

ÇAKIRKÖY CİVARI (GÖKÇESU – BOLU) BİTÜMLÜ KAYAÇLARININ ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMESİ

Ali SARI¹, Derya KOCA¹, Saday Azadođlu ALİYEYEV²

¹Ankara Ün., Mühendislik Fak., Jeoloji Müh. Böl., 06100-Beşevler, Ankara

² Ankara Ün., Bilimsel Araştırmalar Merkezi, 06100-Beşevler, Ankara

Makalenin Geliş Tarihi: 05.01.2004

ÖZET: Gökçesu Havzası Eosen yaşlı tortullarından derlenen bitümlü kayaç örnekleri organik jeokimyasal, organik petrografik, gaz kromatografik ve ince tabaka kromatografik analizlere tabi tutularak hidrokarbon potansiyelleri değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar bitümlü kayaçların sahip oldukları organik madde miktarı, organik madde tipi, olgunlaşma, kaynak kaya litolojisi, çökeltme ortamı ve hidrokarbon potansiyeli yönlerinden değerlendirilmiştir. Organik maddeler çoğunlukla petrol ve gaz türetebilecek (Tip I ve Tip II kerojen) tiptedir. Bitümlü kayaçların ısısal olgunlaşmaları piroliz analizleri: Tmax, üretim indeksi (PI) ve spor-renk indeksi (SCI) ile belirlenmiş ve ısısal olgunlaşmaların diyajenetik ve erken olgun petrol türüm evresinde olduğu belirlenmiştir. Gökçesu havzasına ait bitümlü kayaçlar organik karbon yönüyle zayıf-mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahiptirler. Ancak incelenen örneklerin ısısal olgunlaşmalarının düşük olması nedeniyle henüz hidrokarbon potansiyelleri bulunmamaktadır.

Anahtar kelimeler: Bitümlü kayaç, organik madde, Mengen, alg

Organic Geochemical Investigation of Oil Rocks from Çakırköy (Gökçesu-Bolu) Area

ABSTRACT: Hydrocarbon potential of oil rock samples collected from the sediments of Gökçesu basin of Eocene age were evaluated through the organic geochemical, organic petrographical, gas chromatographic and iatroskan chromatographic analysis. The results were interpreted according to the amount of organic matter, type of organic matter, organic maturation, lithology of depositional environment and hydrocarbon potential. Organic matters are mostly of oil and oil/gas prone type Type I and Type II kerogen. The thermal maturation of oil rocks was determined through pyrolysis analysis: Tmax and production index (PI) and spor-colour index (SCI) and it falls into the diagenetic and at the beginning of oil generation zone. Oil rocks of the Tokmaklar formation bears poor to perfect source rock potential in regard to their organic carbon contents. However, thermal maturation of the analyzed samples is low, therefore do not yet have the potential to yield economical hydrocarbon.

Key words: Oil rock, organic matter, Mengen, algae

GİRİŞ

İnceleme alanı Bolu iline bağlı Gökçesu kasabasının batısında yaklaşık 100 km² ' lik bir alanı içerisine alır (Şekil 1). İnceleme alanı yakın civarında bugüne kadar petrol jeolojisi, bitümlü şeyl, kömür jeolojisi, tektonik, sedimantoloji ve stratigrafi konularında bir çok çalışma yapılmıştır. Bu araştırmalardan bazıları şunlardır: Ajdukoiewiez ve diğ., 1964;

Blumenthal, 1937; Cerit, 1983; Erdem ve Akalın, 1983; Lokman, 1939; Saner, 1980; Sarı, 1999a,b; Sarı ve Sonel, 1995; Sarı ve diğ., 2004; Sonel ve diğ., 1987; Şengüler ve diğ., 1988; Tekin ve Sarı, 2000; Uysal, 1962.

Dünyada bitümlü şeyler üzerinde yapılan çalışmalar 1800'li yıllarda başlamış olup, bugün de halen devam etmektedir. Bitümlü şeyler öncelikle şeyl petrolü eldesinin yanı sıra, termik santrallerde belirli oranlarda kömürlerle

karıştırılarak elektrik üretilmesinde kullanılmaktadır. Bunun yanında, bitümlü kayalar gelişen yüksek teknolojilerin ihtiyaç duyduğu asal ve iz element kaynağı olmaları yönünden önemlidirler. Bu gerekçelerle Eosen yaşlı Bolu bitümlü şeyl havzalarında sürdürülmekte olan bir proje dahilinde bitümlü kayaların hidrokarbon üretme potansiyelleri, termik santrallerde yakılabilme özellikleri ile asal ve iz element kaynağı olma yönünden potansiyelinin incelenmeleri amaçlanmaktadır.

Bilindiği gibi Dünya’da bitümlü şeyllerin petrol ürettikleri bilinmektedir (Derenne ve diğ.,1991; Carroll ve diğ., 1992). Türkiye’de henüz bitümlü şeyllerden ekonomik olarak yararlanma imkanı bulunmamaktadır (Şengüler, 1999). Bu araştırmada Çakırköy (Gökçesu-Bolu) yöresinde oldukça yaygın bir yayılıma sahip olan bitümlü kayaların çeşitli organik jeokimyasal ve organik petrografik yöntemlerle hidrokarbon potansiyellerinin ortaya konulması amaçlanmıştır. Bu nedenle bu çalışma yurdumuzda bitümlü şeyller üzerinde yapılacak diğer çalışmalara ışık tutması yönüyle de önem arz etmektedir.

MATERYAL VE METOD

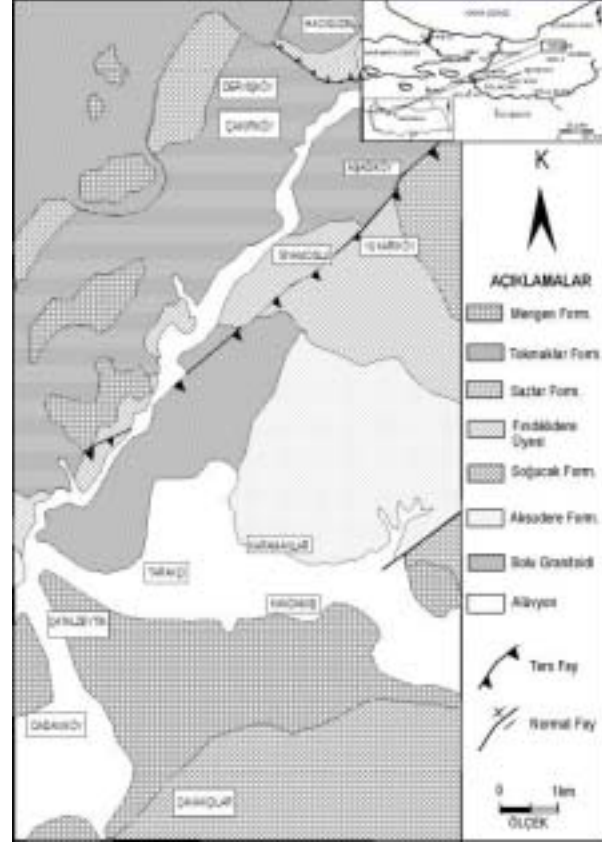
Bu çalışmada Eosen yaşlı Tokmaklar Formasyonundan alınan bitümlü kayaç örnekleri çeşitli organik jeokimyasal ve organik petrografik analizlere tabi tutulmuşlardır.

Toplam organik karbon analizleri (TOC %) WR – 12 tipindeki karbon analiz cihazında yapılmıştır. TOC analizlerinin devamında bitümlü kayaç örneklerinden piroliz cihazı (oil show analyser) kullanılarak S_1 , S_2 , S_3 , T_{max} , Oksijen İndeksi (OI) ve Hidrojen İndeksi (HI) değerleri elde edilmiştir. Doymuş hidrokarbonlar (n-alkan ve iso-alkanlar) Varian 3700 tipindeki gaz kromatogramında yakma iyonlaştırma dedektörü (FID) kullanılarak elde edilmiştir.

Bitümlerin doymuş, aromatik ve NSO (resin + asfaltin) yüzde değerleri İnce Tabaka Kromatografi yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Organik petrografik incelemeler ise geçirgen ışık mikroskobu kullanılarak yapılmış ve bu suretle organik madde türleri, bağlı bollukları ve olgunlaşma parametreleri (SCI) elde edilmiştir.

STRATİGRAFİ

İnceleme alanımıza ait jeolojik harita Şekil 1’de verilmiştir. İnceleme alanının temelini Paleozoik yaşlı mağmatik ve metamorfik kayaç toplulukları oluşturur.



Şekil 1. İnceleme alanının yer bulduru ve jeoloji haritası.

Figure1. Location and Geological map of the studied area.

Çalışma alanında sedimanter istifler Devoniyen – Neojen zaman aralığında zaman zaman kesintiye uğrayarak depolanmıştır (Şekil 2). İnceleme alanındaki en yaşlı birim temeli oluşturan Ordovisiyen – Silüriyen yaşlı Bolu Granitoidi’dir. Bunun üzerine Devoniyen yaşlı Aksudere formasyonu gelir ve birim çamurtaşı, şeyl, kumtaşı ve kireçtaşı aralanmasından oluşur. Aksudere formasyonu üzerine uyumsuz olarak Üst Kretase yaşlı Soğucak formasyonu gelir. Birim kireçtaşı, granit, volkanit, metamorfik blokları ve killi silttaşlarından oluşur. Bu birim üzerine uyumsuz olarak gelen Üst Kretase – Paleosen yaşlı Bulandere formasyonu çalışma alanında Erendil ve diğ., (1991) tarafından iki adet üyeye

ayrılır: Fındıklıdere ve Devretkaya üyeleri. Soğucak formasyonu üzerine uyumsuz olarak oturan Fındıklıdere üyesi Üst Kretase yaşlı olup kumlu kireçtaşı, marn ve kumtaşlarından oluşur. Devretkaya üyesi üzerine Eosen yaşlı Sazlar formasyonu uyumlu olarak oturur ve kireçtaşlarından oluşur. Sazlar formasyonu üzerine yine uyumlu olarak Eosen yaşlı Tokmaklar formasyonu gelmektedir. Bitümlü kayaç içeriği yönünden oldukça zengin olan bu birim ayrıca kumtaşı, çamurtaşı ve kireçtaşları içermektedir. Tokmaklar formasyonu üzerine ise çalışma alanında uyumsuz olarak Neojen yaşlı Mengen formasyonu gelmektedir. Mengen formasyonu gevşek, tutturulmamış konglomera ve kireçtaşlarından oluşur.

Üst Sistem	Sistem	Seri	Form.	Üye	Litoloji	Açıklamalar				
SENOZOYİK	TERSİYER	NEOJEN	Mengen			Gevşek, tutturulmamış konglomera ve kumtaşı				
						PALEOJEN	Tokmaklar	Kumtaşı, kireçtaşı, çamurtaşı ve oldukça zengin bitümlü paylar		
							Sazlar	Kireçtaşları		
	MESOZOYİK	KRETASE	Üst Kretase	Pelitsöz	Dene-Bayır	Kireçtaşları				
				Buldanlar	Fındıklıdere	Kumlu kireçtaşı, marn ve kumtaşları				
				Soğucak		Kireçtaşı, granit, volkanit, metamorf bloklar ve kili silttaşları				
PALEOZOYİK	Devriyen	Alaçdere				Çamurtaşı, peyl, kumtaşı ve kireçtaşı ardalanması				
						Silurien	Bolu Granitoidi			Magmatik ve metamorf kayaç türleri: diyok, granodiyok, granit, kuvarit ve mermer
						Ordovisiyen				

Şekil 2. İnceleme alanına ait genelleştirilmiş stratigrafi kesiti.

Figure 2. Generalized stratigraphic section of the study area.

Batı Pontidlerin Kuzey Anadolu Fayı kuzeyinde yer alan çalışma alanımız ve yakın çevresi değişik orojenezlerin etkisi altında kalmış

naplı yapılara sahiptir. Batı Pontidlerin Hersiyen, Kimmerid ve Alpin orojenezinin Türkiye'nin yalnızca kuzeybatı kesimlerinde etkili olduğu kabul edilmektedir (Şengör, 1984a). Çalışma alanımızdaki Paleozoik yaşlı istiflerin Batı Pontidlerin Hersiniyen temeline ait olduğu ifade edilir (Abdüsselamoğlu, 1977; Şengör, 1984a).

Bütün Pontid kuşağı boyunca olduğu gibi, Batı Pontidlerde de Geç Kretase başında bir dalma – batma olayının başladığı ve buna bağlı olarak da yay volkanizmasının geliştiği bilinmektedir (Şengör ve Yılmaz, 1981). Çalışma alanımızda oldukça yaygın yüzlekler sunan Üst Kretase – Eosen volkanoklastik/fliş istiflerinin bu yay volkanizmasıyla ilgili, yay önü havzalarına ait ürünler oldukları öne sürülür. Bu gelişimin Neo–Tetisin kuzey koluna bağlı olmadığına (Şengör ve Yılmaz, 1981), Paleotetisin Erken Tersiyer'e kadar tükenmesiyle ilgili olduğunu öne süren görüşler de bulunmaktadır (Robertson ve Dixon, 1984).

ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER

Organik jeokimyasal analizlerin ışığı altında tortul havzalarda oluşan ve organik madde ihtiva eden istiflerin jeolojik devirler boyunca petrol ve/veya gaz üretip üretmedikleri anlaşılabilir. Organik jeokimyasal analizler neticesinde, petrol ve/veya gaza kaynak teşkil eden maddenin organik kökenli olduğu ve organik maddenin ısıl parçalanması sonucu hidrokarbonların oluştuğu kabul edilmektedir (Tissot ve Welte, 1984).

Kaynak kayaların üretim potansiyellerinin belirlenebilmesi için içermiş oldukları organik madde miktarı, organik madde tipi ile birimin ısıl olgunlaşmasının mutlaka bilinmesi gereklidir.

Eosen yaşlı Tokmaklar Formasyonundan derlenen kaynak kaya potansiyeline sahip 20 adet örnek üzerinde Toplam Organik Karbon (TOC) (Tablo 1) ve 8 adet örnek üzerinde ise piroliz analizleri yapılmıştır (Tablo 2). Piroliz analizi yapılan örneklerden 4 adedi üzerinde Gaz kromatografi Analizi (GC) yapılmıştır ve yine GC analizi yapılan örneklerin İnce Tabaka Kromatografi Analizleri yapılarak toplam özüt miktarları da belirlenmiştir.

Tablo 1. TOC analiz sonuçları.**Table 1.** Results of the total organic carbon (TOC).

Örnek No	Toplam Organik Karbon (TOC) %
D1	11.61
D2	7.97
D3	8.76
D4	8.90
D5	11.57
D6	5.08
D7	11.61
D8	10.68
D9	1.44
D10	1.28
D11	2.85
D12	1.35
D13	1.51
D14	0.37
D15	1.98
D16	0.99
D17	2.31
D18	1.32
D19	5.85
D20	1.77

ORGANİK MADDE MİKTARI

Kayacın içindeki kerojene ait karbon miktarı ile bu kerojenden türemiş fakat kayaç dışına atılamamış hidrokarbonlara ait karbonların toplamı Toplam Organik Madde olarak adlandırılır. Petrol üreten kaynak kayaların sahip oldukları organik madde miktarlarının karbonatlar için > 0.3 % ve şeyller için > 0.5 % olması gereklidir (Peters ve Moldowan, 1993).

Tokmaklar Formasyonuna ait bitümlü kayaçların organik madde miktarı 0.37 ile 11.61% arasında değişmekte olup (Tablo 1), bu değerler birimin zayıftan mükemmele kadar değişen derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğuna işaret etmektedir.

Yalnız başına, organik karbon içeriğini ölçmek potansiyel petrol kaynak kayalarını belirlemek için yeterli değildir. Örneğin "gaz oluşturmaya yatkın" karasal organik maddeler ya da daha önceki sedimanter döngüyle yeniden işlenen organik maddeler eski denizel sedimentlerde genel olarak yanıtıcı ve yüksek seviyede organik karbon meydana getirirler. Yüksek organik karbon içeriği zorunlu olarak potansiyel petrol kaynağına eşdeğer değildir. Bundan dolayı kerojen tipinin hatasız ölçümü yanında, organik olgunlaşmaların da doğru olarak tespit edilmesi, petrol kaynak kayalarının tanınmasının ayrılmaz birer parçalarıdır.

ORGANİK MADDE TİPİ

Kerojenler, bitümler, petroler ve doğal gazların kimyasal bileşimleri hem organik maddenin tipiyle ve hem de organik materyalin jeosferde geçirdiği dönüşümle belirlenir. Kerojen genellikle kaynak kayalar içerisinde bulunan olağan organik çözücülerde çözilemeyen organik materyaller olarak tanımlanır. Kerojen tipleri türetebilecekleri hidrokarbon türlerini (petrol, petrol + gaz, gaz) göstermeleri açısından önem arz eder.

Tokmaklar formasyonuna ait bitümlü kayaçların kerojen tipleri piroliz analizlerden elde edilen HI – T_{max} diyagramı ve ayrıca organik petrografi yöntemi ile belirlenmiştir. HI – T_{max} diyagramına göre birimin kerojen tipi Tip I ve Tip II kerojenlerden ibarettir (Şekil 3). Organik petrografi yöntemi ile kerojen tip tanımlamasına göre ise incelenen bütün örneklerin %100 amorf/algal organik maddeden oluştuğu görülmektedir (Tablo 3).

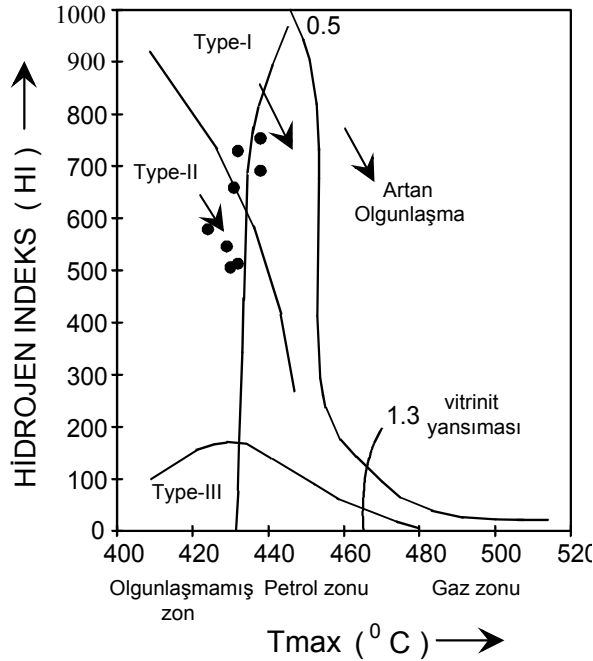
Tablo 2. Piroliz analizi sonuçları.**Table 2.** Results of the pyrolysis analysis.

Örnek No	TOC %	S ₁ (ppm)	S ₂ (ppm)	S ₃ (ppm)	T _{max} (°C)	HI	OI	PI	RC	HC
D1	11.61	3.27	50.98	2.60	431	659	34	0.01	3.45	54250
D2	7.97	0.56	40.35	3.88	430	506	49	0.01	4.57	40910
D3	8.76	0.48	44.97	3.95	432	513	45	0.01	4.99	45450
D4	8.9	0.81	48.55	3.50	429	546	39	0.02	4.80	49360
D5	11.57	1.60	66.97	4.83	424	579	42	0.02	5.88	68570
D6	5.08	1.15	37.07	1.85	432	729	36	0.03	1.90	38220
D7	11.61	3.27	80.19	3.66	438	691	32	0.04	4.68	83460
D8	10.68	2.39	80.47	2.83	438	753	26	0.03	3.80	82860

Tablo 3. Organik petrografi analiz sonuçları.

Table 3. Results of the organic petrographic analysis.

Örnek No (Sample No)	Amorf % (Amorphous)	Otsu % (Herbaceous)	Odunsu % (Woody)	Kömürsü % (Coaly)	SCI
D1	100	-	-	-	3.0-4.0
D2	100	-	-	-	3.0-4.0
D3	100	-	-	-	4.0
D4	100	-	-	-	3.0-3.5
D5	100	-	-	-	2.0-2.5



Şekil 3. HI-Tmax diyagramı (Espitalie et.al.,1977).

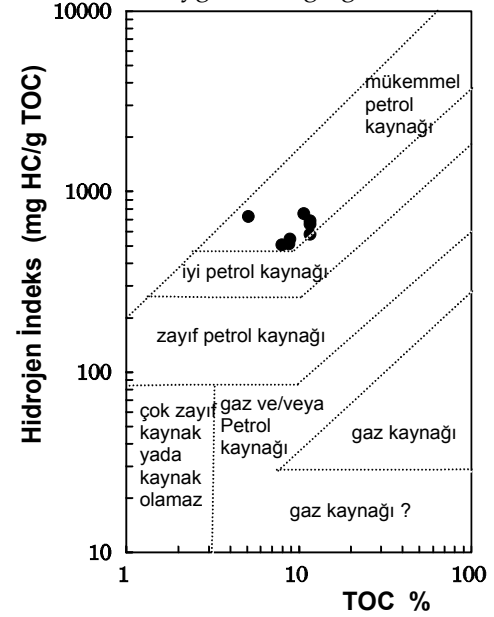
Figure 3. HI-Tmax Diagram.

Sapropelik kerojenler Tip I ve Tip II kerojenlerden oluşmakta olup, çoğunlukla petrol türeten algal, amorf ve otsu materyallerden oluşur. Algal ve amorf organik maddeler Tip I ve Tip II kerojenlerden, otsu (sporinit, kutinit ve resinit) kerojenler ise Tip II kerojenleri oluştururlar. Algal ve amorf organik maddelerden oluşan Tip I ve Tip II kerojenlerin kaynakları denizel/görsel organizmalar iken, otsu organik maddelerden oluşan Tip II kerojenlerin kaynakları ise karasal materyallerdir (Hunt, 1979).

Tokmaklar Formasyonuna ait bitümlü kayaç örnekleri HI – TOC diyagramı (Şekil 4) üzerinde değerlendirildiklerinde organik madde tiplerinin mükemmel petrol kaynağı oldukları görülmektedir. Aynı örnekler HC – TOC diyagramı (Şekil 5) üzerinde yorumlandıklarında ise çok iyi – mükemmel

derecede petrol ve gaz türetebilecekleri potansiyele sahip oldukları görülmektedir.

Tokmaklar Formasyonuna ait bitümlü kayaç örnekleri organik madde tiplerine göre Algal/Amorf, inertinit ve vitrinit'ten oluşan üçgen diyagram (Şekil 6) üzerinde yorumlandıklarında organik madde tiplerinin petrol türümüne uygun olduğu görülmektedir.

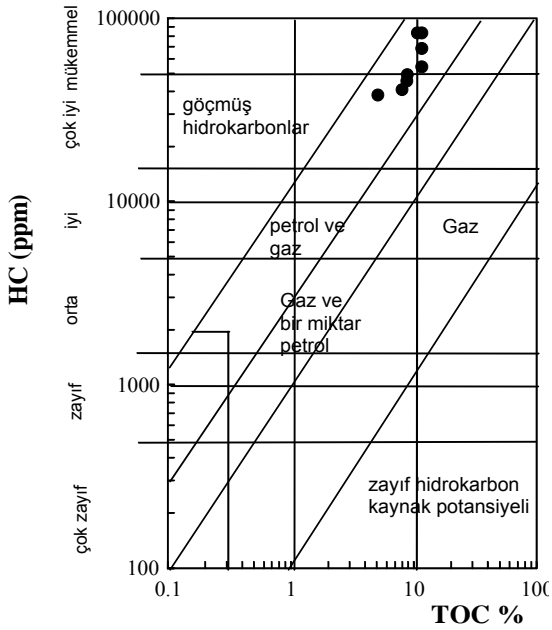


Şekil 4. HI-TOC diyagramı (Jackson et.al., 1985).

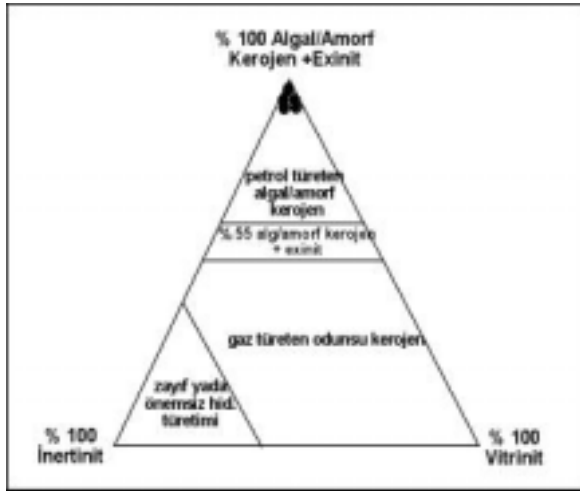
Figure 4. HI-TOC Diagram.

İSİSAL OLGUNLAŞMA

Kaynak kaya potansiyeline sahip birimlerin hidrokarbon türetebilmeleri olgunlaşma düzeyleri ile ilgilidir. Kaynak kaya potansiyeline sahip kayaçlar diagenetik safhasında biyojenik gaz, katabenez safhasında petrol/gaz ve organik metamorfizma safhasında ise kuru gaz potansiyeline sahiptirler. Organik maddenin ısıl olgunlaşması piroliz analizleri (T_{max} , PI) ve organik petrografik yöntemlerle (spor renk indeksi ve vitrinit yansıması) belirlenebilir.



Şekil 5. HC-TOC diyagramı (Wehner et.al., 1989)
Figure 5. HC-TOC Diagram.



Şekil 6. Maseral grup bileşimi ve hidrokarbon türüm potansiyeli üçgen diyagramı.

Figure 6. Ternary diagram of hydrocarbon production potential and composition of maceral groups.

Üretim indeksi (PI) < 0.1 ve (T_{max}) $< 435^{\circ}C$ 'in düşük değerleri olgun olmayan organik maddeyi, (PI) > 0.4 ve (T_{max}) $> 465^{\circ}C$ 'in yüksek değerleri ise aşırı olgunlaşmayı (gaz zonu) işaret eder (Peters, 1986).

Tokmaklar Formasyonuna ait bitümlü kayaların PI değerleri 0.01-0.04 ve T_{max} değerleri ise $424-438^{\circ}C$ arasında değişir (Tablo 2). İnceleme alanına ait beş adet örneğin (D_1 , D_2 , D_3 , D_4 ve D_5) spor renk indeksi (SCI) değerleri ise

2.0-4.0 arasında değişmektedir (Tablo 3). Olgunlaşma analizlerine tabi tutulan örnekler T_{max} değerlerine göre olgunlaşmamış, Erken – Orta olgun, PI değerlerine göre olgunlaşmamış ve spor renk indeksi değerlerine göre ise yine olgunlaşmamış evrede olup, Tokmaklar Formasyonuna ait incelenen bitümlü kayaç örneklerinin olgunlaşma analizleri sonuçlarına göre diyajenez ve erken katajenez aşamasında olduğu ifade edilebilir.

İNCE TABAKA KROMATOGRAFI ANALİZLERİ

Bu analiz türünde, asfalttan arındırılmış petrolün veya bitümün üç ana fraksiyonu olan doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve polarlar (resin + asfalten) miktarları yüzde olarak ölçülür. Asfalten+ resin fraksiyonları genel olarak NSO (azot, kükürt ve oksijen) bileşikleri olarak adlandırılır. Doymuş ve aromatik hidrokarbonlar ile NSO bileşik miktarlarının kullanıldığı üçgen diyagramlar petroleri kabaca sınıflandırmak amacıyla kullanılmaktadır.

Tokmaklar Formasyonu bitümlü kayaç örneklerine ait 4 adet örneğin ince tabaka kromatografi analizi yapılmış ve doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve resin + asfalten yüzdeleri belirlenmiş olup (Tablo 4), bu amaçla incelenen örneklerin toplam özüt miktarları ölçülmüştür (Tablo 5). İnce tabaka kromatografi analizi sonucunda elde edilen değerler Aromatik HC, Doymuş HC ve NSO bileşiklerinden oluşan üçgen diyagram üzerinde yorumlandıklarında (Şekil 7) örneklerinin doymuş HC'lar ve aromatik HC'larca fakir, NSO bileşiklerince zengin bölgede yer alması, olgunlaşmanın düşük olması nedeniyledir. Petrol türüm evresinde olgunlaşmanın artması kimyasal yapı içerisindeki azot, kükürt ve oksijenli bağlarının koparak uzaklaşmalarına, dolayısıyla NSO bileşiklerinin azalmasına ve doymuş ve aromatik hidrokarbonların da artmasına yol açar. Ayrıca, karbonat kaynak kaya litolojilerinde organik maddenin olgunlaşması şeylli litolojilere göre daha erken olgunlaşma safhalarında gerçekleşmektedir. Bu nedenle karbonatlı litolojilerden türeyen

bitümlerin NSO oranları, şeylli litolojilerden türeyen bitümlere nazaran daha yüksek değerler sunarlar (Tissot ve diğ., 1977).

Tablo 4. Tokmaklar formasyonuna ait özütlerin ince tabaka kromatografi analiz sonuçları.

Table 4. Results of the iotrascan chromatographic analysis of extracts of Tokmaklar formation.

Örnek No	Doymuş HC %	Aromatikler %	NSO % (Resin+Asfalten)
D1	10.21	3.98	85.82
D2	8.64	1.74	89.62
D4	15.30	2.30	82.40
D5	8.77	5.10	86.13

Tablo 5. Tokmaklar formasyonuna ait toplam özüt miktarları.

Table 5. Amounts of total extract of Tokmaklar formation.

Örnek No	Toplam Özüt (ppm)
D1	1900
D2	1300
D4	2133
D5	4050

GAZ KROMATOĞRAFI ANALİZLERİ

Gaz kromatograflarında 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 ve çökelme ortamları hakkında bilgi edinmek için kullanılır.

Gaz kromatograflarında C₂₇, C₂₉ ve C₃₁ hidrokarbonlar karasal bitkilerden oluşurken, C₁₅, C₁₇ ve C₁₉ hidrokarbonlar ise planktonlar tarafından oluşturulur. Tokmaklar Formasyonun bitümlü kayaç örneklerine ait gaz kromatografi analiz sonuçları Şekil 8'de verilmektedir.

Pr/Ph oranı organik maddenin depolanma ortamının ya anoksik (Pr/Ph<1) yada oksik

(Pr/Ph>1) olduğunu gösterir (Tissot ve Welte, 1984; Dıçık ve diğ., 1978). Pristan ve fitan'ın her ikisinde fitol'den türerler. Anoksik ortamlarda fitolden fitan, oksitleyici ortamlarda ise fitolden pristan oluşur. Tokmaklar Formasyonuna ait incelenen D1 ve D4 numaralı örneklerin Pr/Ph oranları (0.86 – 0.97) 1'den küçük iken, D2 ve D5 numaralı örneklerin Pr/Ph oranları ise (1.32 – 1.36) 1'den büyüktür.

Karbon tercih indeksi (CPI) n-alkan tayfindan tek yada çift sayılı karbon egemenliğidir. CPI >1 tek sayılı, CPI<1 ise çift sayılı karbon egemenliğini işaret ederken, CPI=1 değeri ise egemenlik olmadığını gösterir. Bitümlerde olağan olarak, tek karbon sayılı n-alkan egemenliği vardır. Bray ve Evans (1961)'e ait CPI değerlerine göre sınıflamalar aşağıda verilmiştir:

CPI = 2.5 – 5.3 Güncel çamurlarda kalıtsal bitüm

CPI = 0.98 – 2.3 Tortul kayalardaki olgun bitüm

CPI = 0.92 – 1.13 Ham petrol

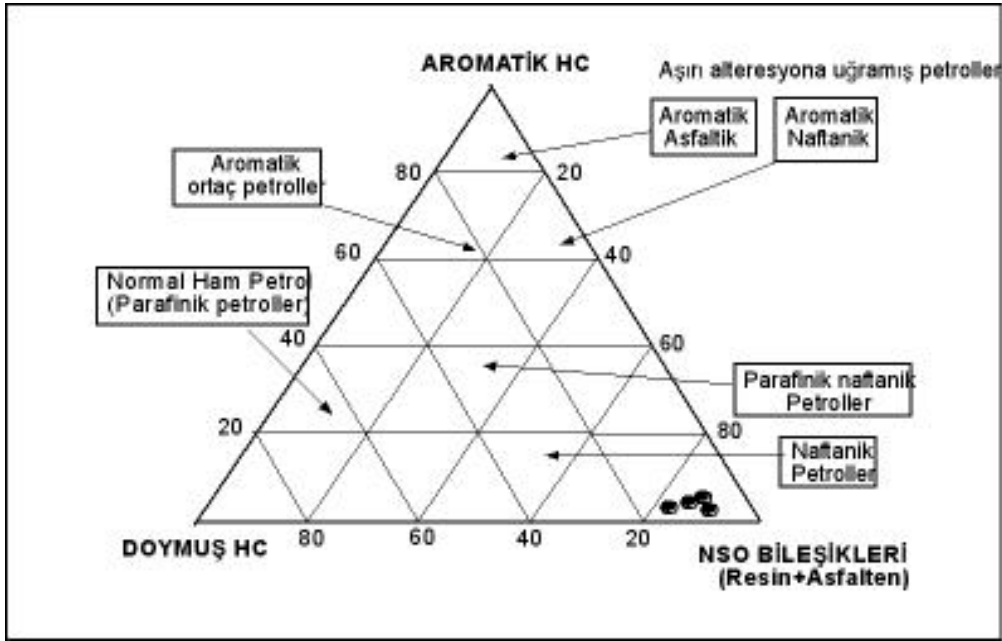
CPI>1.13 Olgun olmayan kaynak kaya organik gerci

0.92<CPI>1.13 Olgun kaynak kaya organik gerci

CPI<0.92 Aşırı olgun kaynak kaya organik gerci

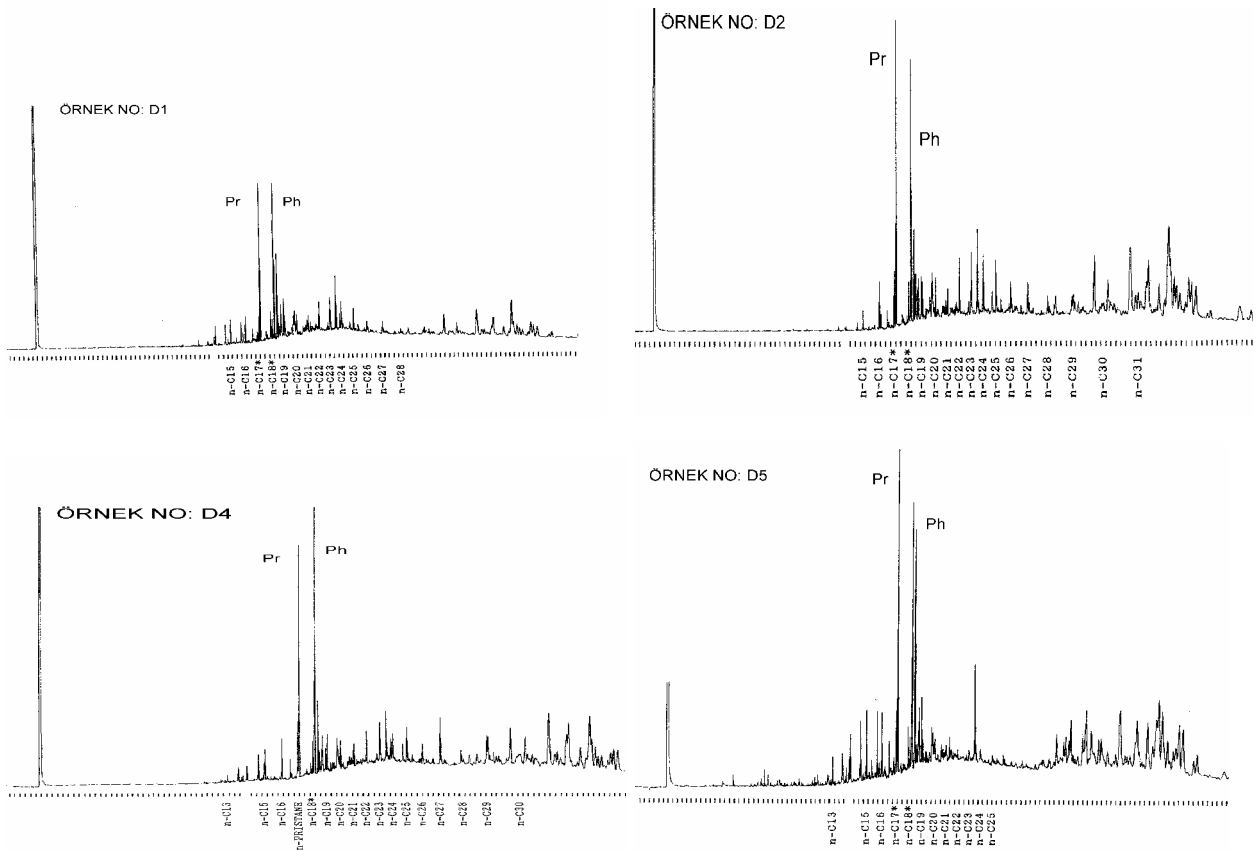
Tokmaklar Formasyonu bitümlü kayaç örneklerine ait gaz kromatograflarından elde edilen CPI değerleri 1.21–1.52 arasında değişmektedir. CPI değerlerinin 1,13'den büyük olması incelenen örneklerin "olgun olmayan kaynak kaya organik gerci" olduğunu işaret eder.

Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ oranları kullanılarak petrolerin türemiş oldukları kaynak kayaların litolojisi ve çökelme ortamları ile ilgili bilgilere ulaşılabilir. Tokmaklar Formasyonuna ait 4 adet örneğin gaz kromatogramından elde edilen Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ değerleri (1.21–1.52) arasında değişmektedir. Bu değerler Şekil 9 ile verilen Pr/n-C₁₇ / Ph/n-C₁₈ diyagramında yorumlandıklarında incelenen örneklerin kaynak kayalarının karbonat litolojisinde olduğunu ve çökelme ortamlarında karasal ortamdan denizel ortama geçişe karşılık geldiği görülmektedir.

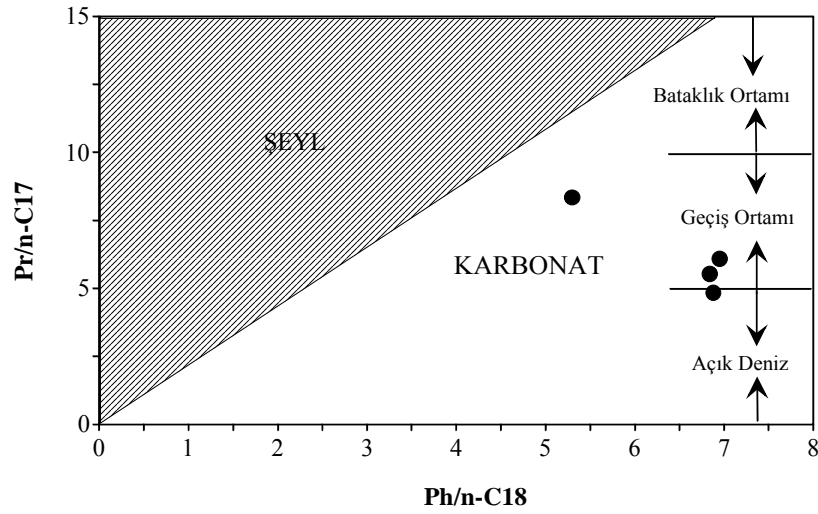


Şekil 7. Petrol ve bitümlerin % kimyasal bileşimlerine ait üçgen diyagram (Tissot and Welte, 1984).

Figure 7. Ternary diagram showing % chemical compositions of petroleum and bitumen.



Şekil 8. Gaz kromatografi analiz sonuçları.
Figure 8. Results of gas chromatography analysis.



Şekil 9. Pr/n-C17 ve Ph/n-C18 diyagramı.
Figure 9. Diagram of Pr/n-C17 ve Ph/n-C18.

SONUÇLAR

Tokmaklar Formasyonuna ait bitümlü kayaçların toplam organik karbon miktarları 0.37–11.61 % arasında değişmekte olup, birimin zayıftan mükemmelere kadar değişen derecede petrol türetebilecek bir kaynak kaya potansiyeline sahip olduğuna işaret eder.

Birimin organik madde, tipi hem organik jeokimyasal ve hem de organik petrografik yöntemlerle belirlenmiştir. Organik jeokimyasal analiz sonucunda birimin organik madde tipinin Tip I ve Tip II kerojenlerden oluştuğu organik petrografik yöntemlerle ise birimin % 100 amorf/algal organik maddelerden oluştuğu belirlenmiştir.

Tokmaklar Formasyonuna ait organik madde tipleri birimin petrol türetebilecek bir potansiyelde olduğuna işaret eder.

Olgunlaşma değerlerine göre (T_{max} , Üretim İndeksi ve Spor Renk İndeksi) Tokmaklar Formasyonu bitümlü kayaçları diyajenez ile erken olgun aşamada olup, henüz ekonomik değerde petrol türetmezler.

KAYNAKLAR

Abdülselemoğlu, M.S., 1977. The Paleozoic and Mesozoic in the Gebze region, Explanatory text and the excursion guidebook: 4th colloq. On geology of the Aegean region, Excursion 4 : Western Anatolia and Thrace. ÜTÜ, Maden Fac. İstanbul, 16 s.

CPI değerlerinin 1.13'den büyük olması incelenen örneklerin henüz olgun olmayan kaynak kaya organik gercisi olduğunu işaret eder.

Pr/n-C₁₇ ve Pr/n-C₁₈ yorumlarında incelenen örneklerin kaynak kayalarının karbonat litolojide olduğu ve çökeltme ortamlarının karasaldan denizele geçiş ortamına eşdeğer olduğu belirlenmiştir.

İnce tabaka kromatografi analiz sonuçlarına göre ise resin + asfalten miktarının çok yüksek çıkması (%82.40 – 89.62) organik olgunlaşmanın henüz yeterli olmadığını göstermesinin yanı sıra kaynak kaya litolojisinin de karbonat olduğuna işaret eder.

KATKI BELİRTME

Bu proje Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Müdürlüğü tarafından desteklenmekte olan 20010705062 no'lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bilimsel Araştırmalar Proje Müdürlüğü ve çalışan elemanlarına projenin her aşamasındaki katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

- Ajdkiewicz, Z., Mankiewicz, M., ve Pieniasek, J., 1946. Bolu bitümlü şistleri hakkında nihai rapor. MTA rap.no: 1668.
- Blumenthal, M., 1937. Bolu Vilayeti dahilindeki Gökdağ Mıntıkası bitümlü şist sahasının jeolojisi hakkında rapor. MTA rap.no: 269.
- Bray, E.E., and Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, v. 22, pp. 2-15.
- Carroll, A.R., Brassell, S.C., and Graham, S.A., 1992. Upper Permian lacustrine oil shales, Southern Jungar Basin, Northwest China. *AAPG Bulletin*, vol. 76, no. 12, pp. 1874-1093.
- Cerit, O., 1983. Mengen (Bolu) yöresinin jeolojik incelemesi. Hacettepe Üni. Fen Bil. Ens. Yüksek Lisans Tezi (Yayınlanmamış), Ankara, 160 s.
- Derenne, S., Largeau, C., Berkalof, C., and Peniguel, G., 1991. Ultramineralization in lacustrine deposits (Rundle Oil Shale, Green River Shale). Chemical composition, source organisms and mechanism of formation. In: *Organic Geochemistry. Advances and Applications in Energy and the Natural Environment*. 15th EAOG Meeting. D. Manning (ed.). pp. 354-357.
- Erendil, M., Aksay, A., Kuşçu, İ., Oral, A., Tunay, G., ve Temren, A., 1991. Bolu masifi ve çevresinin jeolojisi. MTA rap.no: 7998.
- Erdem, İ., ve Akalın, L., 1983. Mengen-Salıpazarı-Merkeşler kömür sahası hakkında rapor. MTA rap.no: 7421.
- 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.*, v. 3, pp. 439-448.
- Hunt, J. M., 1979. *Petroleum Geochemistry and Geology*. San Francisco: Freeman. 616 p.
- Jackson, K. S., Hawkins, P. J. and Bennett, A. J. R. 1985. Regional facies and geochemical, evaluation of southern Denison Trough. *APEA Jour.* v. 20, pp. 143-158.
- Lokman, K., 1939. Bolu (Mengen) bitümlü şistleri. MTA rap. no: 268.
- Peters, K. E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis: *AAPG Bulletin*, v. 70, pp. 318-329.
- Peters, K.E., and Moldovan, J. M., 1993. The biomarker guide, interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliffs, Jersey, Prentice Hall, 363 p.
- Robertson, A.H.F., and Dixon, J.E., 1984. Introduction: aspects of geological evolution of the Eastern Mediterranean, Dixon, J.E., and Robertson, A.H.F., ed., *The geological evolution of the Eastern Mediterranean*'da: *Geol. soc. London, spec. publ.*, v. 17, pp. 1-74
- Saner, S., 1980. Mudurnu-Göynük havzasının Jura ve sonrası çökelim nitelikleriyle paleocoğrafya yorumlaması. *TJK Bült.*, c. 23, n. 1 s. 39-52.
- Sarı, A., 1999a. Source rock evaluation of Kabalar Formation in the Göynük Basin, Bolu, Turkey. 19th International meeting on Organic Geochemistry. 6-10 September, İstanbul, TURKEY. p. 231-232.
- Sarı, A., Sonel, N., 1995. Kayabaşı (Göynük-Bolu) Yöresinin Bitümlü Şeyl İncelemeleri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*. c. 2, n. 2, s. 39-49.
- Sarı, A., 1999b. Himmetoğlu formasyonu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyllerinin organik jeokimyasal incelemesi. 1. Batı Anadolu Enerji Sempozyumu, 8-14 Mart, İZMİR.
- Sarı, A., Üzmez, B., Aliyev, S.A., 2004. Mengen (Bolu) Civarı Bitümlü Şeyllerinin Hidrokarbon Potansiyeli. *İstanbul Üniv. Müh. Fak. Yerbilimleri Dergisi*, c. 17, n. 3.
- Sonel, N., Sarı, A., Tozlu, E., 1987. Himmetoğlu (Göynük-BOLU) Yöresinin Jeolojisi ve Linyit Oluşukları. *S.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, c. 2, s. 51-67.
- Sonel, N., Kayabalı, K., Sarı, A., Tozlu, E., 1987. Ahmetbeyler (Göynük-Bolu) Yöresinin Jeolojisi ve Yapısal Özellikleri. *S.Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*. c. 2, s. 37-50.
- Şengüler, İ., 1999. Seyitömer (Kütahya) yöresi petrolü şeyllerinin ekonomik kullanım olanaklarının araştırılması. *A.Ü. Fen Bilimleri Ens. Doktora Tezi*, 192 s (Yayınlanmamış).
- Şengüler, İ., Taka, M., ve Işık, A., 1988. Mengen (Bolu) bitümlü şeyl sahasının jeolojisini ve ekonomik olanakları. MTA rap.no: 8460.

- Şengör, A.M.C., 1984a. Türkiyenin tektonik tarihinin yapısal sınıflaması: TJK Ketin Simpozyumu, s.37-62.
- Şengör, A.M.C., ve Yılmaz, Y., 1981. Tethyan evaluation of Turkey: A plate tectonic approach: *Tectonophysics*, v.75, pp.181-241.
- Tekin, E., ve Sarı, A., 1999. Kabalar formasyonu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyllerinin petrografik ve mikrodokusal özellikleri. *Yerbilimleri Sempozyumu 20-23 Ekim, ISPARTA*.
- Tekin, E., ve Sarı, A., 2000. Kabalar formasyonu (Göynük-Bolu) bitümlü şeyllerindeki hidrokarbon damlalarının morfolojileri. *Yerbilimleri/Geosound Dergisi*, n.36, s 107-121.
- Tissot, B., Pelet, R., 1971. New data on the mechanism of formation and migration of petroleum: mathematical simulation and application to prospecting (in French): *proc. 8th World Pet. Cong.v.2*, pp.35-46.
- Tissot, B. P., and Welte, D. H. 1984. *Petroleum formation and occurrence: 2nd ed.:* New York, Springer-Verlag, 699 p.
- Uysal, H., 1962. Kayaaltı-Salıpazarı-Mengen bölgesi (Bolu) kömür sahasının jeolojik etüdü hakkında rapor. MTA rap.no:2931.
- Wehner, H., 1989. Organic-Geochemical studies in the Visayan basin, Philippines. *Gol. Jb. V.70*, pp.317-348.

