

AĞSAKLAR YÖRESİNDEKİ (GÖYNÜK/BOLU) BİTÜMLÜ KAYAÇLARIN ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMESİ

D. B. KORALAY ve A. SARI

*Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06100, Tandoğan, ANKARA

ÖZET: Göynük (Bolu) Havzasında Paleozoyik ile Tersiyer zaman aralığında oluşan sedimanter kayaçlar yer alır. Ağsaklar yöresinde yüzeyleyen Kabalar formasyonu marn, bitümlü şeyl ve silttaşı olmak üzere üç üyeye ayrılır. Kabalar formasyonu Paleosen zaman sürecinde depolanmıştır. Bitümlü şeyllerin organik madde miktarı 3.88-11.18 wt % arasında olup, çok iyi petrol kaynak kaya potansiyeline sahiptirler. HI, S₂ / S₃, HI-T_{max} ve HI-OI parametreleri ile organik petrografik inceleme sonuçları Kabalar formasyonuna ait bitümlü şeyllerin Tip-I ve Tip-II türlerinde kerojen içerdiğini gösterir. Bitümlü şeyller T_{max}, PI ve spor renk indeksi değerlerine göre organik jeokimyasal açıdan olgunlaşmamış ya da henüz erken olgunlaşma safhasındadırlar.

Anahtar Kelimeler: Organik jeokimya, organik madde, kerojen, kömür, bitümlü şeyl, Himmetoğlu havzası, Türkiye

Organic Geochemical Investigation of Bituminous Rocks in the Agsaklar (Göynük/Bolu) District

Abstract: Göynük (Bolu) basin comprises sedimentary units occurred during the Paleozoic-Tertiary period. Kabalar formation located in the region of Agsaklar is subdivided into three member which have composed of marl, bituminous shales and siltstone. The formation was deposited during the Paleocene. The amounts of organic matter of bituminous shales in the Kabalar formation vary between 3.88 and 11.18 %, suggesting that it has an excellent potential source property. Based on HI, S₂/S₃, HI-T_{max}, HI-OI parameters and organic petrographic analysis, the kerogen types of bituminous rocks of Kabalar formation are Type-I and Type-II species. Bituminous shales are not mature or early mature stage according to T_{max}, PI and spore colour index values.

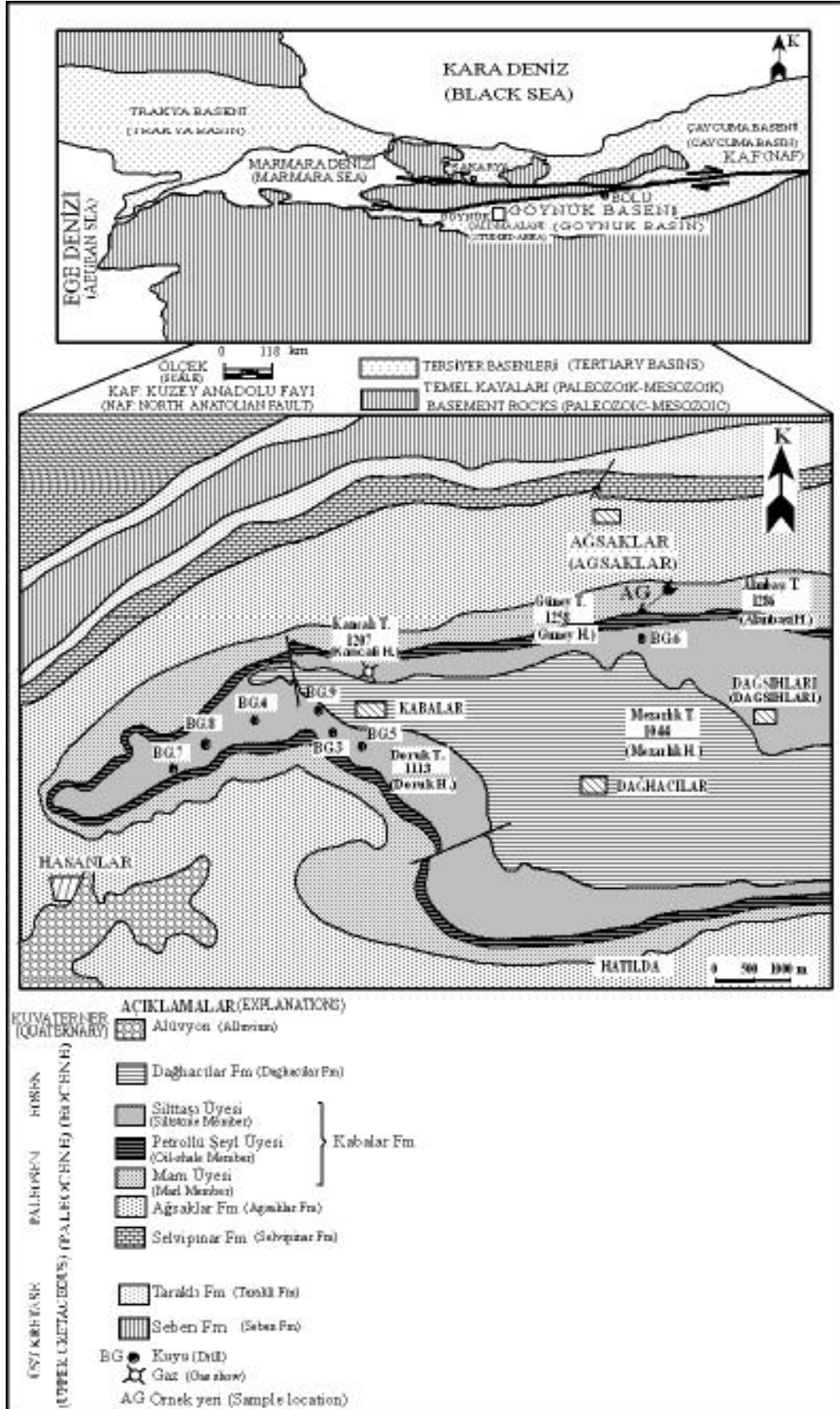
Key words: Organic Geochemistry, organic matter, kerogen, coal, bituminous shale, Himmetoğlu basin, Turkey

GİRİŞ

Çalışma alanı Göynük (Bolu) ilçesi sınırları içerisinde yer almaktadır (Şekil 1). Göynük yöresindeki bitümlü kayaçları kireçtaşı, şeyl ve marnlar oluşturur. Kabalar civarında bitümlü kayaçları kireçtaşları oluştururken, Ağsaklar civarında genellikle bitümlü şeyller oluşturur. Bu kayaçlardaki organik karbon değerleri oldukça yüksektir. Kömürlerle birlikte gözlenen bitümlü şeyller büyük göl havzası, kıtasal platform ve şelfler üzerindeki sığ okyanus ortamları, küçük göl, bataklık ve lagün ortamlarında depolanırlar (Lee, 1991). Gölsel petrollü şeyller tatlı, hafif tuzlu veya tuzlu göl sularında yaşayan alglerden kaynaklanan lipidce zengin organik maddeleri kapsarken, denizel bitümlü şeyller denizel algler, acritarch' lar

(kökenleri tartışmalı olan tek hücreli organizmalar) ve denizel dinoflagellatlar (kamçılı tek hücreli organizmalar)' dan türeyen, lipidce zengin organik maddelerden meydana gelmiştir.

Son yirmi yılda petrol insanlık için en büyük enerji kaynağı olmuştur. Petrolü kömür, doğal gaz, hidroelektrik ve nükleer enerji takip eder. Maalesef hidrokarbonlar sonlu enerji kaynaklarıdır. Azalan hidrokarbon kaynaklarına karşı petrollü şeyller alternatif kaynak olarak düşünülmektedir. Jeolojik devirler boyunca petrollü şeyller farklı çökme ortamlarında depolanmışlardır. Sadece ABD' de petrollü şeyl kaynakları yaklaşık 2 milyar Bbl' nin üzerindedir (1 varil, 159 litre veya 42 US galonu) (Sethi and Schieber, 1998).



Şekil 1. Çalışma alanı yer bulduru ve jeoloji haritası (Şener ve Şengüler, 1998' den değiştirilerek).

SİSTEM (SYSTEM)	SERİ (SERIES)	GRUP (GROUP)	FORMASYON (FORMATION)	ÜYE (MEMBER)	KALINLIK THICKNESS (m)	LİTOLOJİ (LITHOLOGY)	AÇIKLAMALAR (EXPLANATIONS)						
KRETASE (CRETACEOUS)	SENNİYEN (SENONIAN)	PALEOSEN (PALEOGENE)	KIZILÇAY	AĞSAKLAR	Marmar (Marl)	95	Marmar-Çamurtaşı (Marl-mudstone)						
						Petrolü şeyl (Oil-shale)	134	Siyah renkli petrolü şeyl (Black coloured oil-shale)					
						Silttaşı (Siltstone)	90	Silttaşı, şeyl, kireçtaşı (Siltstone, shale, limestone)					
						300	Çamurtaşı (Mudstone)						
						50	Alüvyon (Alluvium)						
						SEBEN	TARAKLI	SELDİRSAR	AĞSAKLAR	KABALAR	300	Kumtaşı, kilitaşı, çamurtaşı (Sandstone, siltstone, mudstone)	
												175	Orta-ince tabakalı kumtaşı (Medium-thick bedded sandstone)
												300	Marmar ve ince taneli kumtaşı (marl and fine grained sandstone)
						SELDİRSAR	SELDİRSAR	SELDİRSAR	SELDİRSAR	SELDİRSAR	100	Resifal kireçtaşı (Reef limestone)	
												175	Orta-ince tabakalı kumtaşı (Medium-thick bedded sandstone)
							Ölçeksiz (Not to scale)						

Şekil 2. Çalışma alanına ait geliştirilmiş stratigrafik kesit (Şener ve Şengüler, 1998).

Dünyanın petrolü şeyl kaynaklarının yaklaşık 5.1 trilyon varil petrole eşdeğer olduğu açıklanmıştır. En büyük petrolü şeyl potansiyeli ABD' de Kolorado, Utah ve Wyoming eyaletlerinde bulunur. Bu sedimentler Green River formasyonu olarak bilinir ve iki büyük Eosen gölünde çökelmişlerdir. Günümüzde petrolü şeyllerden ticari olarak ton başına 25-65 galonluk bir verim elde edilebilmektedir. Öte yandan özellikle karbonatlı şeyller içerisinde konsantre olan bazı iz elementlerin (U, V, Mo, vs) zenginleştirilmesiyle de madencilik sektörüne katkı sağlanabilmektedir (Sethi and Schieber, 1998).

Yurdumuzda bitümlü şeyller üzerindeki çalışmalar henüz son derece sınırlıdır. Çalışma alanı ve yakın civarında kömür ve bitümlü şeyllerle ilişkili çalışmalar: Saner, 1978; Şeker ve Kesgin, 1991; Sarı and Sonel, 1995; Şener ve Şengüler, 1998; Sarı and Aliyev, 2005; Büyüktutku et al., 2005; Aliyev et al., 2006 ve Sarı et al., 2006 gibi yazarlar tarafından yapılmıştır.

Bu çalışmanın en önemli amacı organik maddece zengin Kabalar formasyonunun litolojisini, içerdiği bitümlü kayaçların kaynak kaya özelliklerini ve kaynak kaya fasiyes tiplerini inceleyerek yeni arama havzalarında potansiyel kaynak kayalara ilişkin bu özelliklerden yararlanabilmektir.

STRATİGRAFİ

İnceleme alanının tabanında Kretase yaşlı Seben formasyonu yer almaktadır (Şekil 2). Birim esas olarak marn ve ince taneli kumtaşlarından oluşur. Bunun üzerine tedrici geçişli olarak orta-ince tabakalı kumtaşlarıyla temsil edilen Kretase yaşlı Taraklı formasyonu gelir. Taraklı formasyonu ise, sığ denizel karakterli, resifal kireçtaşlarından oluşan Paleosen yaşlı Selvipınar formasyonu tarafından örtülmektedir. Selvipınar formasyonu ile üzerine gelen çamurtaşı, marn, bitümlü şeyl, silttaşı ve kumtaşlarından oluşan Paleosen-Eosen yaşlı Kızılçay Grubu birbirleriyle uyumludur. Genellikle kırmızı renkli detritik sedimanlardan oluşan Kızılçay Grubu ise kendi içerisinde Ağsaklar, Kabalar ve Dağhacılar formasyonlarına ayırtlanabilmektedir.

Kumtaşı, silttaşı, çamurtaşı birimlerinden oluşan ve oldukça kalın bir istif özelliği sunan Ağsaklar formasyonu üzerinde uyumlu olarak yer alan Paleosen yaşlı Kabalar formasyonu marn, bitümlü şeyl ve silttaşı üyelerine ayrılmıştır (Şener ve Şengüler, 1998). Marn üyesi marn ve çamurtaşlarından oluşur. Bu çalışmanın konusunu oluşturan bitümlü şeyl üyesinin kalınlığı yaklaşık olarak 130 m civarında olup, organik maddece zengin olması nedeniyle koyu gri-siyah renklidir. Silttaşı üyesi ise silttaşı, şeyl ve kireçtaşlarından oluşur. Kızılçay grubunun en üst kesiminde yer alan Dağhacılar formasyonu ise genellikle Eosen yaşlı çamurtaşlarından oluşur. Çalışma alanında gözlenen en genç birimler daha yaşlı formasyonları açısız bir uyumsuzlukla örten Kuvaterner yaşlı sedimentlerdir.

MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada Ağsaklar (Bolu) yöresinden alınan bitümlü şeyl örnekleri çeşitli organik jeokimyasal ve organik petrografik yöntemlerle analiz edilmiştir. Toplam organik karbon miktarı (TOC %) WR-12 tipi karbon analiz cihazı ile belirlenmiştir. TOC analizlerinin ardından piroliz cihazı (Oil Show Analyser) kullanılarak S1, S2, S3, Tmax, Oksijen (Ol), Hidrojen (HI) ve Üretim indeksi (PI) değerleri tespit edilmiştir.

Bitüm yüzde miktarları soksolet cihazı ile analiz edilmiştir. Ortoplan MPV-2 alttan aydınlatmalı mikroskop çalışmaları ile organik petrografik incelemeler sonucunda organik madde türleri, bağıl bollukları ve olgunlaşma parametreleri (SCI) elde edilmiştir.

TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Organik Jeokimyasal İncelemeler

Paleosen yaşlı Kabalar formasyonuna ait bitümlü şeyl örnekleri üzerinde uygulanan organik jeokimyasal analiz sonuçları Tablo 1 ve 2'de sunulmuş olup, elde edilen analiz değerleri Peters (1986) ve Peters and Cassa (1994)'e göre yorumlanmıştır.

Tablo 1. Kabalar formasyonu bitümlü şeyllerin toplam organik karbon içeriği.

Örnek No	Litoloji	TOC (% wt)	Ortalama (% wt)
AG-1	şeyl	5.51	6.73
AG-2	şeyl	6.11	
AG-3	şeyl	10.48	
AG-4	şeyl	10.79	
AG-5	şeyl	3.88	
AG-6	şeyl	8.80	
AG-7	şeyl	5.54	
AG-8	şeyl	0.05	
AG-9	şeyl	4.96	
AG-10	şeyl	11.18	

Tablo 2. Kabalar formasyonu bitümlü şeylleri üzerinde uygulanan organik jeokimyasal analizlerin sonuçları.

Örnek No	S ₁ (ppm)	S ₂ (ppm)	S ₃ (ppm)	Tmax (°C)	HI	OI	S ₂ /S ₃	PI	S ₁ /TOC	PY
AG-1	0.59	42.07	4.75	436	763	86	9.0	0.01	0.10	43
AG-2	0.50	53.35	1.07	441	873	17	50	0.01	0.08	54
AG-3	1.29	88.02	7.65	442	839	73	11	0.01	0.12	89
AG-4	0.94	91.08	6.41	440	844	59	14	0.01	0.08	92
AG-5	1.19	29.21	1.43	433	752	36	20	0.04	0.30	30
AG-6	1.40	66.13	13.07	432	751	148	5.0	0.02	0.15	68
AG-7	1.45	44.76	5.01	430	807	90	9.0	0.03	0.26	46
AG-8	0.02	0.00	0.26	-	0	520	-	1.00	0.40	0.02
AG-9	2.07	40.17	1.84	442	809	37	22	0.05	0.41	42
AG-10	1.40	86.89	2.75	433	777	24	31	0.02	0.12	88

S₁, S₂: ppm; HI = mg HC/g C_{org}; PI = S₁/(S₁ + S₂); PY = S₁ + S₂

Organik Madde Miktarı ve Kaynak Kaya Potansiyeli

Mevcut incelemelerde toplam organik karbon içeriklerinin (TOC, wt %) genellikle ilgili örnekler içerisindeki toplam organik madde miktarlarına karşılık geldiği ifade edilmektedir (Hunt, 1995).

Kabalar formasyonuna ait AG-8 nolu örnekte belirlenen organik madde miktarı diğer örnekler göre oldukça düşük (0.05 wt %) olup, muhtemelen bir analiz hatası olduğu tahmin edilmektedir. Toplam organik karbon değerlerinin çok düşük olduğu durumlarda HI ve S₂ değerlerinin de çok düşük çıkması gerekmektedir. S₂'nin 0.2'den küçük olması durumlarında da Tmax ve PI değerlerinin de

güvenilirliği tartışılır duruma düşmektedir. Bu nedenle AG-8 nolu örnek değerlendirmelerin dışında bırakılmıştır. Diğer örnekler için organik madde miktarları 3.88-11.18 wt % arasında değişmekte olup ortalama 7.47 wt % oranındadır. Organik madde miktarına göre, AG-8 nolu örnek dışında diğer örnekler için sonuçlar, incelenen bitümlü kayaçların çok iyi-mükemmel kaynak potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir (Tablo 1). Ancak, tek başına organik karbon miktarı potansiyel petrol kaynak kayalarını belirlemek için yeterli olmayabilir. Örneğin "gaz oluşturmaya yatkın" karasal organik maddeler ya da daha önceki sedimanter döngülerle yeniden işlenen ve depolanan organik maddeler eski denizel sedimentlerde yanıtıcı olarak yüksek seviyede

organik karbon birikimi meydana getirirler. Dolayısıyla yüksek organik karbon içeriği her zaman zorunlu olarak potansiyel petrol kaynak kayalarına işaret etmeyebilirler.

S₁ hidrokarbonları tüm kaya ölçeğinde serbest halde bulunan ve ısıyla ayrışabilen hidrokarbonları gösterir. Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaçların S₁ hidrokarbon pik değeri 0.50-2.07 mg HC/g kaya arasındadır. Bu değerlerden Paleosen yaşlı Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaçların kaynak potansiyelinin zayıf-çok iyi olduğu anlaşılmaktadır (Peters, 1986; Peters and Cassa 1994).

S₂ hidrokarbonları (mg HC/g kaya) kaynak kaya örneğinin sahip olduğu güncel potansiyeli göstermektedir (Clementz et al., 1979). S₂ hidrokarbonları kayaçta kalan kerojenin ve S₁ pikinde açığa çıkamayan yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonların parçalanması ile oluşan hidrokarbonlardır. Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaçların S₂ hidrokarbon pik değeri 29.21-88.02 mg HC/g kaya arasındadır. Buna göre, bitümlü kayaçların kaynak potansiyeli mükemmeldir (Tablo 2) (Peters, 1986; Peters and Cassa 1994).

Organik Madde Tipi

Bir havzada üretilebilecek hidrokarbonların petrol ve/veya gaz olması mevcut organik maddenin tipiyle ve onların kimyasal bileşimleriyle alakalıdır. Karasal kökenli yüksek bitkilere ait organik maddeler (Tip-III kerojen) gaz ve kondanseyt petrol üretirler. Spor, polen, ot, yosun ve yaprak kütikül'i gibi organik maddeler (Tip-II kerojen) 'de genellikle petrol ve bir miktar da gaz üretirler. Algal ve plankton türü organik maddeler (Tip-I kerojen) ise petrol üretirler (Sarı and Aliyev, 2005).

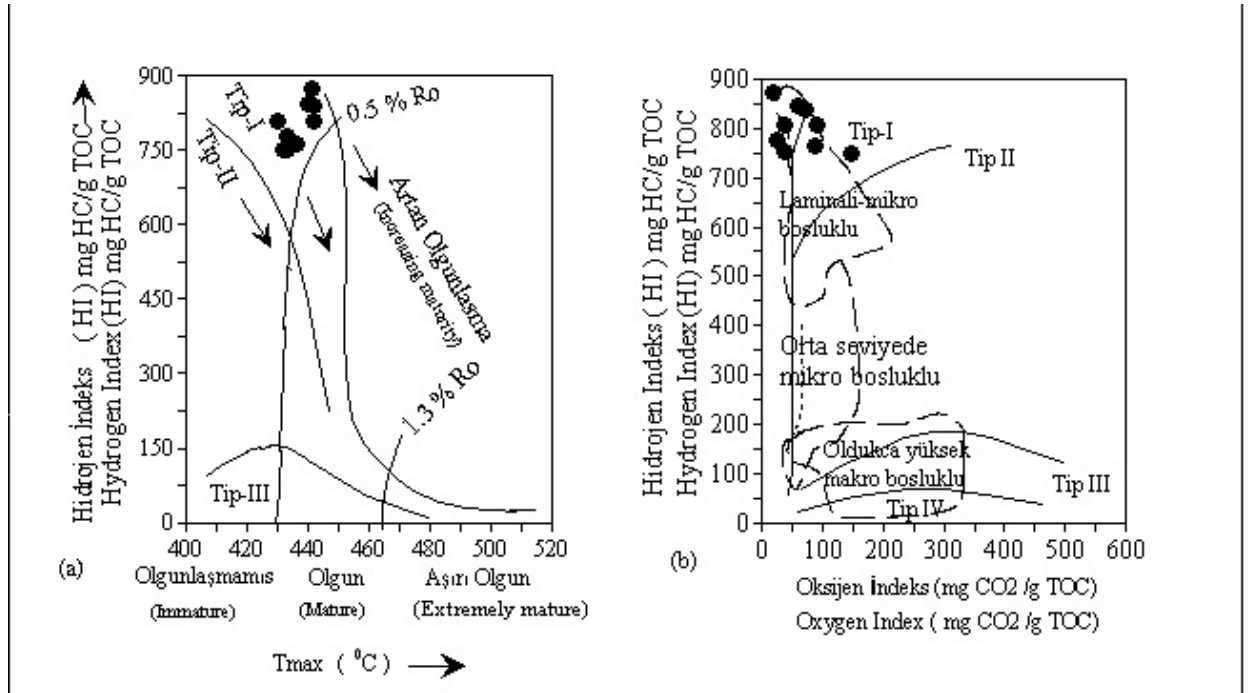
Paleosen Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaçların HI değerleri 763-873 (mg HC/g TOC) arasında değişmektedir (Tablo 2). HI değerlerine göre bitümlü kayaçların organik madde tipleri petrol (Tip-I) üretebilen kerojenlerdir (Peters, 1986; Jones, 1984; Bordenave, 1993 ve Peters and Cassa, 1994). Ayrıca aynı kayaçların kerojen tipleri HI-T_{max} ve HI-OI diyagramlarına göre de Tip-I türünü karakterize etmektedir (Şekil 3 a,b). Öte yandan Kabalar formasyonuna ait bitümlü

kayaçların organik madde türlerini belirleyebilmek amacıyla bazı bitümlü kayaç örnekleri üzerinde organo-petrografik incelemeler yapılmıştır. Bu incelemelerde söz konusu örneklerin %100 amorf/algal organik maddelerden oluştuğu belirlenmiştir (Tablo 3). S₂/S₃ oranı (hidrokarbon tip indeksi) Peters (1986) ve Clementz et al., (1979) tarafından kerojen ve üretilen hidrokarbonların tipinin belirlenmesinde kullanılmıştır. S₂/S₃ oranı, HI'in OI'ya oranına benzer şekilde hidrojenin oksijene oranının göstergesidir. Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun safhasında bu oran 8'den büyüktür ve kerojenin petrol üretme yeteneğinin olduğuna işaret eder, bu oran 4-8 arasında ise kerojenin gaz (ıslak gaz) ve kondanseyt şeklinde, 4'den küçük ise katajenezin ileri aşamasında olduğunu ve yalnızca kuru gaz üretebileceğini ifade eder. Kabalar formasyonunun bitümlü şeyl üyesine ait Hidrokarbon tip indeks değerleri 5.0 ile 50 arasında değişmekte olup, bu değerler birimin henüz olgun olmadığını ve kerojen tipinin de petrol ve petrol/gaz potansiyeli olan Tip-I ve Tip-II olduğunu gösterir (Tablo 2).

Aynı formasyonunun kerojen tiplerinin belirlenebilmesi için HI, S₂/S₃, HI-T_{max} ve HI-OI parametrelerinin yanısıra organik petrografik incelemeler de kullanılmıştır. Elde edilen verilere göre birimin kerojen tipi çoğunlukla Tip-I kerojen şeklinde olup yalnızca S₂/S₃ oranına göre yapılan değerlendirme sonuçları Tip-I ve Tip-II kerojenlerini işaret etmektedir. Bilimsel çalışmalarda tek bir veri ile yetinmenin hatalı olacağı ve doğru sonucun çoğunluğun işaret ettiği veriler olduğu kabulünden yola çıkarak birimin kerojen tipinin Tip-I olduğu söylenebilir.

Tablo 3. Kabalar formasyonu bitümlü kayaçlarının organo- petrografik incelemeleri.

Örnek No	%Alg/Amarf	SCI
AG-1	100	2.0-3.0
AG-2	100	2.0-2.5
AG-3	100	2.5-3.0
AG-4	100	2.0-2.5
AG-5	100	2.5-3.0
AG-6	100	2.0-2.5
AG-7	100	2.0-3.0



Şekil 3. Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaçların (a) HI-T_{max} (Espitalie et al., 1977) ve (b) HI-OI (Peters, 1986) diyagramlarına göre kerojen tipleri.

Isısal Olgunlaşma

Kabalar formasyonu bitümlü kayaçlarına ait örnekler üzerinde T_{max}, PI ve spor renk indeksi çalışmaları yapılmıştır.

Üretim indeksi (PI < 0,1) ve T_{max} (< 435 °C)'in düşük değerleri olgun olmayan organik maddeye, PI (> 0,4) ve T_{max} (> 465 °C)'in yüksek değerleri ise aşırı olgunlaşmaya (kuru gaz zone) işaret ederler (Peters, 1986; Espitalie et al., 1977; Peters and Cassa, 1994).

T_{max}, S₂ hidrokarbonlarının maksimum gelişme hızının sıcaklığıdır. S₂ hidrokarbon değerlerinin 0.2 mg HC/g kaya'dan az olduğu durumlarda piroliz verileri güvenilir değildir. Böyle durumlarda T_{max} değerleri ve PI değerleri geçerli olmaz (Hunt, 1995; Jarvie and Tobey, 1999).

Paleosen Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaçların T_{max} değerleri 430-442 °C'dir. T_{max} değerlerine göre formasyona ait bitümlü şeyller çoğunlukla olgunlaşmamış olup, yalnızca üç adet örnek erken olgun sınırındadır (Tablo 2) (Espitalie et al., 1984; Peters and Cassa, 1994). Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaç örneklerinin spor renk indeksi (SCI) değerleri ise

2.0-3.0 arasında değişmektedir. Spor-renk indeksi değerlerine göre bitümlü kayaçlar olgunlaşmamıştır (Tablo 3).

Üretim indeksi (production index) (PI) gömülmeye dayalı ısısal evrim sırasında, olgunlaşma öncesindeki toplam hidrokarbon potansiyelinin (S₁+S₂), ne kadarının henüz kayaçtan atılmamış serbest hidrokarbonlara (S₁) dönüşmüş olabileceğinin göstergesidir (Bordenave, 1993). Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaçların PI değerleri 0.01- 0.05 arasında değişir. PI değerlerine göre bitümlü kayaç örnekleri olgunlaşmamıştır.

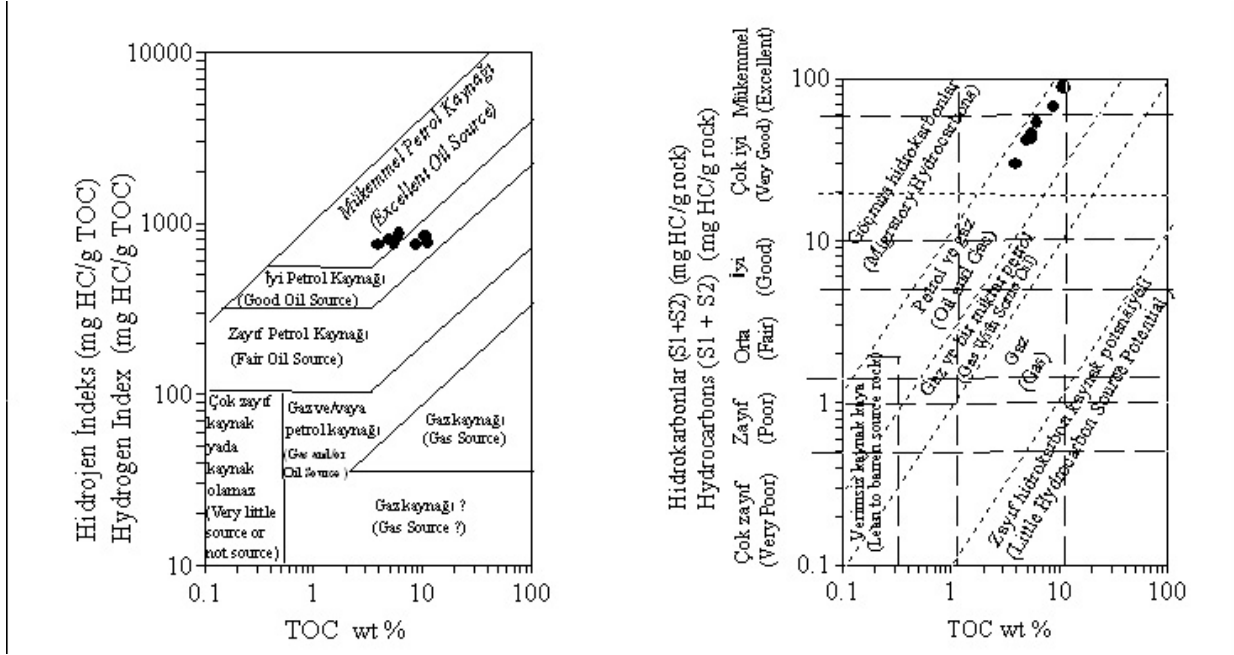
Hidrokarbon Üretim Kapasitesi

Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaç örneklerinin hidrokarbon üretim kapasiteleri HI-TOC, HC-TOC, S₁-TOC diyagramları ve jenetik potansiyel (S₁+S₂) değerleri ile incelenmiştir.

Aynı birimin HI-TOC diyagramına göre organik madde tiplerinin çoğunlukla iyi ve mükemmel derecede petrol kaynağı oldukları görülmektedir (Şekil 4). Ayrıca HC-TOC diyagramına göre de söz konusu birim çok iyi ve

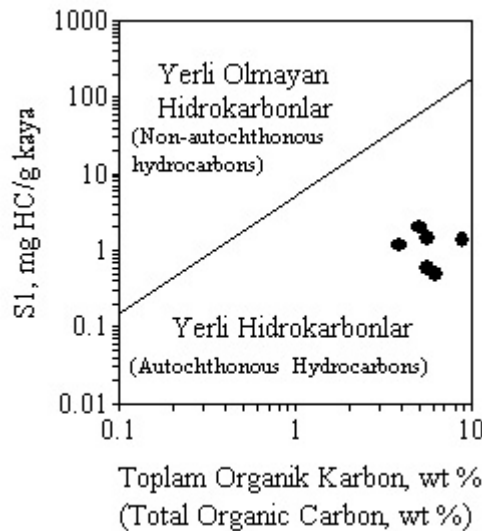
mükemmel derecede petrol ve gaz kaynak potansiyeline sahiptir (Şekil 5). Öte yandan, S₁-TOC diyagramına göre aynı birime ait örneklerin ürettikleri hidrokarbonlar yerli olup, herhangi bir organik kirlenme söz konusu değildir (Şekil 6). S₁/TOC değerlerinin çoğunlukla 0.1'den büyük olması mevcut olgunlaşma değerlerinde Kabalar formasyonuna

ait bitümlü kayaçların dışarıya hidrokarbon atmaya başladıklarına işaret eder. Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaç örneklerinin jenetik potansiyel (S₁ + S₂) değeri 30-92 mg HC/g kaya'dır. S₁+S₂ değerleri Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaç örneklerinin mükemmel hidrokarbon potansiyeline sahip olduğunu gösterir.

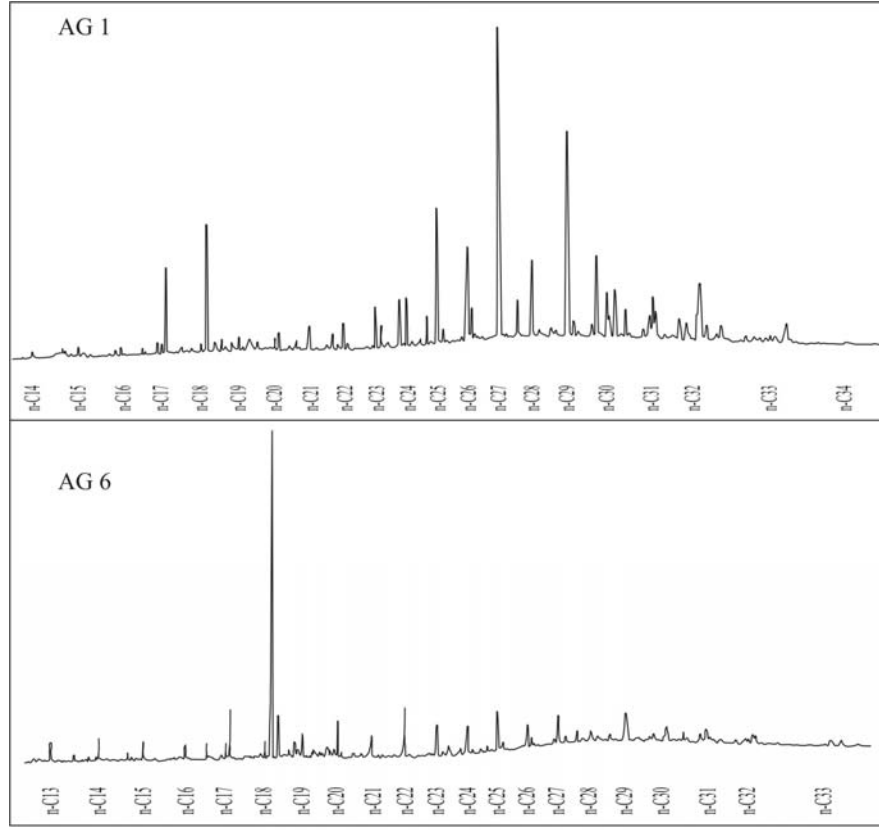


Şekil 4. Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaç örneklerinin HI-TOC diyagramına göre organik madde tipleri (Jackson et al., 1985).

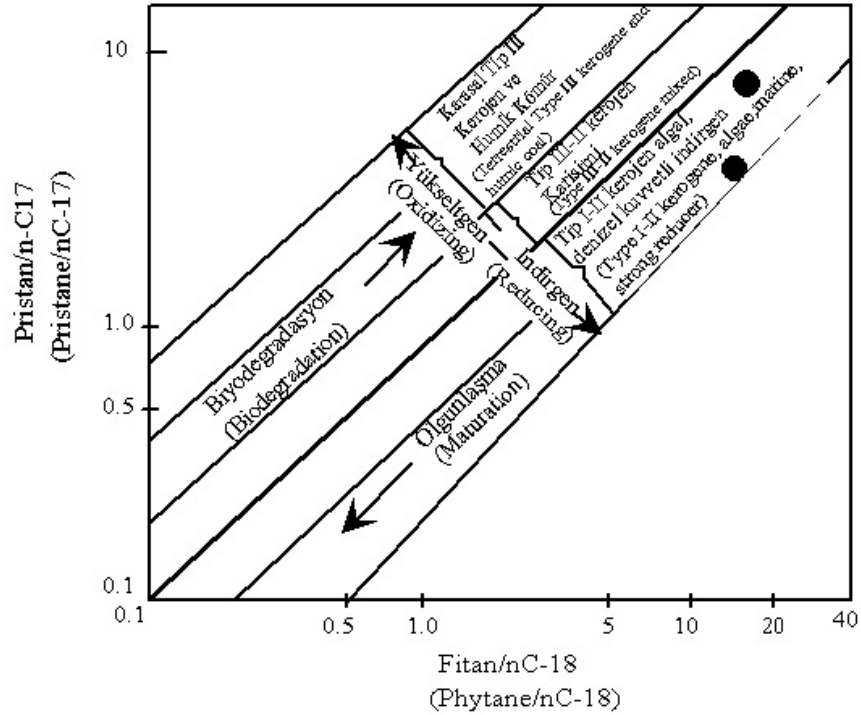
Şekil 5. Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaç örneklerinin HC-TOC diyagramına göre petrol ve gaz kaynak potansiyeli (Wehner, 1989).



Şekil 6. S₁-TOC diyagramına göre Kabalar formasyonuna ait bitümlü kayaç örneklerinin ürettikleri hidrokarbonlar (Wehner, 1989).



Şekil 7. AG-1 ve AG-6 nolu numunelerin gaz kromatogram sonuçları.



Şekil 8. Kabalar formasyonuna ait 2 örneğin gaz kromatogramında elde edilen Pr/nC₁₇ ve Ph/nC₁₈ değerleri (Hunt, 1995).

Gaz Kromatografik İncelemeler

Kabalar formasyonunun bitümlü kayaç örneklerinden altısına ait özüt değerleri elde edilmiştir. Özütleme analizi, kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbonları (bitüm) almak amacıyla kullanılır. Öğütülerek toz haline getirilen örnekler tartılarak, özel ekstraksiyon krezelerine konur ve krezeler soksolet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilir. Diklorometan çözücüsü yardımıyla belirli bir ekstraksiyon zamanı süresince örnek içerisindeki bitümler çözücü içerisinde toplanır. Daha sonra çözücü azot gazı ile uçurularak, kayaçtan özütlenen bitüm elde edilir (Bizim, 1993). Bu değerler 500 ile 1440 ppm arasında değişmektedir (Tablo 4). AG-1 ve AG-6 nolu örnekler için gaz kromatografisi analiz sonuçları Şekil 7'de verilmiştir.

Gaz kromatografilerinde hakim pikler, n-alkanlardır. İzoprenoidlerden pristan (Pr), n-C₁₇ ile fitan (Ph) da n-C₁₈ ile çift pikler gibidir. Gaz kromatogramları organik madde tipi, kaynak kaya litolojisi, organik madde tipi ve çökeltme ortamları hakkında bilgi edinmek için kullanılır. Gaz kromatogramlarında C₂₇, C₂₉ ve C₃₁ hidrokarbonlar karasal bitkilerden oluşurken, C₁₅, C₁₇ ve C₁₉ hidrokarbonlar ise planktonlar tarafından oluşturulur. Pristan ve fitan'ın her ikisinde fitol' den türetilir. Anoksik ortamlarda fitolden fitan, oksitleyici ortamlarda ise fitolden pristan oluşur. Pr/Ph oranı organik maddenin depolanma ortamının anoksik (Pr/Ph < 1) yada oksik (Pr/Ph > 1) olduğunu gösterir (Tissot and Welte, 1984; Didyk et al., 1978).

Kabalar formasyonunun bitümlü kayaç örneklerine ait gaz kromatografi analiz sonuçları Tablo-5 'de verilmektedir. Birime ait incelenen Ag-1 ve Ag-6 numaralı örneklerin Pr/Ph oranları (0.65-0.3) l'den küçük olup, çökeltme ortamının denizel/indirgen olduğuna işaret eder.

Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ oranları kullanılarak petrolerin türemiş oldukları kaynak kayaların litolojisi ve çökeltme ortamları ile ilgili bilgilere ulaşılabilir. Kabalar Formasyonuna ait 2 adet örneğin gaz kromatogramından elde edilen Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ değerleri (4.0-16) arasında değişmektedir. Bu değerler Şekil 8 ile verilen

Pr/n-C₁₇-Ph/n-C₁₈ diyagramında yorumlandıklarında incelenen AG-1 ve AG-6 nolu örneklerin algal organik maddeden meydana gelen, kuvvetli indirgen bir denizel ortamda depolanmış olan Tip-I ve Tip-II kerojenden oluştuğu görülmektedir.

Tablo 4. Kabalar formasyonunun bitümlü kayaç örneklerine ait özüt değerleri.

Örnek No	Elde Edilen Organik Madde (gr)	Toplam Özüt (ppm)
AG-1	0.021	840
AG-2	0.010	500
AG-3	0.019	760
AG-4	0.024	960
AG-5	0.036	1440
AG-6	0.031	1240

Tablo 5. Kabalar formasyonunun bitümlü kayaç örneklerine ait gaz kromatografi analiz sonuçları.

Örnek No	Pr/Ph	Pr/nC ₁₇	Ph/nC ₁₈
AG-1	0.6	4.0	14.0
AG-6	0.3	8.0	16.0

Organik Fasiyes İncelemeleri

Rock-Eval piroliz analizleri (HI, OI), H/C, O/C atomik oranları ve egemen organik madde türlerine göre 7 ayrı organik fasiyes ayırtlanmaktadır. Bu fasiyesler A, AB, B, BC, C, CD ve D organik fasiyesleridir (Jones, 1987).

Kabalar formasyonu bitümlü kayaç örneklerinin organik madde miktarları 3.88 ile 11.18 wt % arasında olup, bu değerler organik üretkenliğin çok yüksek olduğunu ve birimin organik madde korunmasına çok elverişli olan indirgen koşullarda depolandığına işaret eder. Organik petrografik incelemelerde Kabalar formasyonu bitümlü kayaçlarının 100 % amorf/algal organik maddeden oluştuğu belirlenmiştir.

Kabalar formasyonu bitümlü kayaç örneklerinin hidrojen indeks (HI) değerleri 751-

873 mg HC/g TOC, oksijen indeksi (OI) değerleri ise 17–148 mg CO₂/g TOC arasında değişir. Aynı birime ait kayaç örneklerinin organik karbon, hidrojen indeksi (HI) ve oksijen indeksi (OI) değerleri ile organik petrografi, jeoloji ve sedimantasyon konusunda yapılan incelemelerle ilişkili veriler dikkate alınarak söz konusu birimin organik fasiyesinin AB olduğu belirlenmiştir.

SONUÇLAR

Yapılan organik jeokimyasal, jeolojik ve sedimantolojik incelemelere göre Paleosen yaşlı Kabalar formasyonunun anoksik ortamda depolandığı belirlenmiştir.

Kabalar formasyonu kayaçlarının organik madde miktarı 3.88 ile 11.18 wt % arasında

değişmekte olup, bu değerlere göre çok iyi kaynak potansiyeline sahiptir. Ayrıca S₁ ve S₂ hidrokarbon değerlerine göre söz konusu kayaçların kaynak kaya potansiyelleri zayıf-mükemmel'dir.

HI, HI-T_{max} ve HI-OI parametreleri ile organik petrografik incelemelere göre Kabalar formasyonuna ait kayaçların kerojen tipi Tip-I ve S₂/S₃ parametresine göre de Tip-I ve Tip-II'dir.

Öte yandan aynı birimler T_{max}, PI ve spor renk indeksi değerlerine göre organik jeokimyasal açıdan çoğunlukla olgunlaşmamış, kısmen de erken olgunlaşma safhasındadırlar.

S₁-TOC diyagramına göre Kabalar formasyonuna ait kayaçların ürettikleri hidrokarbonların yerli ve herhangi bir organik kirlenme içermediği; organik fasiyesinin de AB olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Aliyev, S., Sarı A., and Koc, S., 2006, Investigation of Organic Carbon and Iron Group Elements in the Bituminous Rocks of the Pazarköy-Mengen Area, Northwestern Turkey; Energy Sources (in press).
- Bizim, A. Y., 1993, Organik Jeokimyasal Analizler; Ediger, V. Ş., Soylu, C., (Ed.), Petrol Jeologları için Organik Jeokimya, TPAO Araştırma Merkezi Eğitim Yayınları No: 23, Ankara, 169.
- Bordenave, M. L., 1993, Applied Petroleum Geochemistry, Exploration Division, TOTAL, Paris, 561 p.
- Büyüktoku, A. G., Sarı, A., and Karaçam, A., 2005, The reservoir potential of the Eocene carbonates in the Bolu Basin, West of Turkey; J. Pet. Sci. Eng., 49, 79-91.
- Clementz, D. M., Demaison, G. J., and Daly, A. R., 1979, Well site geochemistry by programmed pyrolysis; Proc. 11th Annual Offshore Technology Conf. Houston, OTC 3410, 1, 465-470.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassel, S. C., and Eglington, G., 1978, Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation; Nature, 272, 216-222.
- Espitalie, J., Madec, M., Tissot, J., Menning, J., and Leplat, P., 1977, Source rock characterization method for petroleum exploration; Proc. 9th Annual Offshore Technology Conf., 3, 39-448.
- Espitalie, J., Marquis, F., and Barsony, I., 1984, Geochemical Logging; In: Voorhees, K. J. (Ed.), Analytical Pyrolysis-Techniques and Applications, Boston, Butterworth, pp 276-304.
- Hunt, J. M., 1995, Petroleum Geochemistry and Geology, W. H. Freeman and Company, New York, 743 p.
- Jackson, K. S., Hawkins, P. J., and Bennett, A. J. R., 1985, Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough; APEA. J. 20, 143-158.
- Jarvie, D. M., and Tobey, M. H., 1999, TOC, Rock-Eval and SR Analyzer Interpretive Guidelines; Application Note 99-4, Humble Instruments and Services, Inc. Geochemical services Division, Texas, 11 p.
- Jones, R. W., 1984, Comparison of carbonate and shale source rocks; In: Palacas, J. (Ed.), Petroleum Geochemistry and Source Potential of Carbonate Rocks: AAPG Stud. Geol., p 18.
- Jones, R. W., 1987, Organic facies; In: Brooks, J., and Welte, D., (Eds.), Advances in Petroleum Geochemistry, Academic Press, London, 2, pp. 1-90.
- Lee, S., 1991, Oil Shale Technology, CRC Press, Boston, 261.

- Peters, K. E. 1986, Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis; AAPG Bulletin, 70, 318-329.
- Peters, K. E. and Cassa, M. R., 1994, Applied Source Rock Geochemistry; In: Magoon, L. B. and Dow, W. G. (Eds.), The petroleum system-from source to trap, AAPG Memoir 60. Tulsa: Am. Ass. Pet. Geol., 93-120 pp.
- Saner, S. 1978, Orta Sakarya' daki Üst Kretase-Paleosen-Eosen Çökeltme ilişkileri ve Anadolu' da Petrol Aramalarındaki Önemi; Dördüncü Petrol Kongresi Tebliğleri, 83-95.
- Sarı, A., Aliyev, S.A., 2005, Source Rock Evaluation of the Lacustrine Oil Shale Bearing Deposits: Göynük/Bolu, Turkey; Energy Sources, 27, 279-298.
- Sarı, A., Sonel, N., 1995, Kayabaşı (Göynük-Bolu) Yöresinin Bitümlü Şeyl İncelemeleri; Türkiye Jeoloji Bülteni. Cilt. 2, S, No2, S.39-49.
- Sarı, A., Aliyev, S. A., and Koralay, D. B., 2006, Source Rock Evaluation of the Eocene Shales in the Gökçesu Area (Bolu/Turkey); Energy Sources (in press).
- Sethi, P. S. And J. Schieber, 1998, Economic Aspects of Shales and Clays: An Overview; In: Schieber, J., Zimmerle, W., and Sethi, P., (Eds.) Shales and Mudstones II, E. Schweizerbart' sche Verlagsbuhhandlung, Stuttgart/Germany, 296.
- Şeker, H., Kesgin, Y., 1991, Nallıhan-Mudurnu-Seben-Bey pazarı arasında kalan bölgenin jeolojisi ve petrol olanakları; TPAO rapor no: 2907.
- Şener, M., Şengüler, I., 1998, Geological, mineralogical and geochemical characteristics of oil shale bearing deposits in the Hatıldag oil shale field, Göynük, Turkey; Fuel, 8, 871-880.
- Tissot, B. P., Welte, D. H., 1984, Petroleum formation and occurrence, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 699 p.
- Wehner, H., 1989, Organic-Geochemical studies in the Visayan basin; Philippines. Geol. Jb., 70, 317-348.