbon Tercih İndeksi (CPI) olgunlaşma derecesiyle değişir ve bu değer olgun örneklerde 1 civarındadır. İncelenen örneklerde CPI değerlerinin 1'e yakın değerde olması numunelerin olgun ve erken olgun düzeyde olduğunu göstermektedir (Çizelge 2).

GC-MS analizlerinde, olgunlaşma m/z 191 Triterpan ve m/z 217 Steran kütle kromatogramlarından elde edilen parametrelerden değerlendirilmiştir (Şekil 7,8). Beş halkalı terpanlarda olgunluk düzeyinin tespitinde en yaygın kullanılan parametre Tm/Ts oranıdır. 17 α -22, 29, 30 Trisnorhopan (Tm)/18 α -22, 29, 30 Trisnorhopan (Ts) oranı olgunlaşma ile azalır [18, 35]. Bunun nedeni, Ts' nin Tm' e göre daha duyarlı olmasıdır. Olgunlaşma ile Tm azalırken Ts göreceli olarak artar ve böylelikle Tm/Ts oranı azalır. Bu oran olgunlaşmanın yanı sıra litoloji ve organik madde tipi ile değişmektedir. Olgunlaşmada diğer parametre C₃₁ hopanların izomerizasyonu (22S/22S+22R) dur. Burada olgunlaşma derecesi arttıkça 22R duyarlılığını kaybeder ve 22S' e dönüşür [36]. 22S/22S+22R oranı organik maddenin geçirdiği kimyasal değişimlere neden olan reaksiyonların kinetik özellikleri ile kontrol edilmektedir. Bu nedenle olgunlaşma arttıkça bu oran artar ve oran 0.55-0.60 olan denge değerine ulaştığında, eşdeğer vitrinit yansımaları değeri %0.50 Ro kadardır [1]. Steranlarda olgunlaşma düzeyinin saptanması amacıyla yaygın olarak kullanılan parametre ise C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20S/20S+20R oranıdır. Sıcaklık arttıkça 20R Steranlar 20S Steranlara dönüşür ve 20S/20S+20R oranının değeri giderek büyür, dönüşüm bu oran 0.55 olunca durmaktadır. Dönüşümün tamamlanması vitrinit yansımaları değerinin yaklaşık %0.80 Ro olduğu evredir [1]. Steran olgunlaşma

parametresi olan 20S/20S+20R da kinetikçe kontrol edilir. Diğer bir parametre C_{29} $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha$ oranıdır. Olgunlaşmamış örneklerde daha çok $\alpha\alpha\alpha$ 20R steranlar bulunurken, olgunlaşma ile $\alpha\beta\beta$ steranlar artar. Bu nedenle olgunlaşma ile C_{29} $\alpha\beta\beta/\alpha\alpha\alpha$ oranı artar. Bu çalışmada yapılan GC-MS analizlerinden şu sonuçlar elde edilmiştir. C_{29} steran değerlerinin 0.5-0.7 arasında, C_{31} hopan değerlerinin de 0.55-0.7 arasında olduğu bu numunelerin petrol oluşumu açısından olgun oldukları sonucuna varılmıştır. Ayrıca T_m/T_s değeri de 1.79 dir. Değerler numunelerin orta olgun-olgun bir aşamada olduğunu işaret etmektedir. Olgunlaşma parametreleri topluca değerlendirildiğinde Karaboğaz formasyonundan alınan numunelerin çoğunluğunun orta olgun-olgun olduğu görülür.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada kapsamında elde edilen sonuçlar; 1-Karaboğaz formasyonunda toplam organik karbon (TOK) miktarı genel olarak %1'in üzerindedir. Elde edilen TOK değerlerine göre, Karaboğaz formasyonu iyi bir kaynak kaya potansiyeline sahiptir. 2-Karaboğaz formasyonundaki piroliz analizleri sonucunda çalışma alanının genelinde TİP II bir organik maddenin yaygın olduğu; HI değerlerinin yüksek olduğu ve Karaboğaz formasyonu türüm potansiyeline göre "orta-iyi kaynak kaya" sınıfına girdiği belirlenmiştir. 3-GC analizleri sonucunda elde edilen n-alkanların dağılımı, kerojenin denizel organik maddeden oluştuğunu ve Pr/Ph ile Pr/n- C_{17} oranlarının anoksik (indirgeyici) bir ortama ettiğini göstermiştir. 4-Karaboğaz formasyonundaki bitümlerin GC-MS analizinde, m/z 217 fragman iyonlarından elde edilen verilerde C_{27} steranın baskın olması, organik maddenin denizel kökenli ve TİP II olduğunu göstermektedir. 5- T_{max} değerlerine bakıldığında, Karaboğaz formasyonunun petrol türüm penceresinde olduğu ortaya çıkmıştır. Çalışma alanının genelinde, örneklerin orta olgun-olgun sınıfına girdikleri saptanmıştır. 6-Bitümlere bağlı olarak elde edilen olgunlaşma parametrelerinde CPI değerleri 1.00 dolayında; C_{29} steran değerleri 0.50-0.70 aralığında; C_{31} hopan değerleri 0.55-0.70 aralığında; T_m/T_s değerleri ise 1.79 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar da Karaboğaz formasyonunun orta olgun-olgun olduğunu desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- [1] B.Tissot. and D. Welte, "Petroleum formation and occurrence" , second edition, Springer-Verlag, 699 p, 1984.
- [2] A.B. Ronov, "Organic carbon in sedimentary rocks" (in relation to presence of petroleum), No.5, p.510-536, 1958.
- [3] H.M. Jr. Gehman, "Org. mat.in limestones", *Geo. Cos. Acta*, Vol. 26, p.885-897, 1962.
- [4] D.H. Welte, "Relation bet. pet.and source rock", *AAPG*, Vol. 49, p. 2246-2267, 1965.
- [5] J.M. Hunt, "The origin of petroleum in carbonate rocks", in G.V. chilingar, H.J.Bissel and R.W. Farbridges eds, *Carbonate Rocks*, N.York. Elsevier, p.225-251, 1967.
- [6] E.J. Ebukanson, and R.R.F. Kinghron., "Oil and gas accumulations and their possible source rock in southern England", *J.of Pet.Geology*, Vol.9 No.4, p.413-428, 1986.
- [7] C. Soylu, H. İztan, B. Harput, İ.H. İlleez, T. Tekin, "Adıyaman bölgesinde bulunan Kretase yaşlı birimlerin petrol türüm pot." TPAO Rap No . 3375, 180 s., 1993.
- [8] C.G.J. Demaison and Moore, G.T., "Anoxic environments and oil source bed genesis" , *AAPG Bull.*, C.64, No. 8, p.1179-1203, 1980.
- [9] G.R.Heath, T.C. Moore and J.P. Dauphin, "Org.Car.in deep-sea sed."in R.N.Andersen (Ed.), *The fate of fossil fuel CO₂ in the oceans* : plenuem press, N.York, 1977.
- [10] C Soylu, "Petrol aramacılığında org. jeokimya" TPAO Arm.R. No.3345, p.106, 1988.
- [11] B. P. Tissot, B. Durand, J. Espitalie and A. Combaz, "Influence of the nature and diagenesis of organic matter in formation of pet.", *AAPG Bull.*, Vol.58, p.499-506,1974.
- [12] J. Espitalie, J.L. La Porte, M. Madec, F. Marquis, P. Leplat, J. Paulet and A., Boutefeu, "Methode rapide de caracterisation des roches meres de leur potential

- petrolier et de leur degre d'evolution". *rev.inst.fran.pet.*, Vol.32, p.23-42, 1977.
- [13] F.F. Langford and M.M. Blanc-Valleron, "Interpreting Rock Ev. Pyr. data sing graphs of pyrolizable hydrocarbons u.s. total org". *Car. AAPG Bul*, Vol.74, p.799-804, 1990.
- [14] J.M. Hunt, "Petroleum geoch. and geo." W.H.Freeman co.,sanfransisco, 617 p.,1979.
- [15] P. Albrecht, M. Vanderbroucke and M. Mandengue, "Geochemical studies on the org. Mat. from the Douala Basin (Cameroon) part 1" : Evolution of the extractable organic matter and the formation of pet. *Geochim. Cos. Acta.*, Vol.40, p.791-799, 1976.
- [16] E.E. Bray and E.D. Evans, "Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds". *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol.22, p.2-15, 1961.
- [17] B. Tissot, R. Pelet, J. Rouccache and A. Combaz, "*Utilisation des alcanes comme fossiles geochimiques des environnements geologiques*". In. *Advances in organic geochemistry 1975*. Combos, R and Goni, J. (eds), Madrid, 1977.
- [18] J. G. Palacas, D.E. Anders and J.D. King, "South Florida basin-a prime example of carbonate source rocks of petroleum" : in petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks : *AAPG Studies in geology*, Vol. 18, p.71-96, 1984.
- [19] H. Goosens, J. W. De Leeuw, P. A. Schenk and S. C. Brassel, "Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sed.and crude oils" *Nat.*, Vol. 312, p. 440-442, 1984.
- [20] G.T. Powell and D.M.Mckirday., "Relationship between ratio of pr. to phytane, crude oil composition and geo.env.", in Australia: *Nat.phy. science*, Vol. 243, p.37-39, 1973.
- [21] J.M. Moldowan, W.K. Seifert and E.J.Gallegos, "Relationship between pet. Comp. and depositional env. of pet. source rocks" *AAPG Bul.*, Vol.69 p.1255-1268, 1985.
- [22] D. E. Anders and W. E. Robinson, "Cycloalkane constituents of bitumens from Green River Shale" *Geochim. Cosmochim. Acta*, Vol. 35, p.661-678, 1971.
- [23] F.R. Aquino Neto, A. Restle, J.Connan, P. Albrecht and G. Ourrisson, "Novel tricyclic terpanes (C₁₉-C₂₀) in sed. and pet.", *Tetrahedron Letters*, Vol. 23, p.2027-2030,1982.

- [24] F.R. Aquino Neto, J.M. Trendel, A. Restle, J. Connan and P. Albrecht, "Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum": in M. Bjoroy, P. Albrecht, C. Cornford, K. de Groot, G. Eglinton et. al, *Advances in organic geochemistry*, 1981, Wiley, p.659-667, 1983.
- [25] J.M. Moldowan, W.K. Seifert and E.J. Gallegos, "Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum", *Geo.Cos. Acta*, Vol. 47, p.1531-1534, 1983.
- [26] J. Rullkötter and R.P. Philp, "Extended hopanes up to C₄₀ in thornston bitumen", *Nature*, Vol. 292, p. 616-618, 1981.
- [27] A.S. Mackenzie, "Applications of biomarkers in petroleum geochemistry", *Advances in organic geochemistry*, Vol.1 Ed J. Brooks, D. Welte Academic Press, p.115-215, 1984.
- [28] A.S. Mackenzie, S.C. Barendse, G. Eglinton, J.R. Maxwell, "Chemical fossils: The Geological fate of steroids" *science* 1982, Vol. 217, p.491-505, 1982.
- [29] Y.W. Huang, W.G. Meinschein, "Sterols as ecological indicators", *Geochimica et cosmochimica Acta*, 1979, Vol. 43, p.739-745, 1979.
- [30] W.K. Seifert, M.J. Moldowan, "Paleoreconstruction by biological markers" *Geochimica et cosmochimica Acta*, Vol. 45, p. 783-794, 1981.
- [31] Y.W. Huang, W.G. Meinschein, "Sterols as source indicators of organic materials in sediments", *Geochimica et cosmochimica Acta*, 1976, Vol. 40, p.323-330, 1976.
- [32] J. Espitalie, J.G. Deroo and F. Marquis., "La pyrolyse Rock-Eval et ses applications" *Rev.de l'Institut Francais du pet.*, Vol.40, p.563-579, 755-784, Vol.41, p.73-89, 1985-1986.
- [33] W.G. Dow, "Kerogen studies and geo. interpretations", *J.Pet Exp.*, Vol.7, p. 79-99, 1977.
- [34] G.T. Philippi, "On the depth, time and mechanism of petroleum generation", *geochim.cosmochim.acta*, Vol.29, p.1021-1049, 1965.
- [35] W.K. Seifert and J.M. Moldowan, "Application of sterans, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and souece of crude oils", *Geochim. Cosmochim Acta*, Vol. 42, p.77-95, 1978.

[36] A.S. Mackenzie, R.L. Patience, J.R. Maxwell, M. Vanderbroucke and B. Durand, "Molecular parametres of maturation in the Toarcian shales, Paris Basin, France-1. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes and triterpanes" *Geochim. Cosmochim Acta*, Vol. 44, p.1709-1721, 1980.