ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOZCAHÜYÜK (SEYİTÖMER/KÜTAHYA) HAVZASI BİTÜMLÜ ŞEYLLERİNİN ORGANİK JEOKİMYASAL DEĞERLENDİRMESİ VE HİDROKARBON POTANSİYELİ

Fatih BÜYÜK

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Fatih BÜYÜK tarafından hazırlanan **"Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Bitümlü Şeyllerinin Organik Jeokimyasal Değerlendirmesi ve Hidrokarbon Potansiyeli"** adlı tez çalışması 06.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Ali SARI

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Hükmü ORHAN
Konya Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Ali SARI
Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Aynur GEÇER BÜYÜKCUTKU
Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdürü (V.)

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı ve yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

06.05.2019



Fatih BÜYÜK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BOZCAHÜYÜK (SEYİTÖMER/KÜTAHYA) HAVZASI
BİTÜMLÜ ŞEYLLERİNİN ORGANİK JEOKİMYASAL DEĞERLENDİRMESİ VE
HİDROKARBON POTANSİYELİ

Fatih BÜYÜK

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali SARI

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü kayaçların organik jeokimyasal özellikleri incelenerek, bölgenin çökelim ortam koşulları ve hidrokarbon potansiyelinin değerlendirilmesi amacıyla çalışma alanından temin edilen örneklerde; Rock-Eval piroliz, özütleme, Gaz Kromatografisi (GC), Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS), Modified Fischer Assay (MFA) ve organik fasiyes analizleri yapılmıştır. Çalışma sahasındaki gri-yeşil renkli, yer yer kil oranı yüksek, ince taneli kırıntılılardan oluşan, şeyl ve karbonat kökenli, baskın marn litolojili marn-kiltaşı ardalanmalı bitümlü kayaçlar, ortalama %8,9 TOC içeren organik maddece zengin mükemmel kaynak kayadır. Baskın Tip I kerojen ve nadir Tip II kerojen olduğu tespit edilmiştir. Çökelim, indirgen redoks koşullarında anoksik ve zaman zaman tuzluluğu yüksek ortamlarda gerçekleşmiştir. İncelenen örnekler; denizel palinomorf bulgusu olmayan, mevsimsel değişkenliklerin etkisi ile akarsu ve rüzgar ile karadan taşınan otsu ve odunsu fitoklast, karasal amorf organik madde ile spor ve polen gibi karasal palinomorflarla birlikte Botryococcus braunii gibi tatlı su alglerini içermektedir. Karadeniz ortamı geçiş zonunda, AB organik fasiyes bölgesine düşen alanda, zaman zaman denizel (haliç-koy-gelgit düzlüğü-lagün) ortam etkilerinin de gözlendiği göl ortamında çökeldiği değerlendirilmiştir. Bölgedeki kaynak kayanın, olgunlaşmamış safhada olması nedeniyle petrol türetemeyeceği belirlenmiştir. Çalışma sahasındaki bitümlü kayaçların, kalınlık seviyelerinin uygun, yüksek hidrokarbon potansiyelinin ve ortalama %12,6 (133 L/ton) petrol içeriği bakımından MFA veriminin çok iyi ekonomik seviyede olması nedenleriyle yüzeyde kurulacak retortlama tesisinde sentetik petrol üretimi için elverişli olabileceği değerlendirilmiştir.

Mart 2019, 171 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Bitümlü Kayaç, Organik Jeokimya, GC-MS, MFA, Sentetik Petrol

ABSTRACT

Master Thesis

ORGANIC GEOCHEMICAL EVALUATION AND HYDROCARBON POTENTIAL OF BITUMINOUS SHALE IN BOZCAHÜYÜK (SEYİTÖMER/KÜTAHYA) BASIN

Fatih BÜYÜK

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Geological Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ali SARI

Organic geochemical properties of the bituminous rocks in the Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Basin were investigated in the samples obtained from the study area in order to evaluate the sedimentation conditions and hydrocarbon potential of the region where Rock-Eval pyrolysis, extraction, Gas Chromatography (GC), Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS), Modified Fischer Assay (MFA) and organic facies analyses were performed. The gray-green colored bituminous rocks within the study area are excellent source rock having rich organic matter content of 8.9% average TOC value and the composed of high ratio of clay with fine grained clastics from place to place of shale and carbonate origin, dominant marl lithology with marl-claystone intercalation. Predominantly Type I kerogen was identified with rare Type II kerogen. The deposition took place in anoxic environments under reducing redox conditions and occasionally in high salinity environment. Analysed samples are devoid of marine palynomorphic findings and contain herbaceous and woody phytoclasts carried by streams and winds with the effect of seasonal variations, terrestrial amorphous organic matter and terrestrial palynomorphs such as spores and pollen together with fresh water algae such as Botryococcus braunii. The bituminous rocks was deposited in the continental-marine environment transition zone, in the area of organic facies "AB", occasionally exposed to the influence of marine (estuary-bay-tidal plain-lagoon) environment, has been evaluated as being deposited in lacustrine environment. It is determined that the source rock in the region cannot produce oil due to its immature phase. It is evaluated that the bituminous rocks in the region may be suitable for the production of synthetic oil at the retorting plant to be installed on the surface as a result of suitable thickness levels, the high hydrocarbon potential and the very good economic level of the MFA yield in terms of oil content of 12.6% (133 L/ton).

March 2019, 171 Pages

Key words: Bituminous Rocks, Organic Geochemistry, GC-MS, MFA, Synthetic Oil

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde yapmış olduğum yüksek lisans tezimin her aşamasında bilgisini, önerilerini, yardımlarını ve samimiyetini esirgemeyerek katkıda bulunan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali SARI'ya çok müteşekkirim.

Bu tez çalışması 18B0443001 numaralı "Tunçbilek-Seyitömer (Kütahya) Arasındaki Miyosen Yaşlı Organik Kayaçların Biyojeokimyasal Özellikleri ve Hidrokarbon Potansiyellerinin incelenmesi" başlıklı proje kapsamında yapılmış olup tezimi maddi olarak destekleyen Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Ayrıca, ÖSK'nın gerçekleştirilmesinde, numunelerin alınmasında ve analiz için numune hazırlıklarının yapılmasında emeği geçen Sayın Mahmut ATALIK, Sayın Uğur Zeki KIRAT, Sayın Abdullah Can DEĞER ve Sayın Öncü ARSLAN, harita hazırlanmasında yardımcı olan Sayın Selim CAMBAZOĞLU ile Sayın Hakan ALBAYRAK ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Hasan ÖZKAYA olmak üzere, günümüze kadar maden ve petrol sektöründe saha çalışmalarında bulunan ve bu çalışmaları yazılı eserlere dönüştüren saygıdeğer meslektaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunmayı bir vefa borcu bilirim.

Bu vesile ile bana karşılıksız sabırla emek veren, desteğini ve dualarını hiçbir zaman esirgemeyen aileme, eşime, canım kızlarım Sena'ma ve Zehra'ma teşekkürlerimi sonsuz saygı ve sevgiyle sunarım.

Fatih BÜYÜK
Ankara, Mart 2019

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY
ETİK……..……...i
ÖZET.....ii
ABSTRACT.....iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ vii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ ……...xv
1.GİRİŞ 1
1.1 Çalışma Alanının Konumu 1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Önemi 2
1.3 Önceki Çalışmalar 7
1.4 Uygulanan Yöntemler……..…..20
1.4.1 Büro çalışmaları 20
1.4.2 Arazi çalışmaları 20
1.4.3 Laboratuvar çalışmaları.....20
1.4.3.1 Kayaçta yapılan incelemeler……..……21
1.4.3.1.a Piroliz analizleri……...……...……21
1.4.3.1.b Modified Fischer Assay (MFA) analizi…….……24
1.4.3.1.c Özütleme analizi……...……..26
1.4.3.2 Petrol ve bitümde yapılan incelemeler……26
1.4.3.2.a Gaz kromatografi analizi (GC)……..…….…….....26
1.4.3.2.b Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi analizi (GC-MS)…….....27
1.4.3.3 Organik fasiyes incelemeleri……..……...27
2.BÖLGESEL JEOLOJİ.....29
2.1 Jeolojik Evrim.....29
2.2 Yapısal Jeoloji.....32
2.3 Genel Jeoloji.....35

2.3.1 Stratigrafi.....35
2.3.1.1 Ayvalı Formasyonu (Ka)…….…….....37
2.3.1.2 Elmacık Formasyonu (Te)...…….……37
2.3.1.3 Seyitömer Formasyonu (Ts)……..……37
2.3.1.4 İshakçılar Formasyonu (Ti)…….…41
2.3.1.5 Kocayataktepe Formasyonu (Tk)……..……...41
2.3.1.6 Alüvyon (Qal)……...……..41
2.4 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Ölçülü Stratigrafik Kesiti……44
3.ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER 52
3.1 Bitümlü Kayaçlar 52
3.2 Organik Jeokimyasal Analizlerin Uygulanması ve Yorumu 55
3.2.1 Bitümlü marn örneklerinin piroliz analizleri..... 56
3.2.1.1 Toplam organik karbon miktarı (TOC)……...……..…….....58
3.2.1.2 Organik madde tipi……...…….....…...61
3.2.1.3 Organik maddenin ısısal olgunluğu……...……...……72
3.2.1.4 Hidrokarbon türetme potansiyeli……...……...……82
3.2.2 Modified Fischer Assay (MFA) analizi 95
3.2.3 Özütleme analizi 102
3.2.4 Gaz kromatografi incelemeleri 103
3.2.4.1 n-Alkan dağılımları……..…….....104
3.2.4.2 Pristan/Fitan oranı (Pr/Ph)……...…….....108
3.2.4.3 Karbon tercih indeksi (CPI)…….....109
3.2.4.4 İzoprenoid/n-alkan oranları…….....112
3.2.5 Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi analizi (GC-MS)……...…..113
3.2.5.1 Organik fasiyes ve çökelme ortamına ilişkin belirleyici biyomarker parametreleri……..……..122
3.2.5.2 Biyomarker olgunluk parametreleri ……..…….....131
3.2.6 Organik fasiyes incelemeleri 135
4.TARTIŞMA VE SONUÇLAR 143
KAYNAKLAR 155
ÖZGEÇMİŞ.....171

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Al	Alüminyum
API	American Petroleum Institute (Amerikan Petrol Enstitüsü-Petrol gravite birimi)
AR-GE	Araştırma-Geliştirme
ASE	Accelerated Solvent Extraction (Hızlandırılmış çözelti ekstraksiyonu)
ASTM	American Society for Testing and Materials
B	Batı
BKB	Batı Kuzey Batı
C	Karbon
^{o}C	Santigrat derece
Ca	Kalsiyum
CFBC	Circofluid Fluidized Bed Combustor (Akışkan yataklı yakma sistemi)
CH_4	Metan
cm	Santimetre
C_nH_{2n+2}	Parafinler
CO	Karbon monoksit
CO_2	Karbon dioksit
CPI	Karbon Tercih İndeksi
CS_2	Karbon disülfür
d	Yoğunluk
D	Doğu
DCM	Diklorometan
DGD	Doğu Güney Doğu
dk	Dakika
DKD	Doğu Kuzey Doğu
DSC	Diferansiyel tarama kalorimetrisi
EİGM	Enerji İşleri Genel Müdürlüğü
Fe	Demir
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
Fm.	Formasyonu
G	Güney
GB	Güneybatı
GC	Gaz Kromatografisi
GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
GGB	Güney Güney Batı
gpt	Gallons per short ton (galon/ton-3,785 lt/ton)
gr	Gram
H	Hidrojen
HB ÖSK	Höyük Panosu bitümlü marnın ölçülmüş stratigrafik kesiti
HC	Hidrokarbon
HCI	Hidroklorik asit
HF	Hidroflorik asit
HI	Hidrojen İndeksi
IFP 160000	Institut Français du Pétrole 160000 standardı
İ-alkanlar	İsoprenoid
K	Potasyum

Ka	Ayvalı Formasyonu
Kcal	Kilokalori
KD	Kuzeydoğu
kg	Kilogram
KKD	Kuzey Kuzey Doğu
L (l)	Litre
m	Metre
MAPEG	Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü
MFA	Modified Fischer Assay
mg	Miligram
mm	Milimetre
MTA	Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
N	Azot
n-alkanlar	Normal alkan
NO_x	Azot oksit gazları
O_2	Oksijen
OI	Oksijen İndeksi
PC	Piroliz edilebilen karbon
Ph	Fitan
PI	Üretim İndeksi
PP	Polipropilen
ppm	Parts per million (milyon da bir)
Pr	Pristan
PS	Polistren
PY (PÜ)	Potansiyel ürün
Qal	Alüvyon
R_o	Vitrinit yansıması
RC	Rezidüel Karbon
S	Kükürt
S_1	Rock-Eval Pirolizinde 300 °C'ye kadar elde edilen, organik maddede bulunan serbest hidrokarbonlar (petrol ve gaz)-bitüm
S_1/TOC	Bitümen İndeksi
S_2	Rock-Eval Pirolizinde 300 ^{o}C ile 600 ^{o}C arasında elde edilen, kerojenin parçalanması ile ortaya çıkan HC, resin ile asfaltenler vb. ekstrakt edilen bileşikler
S_2/S_3	Hidrokarbon Tip İndeksi
S_3	Rock-Eval Pirolizinde 300 ^{o}C ile 390 °C arasında oksijen bileşiklerin ayrışması ile elde edilen CO_2
S_4	Rock-Eval pirolizinde S_2 pikinin (C_R) elde edilmesinden sonra geriye kalan organik karbonun 600 °C hava veya oksijen atmosferi etkisi altında oksidasyon sonucu elde edilen CO_2
SCI	Spor Renk İndeksi
SCO	Sentetik ham petrol
Si	Silisyum
sn	Saniye
Te	Elmacık Formasyonu
TG	Termogravimetri
Ti	İshakçılar Formasyonu

Tk	Kocayataktepe Formasyonu
TKİ	Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü
T_{max}	Maksimum Sıcaklık (Kerojenin piroliz edildiği S_2 değerinin pik yaptığı yerdeki sıcaklık)
TOC (TOK)	Toplam Organik Karbon
TPAO	Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Genel Müdürlüğü
Ts	Seyitömer Formasyonu
Tsa	Yeşil Kil Üyesi
Tsb	Alt Linyit Üyesi
Tsc	Bitümlü Marn Üyesi
Tsd	Üst Linyit Üyesi
Tse	Sarı Kil Üyesi
WEC	Dünya Enerji Konseyi
wt %	Ağırlıkça yüzde
YYPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
Zn	Çinko
3B	3 Boyutlu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Çalışma alanının ölçeksiz yer bulduru haritası 1

Şekil 1.2 Rock Eval piroliz aşamasındaki süreçler (Bordenave 1993) 23

Şekil 1.3 Organik fasiyesler ve çökelme ortamları arasındaki ilişkinin şematik gösterimi 28

Şekil 2.1 Ülkemiz ve çevresinin tektonik birlikleri (Okay ve Tüysüz 1999)..... 29

Şekil 2.2 Kütahya ve çevresinin Erken Miyosen-Pliyosen ve Kuvaterner evrimi ile günümüz tektonik durumu gösteren blok diyagram 33

Şekil 2.3 Kütahya ve çevresinin günümüz topoğrafyası ve tektonik durumu (Özburan 2009'dan değiştirilerek)..... 34

Şekil 2.4 Kütahya ilinde yapılmış olan bazı stratigrafik çalışmaların karşılaştırılması (Dikmen 2005'ten değiştirilerek) 36

Şekil 2.5 Seyitömer/Kütahya jeoloji haritası (Şengüler 1999'dan değiştirilerek) 42

Şekil 2.6 Şengüler (1999) tarafından hazırlanan Seyitömer/Kütahya genelleştirilmiş ... 43

Şekil 2.7 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu genel ölçülmüş stratigrafik kesit 45

Şekil 2.8 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu bitümlü marn 47

Şekil 2.9 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu bitümlü marn 48

Şekil 2.10 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu bitümlü marn 49

Şekil 3.1 Tortul kayaçların organik ve inorganik bileşenleri 54

Şekil 3.2 ÖSK'da numunelerin alınma seviyesi (cm) – TOC (%) içeriği ile kaynak 60

Şekil 3.3 Kerojen tipleri ve türettikleri hidrokarbonlar (Shahnawaz 2015'den 63

Şekil 3.4 ÖSK'da numunelerin alınma seviyesine (cm) bağlı olarak HI (mg HC/ g TOC) 66

Şekil 3.5 Bölgedeki bitümlü marnların HI-OI diyagramı (Van Krevelen 1993) 67

Şekil 3.6 Bölgedeki bitümlü marnların HI-T_{max} diyagramı (Hunt 1995, Mukhopadhyay 68

Şekil 3.7 Bölgedeki bitümlü marnların S_2-TOC diyagramı (Langford ve Blanc-Valleron 69

Şekil 3.8 ÖSK'da numunelerin alınma seviyesi (cm) – S_2 (mg HC/ g kaya) içeriği ile . 70

Şekil 3.9 Derinlik ve sıcaklığa bağlı hidrokarbon jenerasyonu (Karcz 2016'dan 73

Şekil 3.10 Bölgedeki bitümlü marnların PI-T_{max} olgunlaşma ile kerojen dönüşüm 81

Şekil 3.11 Bölgede incelenen örneklerin [Bitümen İndeksi: S_1/TOC)*100] diyagramı . 87

Şekil 3.12 İncelenen örneklerin S_2 ve TOC değerlerine göre kaynak kaya 89

Şekil 3.13 Bölgedeki bitümlü marn örneklerinin HI –TOC diyagramı (Jackson vd. 91

Şekil 3.14 İncelenen örneklerin PY-TOC diyagramındaki konumları (Ghori 2002).....92
Şekil 3.15 Bölgeye ait bitümlü marn örneklerinin S_1 (mg HC/ g kaya) - TOC (wt %) ..93
Şekil 3.16 İncelenen örneklerin RC (%) - TOC (%) diyagramı (English vd. 2004).....94
Şekil 3.17 İncelenen örneklerin PC (%) – TOC (%) diyagramı (English vd. 2004).....94
Şekil 3.18 MFA petrol içeriği (L/ton)-TOC (%) diyagramı 97
Şekil 3.19 MFA petrol içeriği (L/ton)-S_1 (mg HC/ g kayaç) diyagramı 98
Şekil 3.20 MFA petrol içeriği (L/ton)-S_2 (mg HC/ g kayaç) diyagramı 99
Şekil 3.21 MFA petrol içeriği (L/ton)-HI (mg HC/ g TOC) diyagramı.....100
Şekil 3.22 HB-7 no.lu örneğe ait gaz kromatogramı 105
Şekil 3.23 HB-12 no.lu örneğe ait gaz kromatogramı 106
Şekil 3.24 HB-18 no.lu örneğe ait gaz kromatogramı 106
Şekil 3.25 İncelenen örneklerin Pr/Ph – CPI diyagramındaki konumları.....111
Şekil 3.26 İncelenen örneklerin petrollerin olgunlaşma düzeyi ile ilişkilendirilmiş 111
Şekil 3.27 İncelenen örneklerin Pr/n-C_{17}-Ph/n-C_{18} diyagramındaki konumları 113
Şekil 3.28 İncelenen örneklerin Pr/nC_{17}-Ph/nC_{18} diyagramları (a) Çökelim ortamı (Sarı vd. 2004) ve (b) Kerojen tayini (Chaula vd. 1987).....113
Şekil 3.29 Bölgeden alınan HB-7 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 191.....120
Şekil 3.30 Bölgeden alınan HB-7 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 217.....120
Şekil 3.31 Bölgeden alınan HB-12 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 191.....121
Şekil 3.32 Bölgeden alınan HB-12 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 217.....121
Şekil 3.33 Bölgeden alınan HB-18 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 191.....122
Şekil 3.34 Bölgeden alınan HB-18 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 217.....122
Şekil 3.35 Bölgedeki bitümlü marnlarda C_{27}, C_{28} ve C_{29} steran bolluklarını ve çökelme.....127
Şekil 3.36 Bölgedeki bitümlü kayaçlara ait 5 adet örnek üzerinde gerçekleştirilen 136
Şekil 3.37 Bölgedeki bitümlü marn örneklerinin maseral grup bileşiminin ve 136

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Türkiye'deki bitümlü kayaçların rezervleri 6

Çizelge 1.2 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda ve civarında yapılmış bilimsel çalışmalar 7

Çizelge 3.1 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'na ait bitümlü kayaç numunelerinin Rock Eval piroliz analizi verileri 57

Çizelge 3.2 Bazı araştırmacılara göre TOC ile kaynak kaya petrol potansiyelinin sınıflandırılması 58

Çizelge 3.3 Bölgedeki bitümlü marnların bazı araştırmacılara göre toplam organik madde miktarları ve kaynak kaya potansiyelleri 59

Çizelge 3.4 Kerojen tiplerinin mikroskobik görüntüleri 61

Çizelge 3.5 Kerojen tiplerinin kaynağı ve karakteristikleri 62

Çizelge 3.6 HI verilerine göre kerojen ve HC tipleri 64

Çizelge 3.7 İncelenen numunelerin HI verilerine göre kerojen ve hidrokarbon tipleri 65

Çizelge 3.8 S_2/S_3 oranına göre organik madde tipi 71

Çizelge 3.9 İncelenen numunlerin S_2/S_3 oranına göre kerojen tipleri 71

Çizelge 3.10 Ham petrolün sınıflandırılması 72

Çizelge 3.11 Bazı araştırmacılar tarafından kerojen tipine ve T_{max} (°C) parametrelerine göre olgunluk derecelerinin sınıflandırılması 77

Çizelge 3.12 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'na ait bitümlü marn örneklerinin Tmax (°C) ve olgunlaşma parametreleri 78

Çizelge 3.13 Üretim İndeksi (PI) sınır değerlerine göre olgunlaşma düzeyi 79

Çizelge 3.14 İncelenen örneklerinin PI değerleri ve olgunlaşma düzeyleri 80

Çizelge 3.15 S_2/S_3 oranlarına göre organik maddenin olgunlaşma durumu ve hidrokarbon potansiyeli 81

Çizelge 3.16 İncelenen numunelerin S_2/S_3 oranları ve HC potansiyelleri 82

Çizelge 3.17 Organik maddenin petrol potansiyelinin tespiti için kullanılan TOC ile S_1 ve S_2 değerleri 84

Çizelge 3.18 İncelenen numunelerin S_1'e (mg HC/g kaya) göre petrol potansiyeli 85

Çizelge 3.19 İncelenen örneklerin Bitümen İndeksi: S_1/TOC değerlerine göre kaynak kayadan petrol atım durumu……..…….86

Çizelge 3.20 İncelenen numunelerin S_2'ye göre petrol potansiyelleri.....88

Çizelge 3.21 S_2/S_3 oranlarına göre kaynak kayanın hidrokarbon tipi.....89

Çizelge 3.22 İncelenen numunelerin S_2/S_3 oranlarına göre hidrokarbon tipleri.....90

Çizelge 3.23 Potansiyel Ürün ile kaynak kaya potansiyelinin değerlendirmesi.....91

Çizelge 3.24 İncelenen numunelerin Potansiyel Ürün değerleri ile kaynak kaya potansiyelleri arasındaki ilişki.....92

Çizelge 3.25 Bazı araştırmacılara göre Fischer Assay verimine (petrol içeriği) ilişkin ekonomik değerlendirme.....96

Çizelge 3.26 İncelenen örneklerde bazı araştırmacılara göre Modified Fischer Assay verimine ilişkin ekonomik değerlendirme kriterleri.....…..96

Çizelge 3.27 Fischer Assay verimi (L/ton) - ekonomik değerlendirme kriterleri.....97

Çizelge 3.28 Modified Fischer Assay verimi (L/ton)-TOC (%) verilerine ilişkin değerlendirme.....97

Çizelge 3.29 Modified Fischer Assay verimi (L/ton)-S_1 (mg HC/ g kayaç) verilerine ilişkin değerlendirme.....98

Çizelge 3.30 Modified Fischer Assay verimi (L/ton)-S_2 (mg HC/ g kayaç) verilerine ilişkin değerlendirme.....99

Çizelge 3.31 Modified Fischer Assay verimi (L/ton)-HI (mg HC/ g TOC) verilerine ilişkin değerlendirme.....100

Çizelge 3.32 Depolanma ortamı belirteci olarak kullanılan halkasız biyomarkerler.....104

Çizelge 3.33 Bölgede incelenen örneklerin Pr/Ph değerleri ve buna ilişkin redoks koşulları.....109

Çizelge 3.34 CPI değerlerinin karasal bitkiler ve denizel organizmalarda dağılımı.....110

Çizelge 3.35 İncelenen örnekler için hesaplanan gaz kromatografi parametreleri.....112

Çizelge 3.36 Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkalı biyomarkerler.....115

Çizelge 3.37 Değişik tipte organik madde girdisinden oluşan petrol ve bitümlerin bazı tipik karakteristikleri.....116

Çizelge 3.38 Karbonat ve şeyl kayalarından türeyen petrollerin özellikleri.....116

Çizelge 3.39 m/z 191 Kromatogramlarındaki iyon fragmentogramı triterpan pikleri..117

Çizelge 3.40 m/z 217 Kromatogramlarındaki iyon fragmentogramı steran pikleri.....118

Çizelge 3.41 m/z 191 (triterpan) ve m/z 217 (steran) GC-MS değerleri ile hesaplanan biyomarker verileri.....119

Çizelge 3.42 İncelenen örneklerde m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromatogramları kullanılarak organik fasiyes ve çökelim ortamına ilişkin hesaplanan biyomarker parametreleri.....123

Çizelge 3.43 İncelenen örneklerin m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromatogramları kullanılarak organik maddenin olgunluk parametrelerine ilişkin hesaplanan biyomarker parametreleri.....132

Çizelge 3.44 Bölgedeki bitümlü marn örneklerinin organik petrografik ve piroliz verilerinin değerlendirilmesi.....138

Çizelge 3.45 Bölgedeki organik fasiyes dağılımı.....139

Çizelge 3.46 Bölgedeki organik fasiyesler ve ortamsal faktörler arasındaki ilişki.....139

FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

Fotoğraf 1.1 Modified Fischer Assay analiz cihazı 25

Fotoğraf 1.2 Bitümlü şeyllerin MFA'da retortlama aşamaları..... 25

Fotoğraf 2.1 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu genel ölçülmüş stratigrafik kesit-sahadan genel görünüm..... 46

Fotoğraf 2.2 HB ÖSK alanına ait bitümlü marn tabakası 50

Fotoğraf 2.3 HB ÖSK alanına ait bitümlü marn tabakası 50

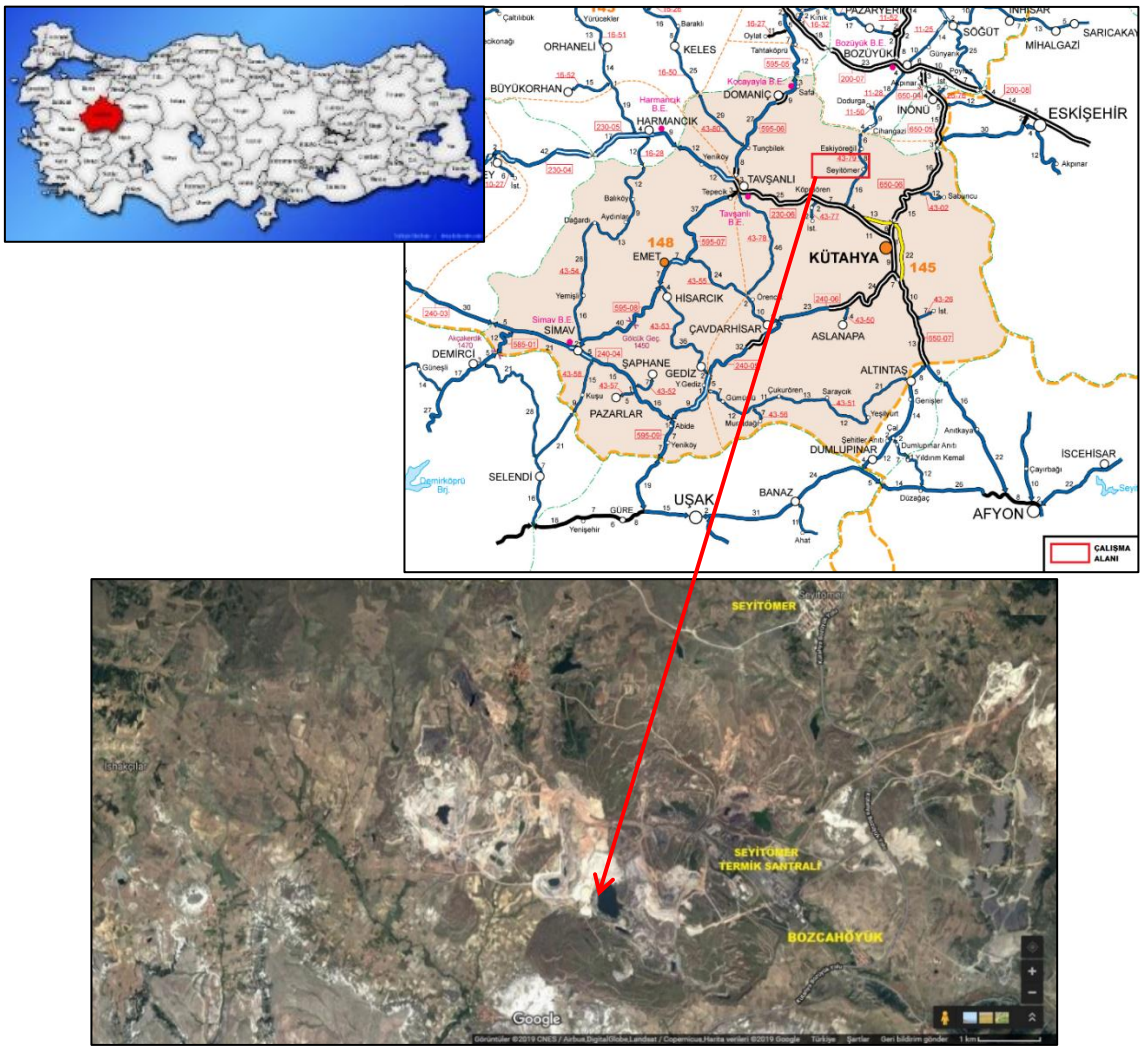
Fotoğraf 2.4 HB ÖSK alanına ait bitümlü marn tabakasının genel görüntüsü 51

1. GİRİŞ

Bu çalışmayla, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal değerlendirmesi yapılarak hidrokarbon potansiyelinin ortaya çıkarılması hedeflenmiştir.

1.1 Çalışma Alanının Konumu

Bu tez kapsamındaki çalışma sahası, Kütahya ilinin merkezine 30 km uzaklıkta, Seyitömer Beldesine bağlı Bozcahüyük mevkisi civarında, 1/25.000 ölçekli İ23-c3, c4 paftalarında bulunmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Çalışma alanının ölçeksiz yer bulduru haritası

Çalışma alanı, DKD-BGB uzanımlı bir Neojen Havzası'nda olup deniz seviyesinden 1.100m-1.300m arasında değişen yükseklikliere sahiptir.

Çalışma sahasında; Ege, Marmara ve İç Anadolu Bölgeleri arasındaki geçiş iklim etkisi görülmektedir. Sıcaklık şartları açısından İç Anadolu iklimi, yağış şartları ise Marmara Bölgesi iklimi etkisi altındadır. Bölgenin bitki örtüsü olarak karaçam, meşe, ardıç ve kızılçamlardan oluşan ormanlar, bölgenin yüksek kesimlerinde geniş alanlar kaplarken, alçak kesimlerinde ise bozkır hakimdir.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bu tezde, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü kayaçların organik jeokimyasal özellikleri incelenerek, bölgenin çökelim ortam koşulları ve hidrokarbon potansiyelinin değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, Bozcahüyük köyünün kuzeybatısında yer alan linyit açık ocak madenindeki, stratigrafik kesit ölçümünün de yapıldığı Höyük Panosu lokasyonunda, Orta-Geç Miyosen yaşlı, organik maddece zengin, baskın olarak marn litolojisindeki marn-kiltaşı ardalanmasından oluşan bitümlü kayaçların organik jeokimyasal verilerinin değerlendirilmesi ile; organik madde miktarı, tipi ve olgunlaşmaları, kaynak kaya litolojileri, çökelim ortamları ve kaynak kayanın petrol içeriği tespit edilerek çalışma alanının hidrokarbon potansiyelinin belirlenmesi ve bu potansiyelin milli enerji hassasiyeti açısından ülkemiz enerji arzına sağlayacağı katkıları hedeflenmiştir.

Bu hedefler doğrultusunda, global anlamda alternatif enerji kaynak arayışları ve yerli kaynakların artırılması kapsamında bitümlü kayaçlardan temin edilecek sentetik petrol hidrokarbonuna neden ihtiyaç duyulduğuna;

- Artan enerji talebi,
- Dışa bağımlılığın artması ve buna ilişkin olarak yükselen enerji faturası,
- Büyük ölçekte yeni petrol ve doğal gaz rezervleri keşiflerinin yapılamaması,
- Mevcut sahalardaki üretim düşüşleri ve rezerv ömürlerinin kısıtlı olması,

- Fosil yakıtlara olan bağımlılığın %88 civarında ve bu bağımlılığın uzun yıllar devam edecek olması,
- Petrol fiyatlarındaki aşırı dalgalanmalar

dikkate alınarak değinilmeye çalışılmıştır.

2017 yılı verileri incelediğinde, dünyada birincil enerji kaynakları arasında toplam fosil yakıt tüketim oranı %85,2 (Petrol %34,2, Gaz %23,4, Kömür %27,6), nükleer güç tüketimi %4,4 ve toplam yenilenebilir enerji tüketimi %10,4 (Hidro %6,8, diğer %3,6) olarak gerçekleşmiştir (BP 2018). Ülkemizde ise 2017 yılı verileri incelendiğinde, birincil enerji arzında toplam fosil yakıt tüketim oranı %87,7 (Petrol %30,5, Gaz %30,0, Kömür %27,2) ve toplam yenilenebilir enerji tüketimi %12,3 (Hidro %3,4, diğer %8,9) olarak gerçekleşmiştir (EİGM 2019). Ülkemizde fosil yakıtlara olan bağımlılık, dünya ortalamasının da üzerinde olup global ölçekte yapılan projeksiyonlarda, bu bağımlılığın uzun yıllar devam edeceği öngörülmektedir.

2017 yılındaki 233,8 milyar Dolar ithalat faturası içerisindeki enerji ithalat faturamız, 37,2 milyar Dolar olarak gerçekleşmiştir. Ortalama Brent petrol fiyatı 54,19 Dolar/varil'dir. Ortalama Brent petrol fiyatının 98,9 Dolar/varil olduğu 2014 yılında ise 242,2 milyar Dolar ithalat faturası içerisindeki enerji ithalat faturamız 54,9 milyar Dolar olarak gerçekleşmiştir (Ticaret Bakanlığı 2019). Petrol fiyatları varil başına ortalama 2000 yılında 29 Dolar, 2012 yılında 112 Dolar, 2014 yılında 99 Dolar, 2016 yılında 43 Dolar ve 2017 yılında ise 54 Dolar'dır (BP 2018). 2019 yılı Ocak ayı itibariyle Brent petrol ortalama varil fiyatı 62 Dolar'dır. Dışa bağımlığımız ham petrolde %94, doğal gazda ise %99,5 olduğu değerlendirildiğinde, ham petrol varil fiyatlarındaki aşırı dalgalanmalar, enerji ithalat faturası üzerinde belirleyici rol üstlenmektedir.

Dünyada 2017 yılı petrol rezervi 1,7 trilyon varil olup yıl içerisindeki üretim 33,8 milyar varildir ve petrol rezerv ömrü ise 50 yıldır. Doğal gaz rezervi 193,5 trilyon m^3 olup yıl içerisindeki üretim 3,68 trilyon m^3 dür ve doğal gaz ömrü ise 53 yıldır (BP 2018). Ülkemizde ise 2017 yılında ham petrol rezervi 365 milyon varil, yıl içerisindeki üretim 17,8 milyon varil ve petrol rezerv ömrü 20 yıldır. Doğal gaz rezervi ise 4,3 milyar m^3, yıl içerisindeki üretim 365 milyon m^3 ve doğal gaz rezerv ömrü 12 yıldır

(MAPEG 2019). Büyük ölçekte yeni petrol ve doğal gaz rezervleri keşiflerinin yapılamaması durumunda ve tüketim oranlarının artması baz alındığında rezerv ömürlerinin çok kısıtlı olduğu aşikardır.

Nüfus, sanayileşme ve kentselleşme ile petrole ve doğal gaza olan bağımlılığın doğrusal oranda artarak devam ettiği göz önüne alındığında; bitümlü kayaçların, alternatif enerji ve yerli kaynak kapsamında teknolojik gelişmelere bağlı olarak ekonomimize kazandırılması, enerjide dışa bağımlılığımızın azaltılması açısından önem arz etmektedir.

Estonya'da, Brezilya'da, Çin'de, İsrail'de, Almanya'da ve Rusya'da bitümlü şeyl rezervlerinden, sentetik petrol üretimi gerçekleştirilmektedir. Dünyada yerinde (insitu) veya bulunduğu ortam dışında-yüzeyde (exsitu) retortlama-ısıtma yöntemiyle, bitümlü kayaçlardan sentetik petrol elde edilmektedir. Ayrıca, laboratuvar ortamında bu kayaçlardan, çözeltilerle (ekstraksiyon yöntemi) sentetik petrol eldesi çalışmaları devam etmektedir. Bitümlü kayaçlardan sentetik petrol eldesi dışında; Estonya, Avustralya, Fransa, İskoçya ve diğer ülkelerde petrolden elde edilen 80.000 civarında yan ürün (yapay lif, gübre, filmler, kozmetik ürünler, besin maddeleri, vb.) üretilmektedir. Dünya bitümlü kayaç rezervlerinin ortalama petrol üretim potansiyeli, 35-40 litre/ton'dur (Döner 2012).

Organik çözücülerde çözünmeyen kerojen ile organik çözücülerde çözünebilen bitüm organik maddelerini içeren, ince taneli ve çoğunlukla laminalı yapı gösteren sedimanter kayaçlar olarak bilinen ***bitümlü şeyller***; dünyada teknolojik gelişmelere bağlı olarak, sentetik petrol ve gaz üretimi ile enerji üretiminde, termik santrallerde düşük kaliteli kömürlerle birlikte yakılmasında, içerisinde bulundurduğu ana, iz ve nadir toprak elementleri üretiminde, üretim endüstrisinde (kağıt, ilaç, boya, plastik vb.), seramik, çimento ve gübre sektöründe ve aktif karbon üretiminde değerlendirilebilmektedir.

Dünyada 27 ülkede ve toplam 600 lokasyonda bulunan bitümlü şeyl kaynaklarının, yaklaşık 8 trilyon varil bitümlü şeyl petrolü eşdeğer rezervine sahip olduğu ve bu rezervin de yaklaşık 1,7 trilyon varilinin ticari olarak üretilebilir olduğu

değerlendirilmektedir. Rezerv sıralaması; ABD (2.085 milyar varil), Rusya (248 milyar varil), DR Kongo (100 milyar varil), Brezilya (82 milyar varil), İtalya (73 milyar varil), Fas (53 milyar varil), Ürdün (34 milyar varil), Avusturalya (32 milyar varil), Estonya (16 milyar varil) ve Çin (16 milyar varil) olarak değişmektedir (Knaus vd. 2010).

Ülkemizde, Bolu Mengen ilçesinde yer alan bitümlü şeyllerdeki petrol potansiyelinin tespitine yönelik Alman uzmanlar tarafından II. Dünya Savaşı yıllarında çalışmalar yapılmış ancak ekonomik bulunmadığı için çalışma sona erdirilmiştir. 1970'li yıllarda petrol krizi yaşanması nedeniyle petrollü şeyller tekrar gündeme alınmıştır (Şengüler 2007). Daha sonraki süreçte, ülkemizde bitümlü kayaçlarda yapılan çalışmalarda, petrol içeriğinin düşük çıkması ile bitümlü kayaçların kalınlığının ve yayılımlarının homojen olmaması nedenleriyle, bu kayaçlardan sentetik petrol eldesinden ziyade, gelişen yakma teknolojilerine bağlı olarak, bitümlü kayaçların termik santrallerde linyit ile birlikte katı yakıt olarak değerlendirilmesini gündeme getirmiştir.

1999 yılı Dünya Enerji Konseyi (WEC) üyesi ülkelerin çalışmalarını kapsayan "Dünyada Petrollü Şeyl Kaynakları, Rezervleri ve Sentetik Ham Petrol (SCO) Üretim miktarları" raporuna göre, ülkemizde Görünür + Muhtemel 1,64 milyar ton bitümlü şeyl, işletilebilir 267 milyon ton bitümlü şeyl rezervi bulunmaktadır (Çizelge 1.1). Son yıllarda, Ereğli (Konya) ve Bor (Niğde) bitümlü şeyl sahalarında yaklaşık 8 milyar ton rezerv tespit edilmiştir (Çizelge 1.1). Bu potansiyelin de ülkemizdeki mevcut rezervlere ilave edilmesi ile 9,6 milyar ton bitümlü şeyl rezervi olduğu ortaya çıkmaktadır (Murat 2010). Ayrıca, Altun vd. (2006), Beydili ve Demirci sahalarında toplam 472 milyon ton bitümlü şeyl potansiyeli olduğunu ileri sürmüştür. Ülkemizde 1 ton bitümlü şeylden alınabilecek petrol miktarı ise 56 kg olarak verilmiştir (Şengüler 2011).

Çizelge 1.1'de ülkemizdeki bitümlü kayaçların rezervleri değerlendirildiğinde, toplam 10 milyar 113 milyon ton rezerv olduğu görülmektedir. Bu rezervler daha çok mümkün ve muhtemel rezervler olup sondajlar ile 3B görünür rezervlerinin tespit edilmesi gerekmekte ve hatta bahsi geçen sahaların dışında, ülke genelinde daha geniş kapsamlı ve detaylı çalışmalar yapılarak bitümlü kayaçların kesin görünür rezervlerinin tespit edilmesi önem arz etmektedir. Söz konusu potansiyel ele alındığında, MTA'nın

verilerine göre ülkemizde 17,5 milyar ton olan linyit rezervinden sonra, ülkemiz enerji kaynakları arasında ikinci sırada yer aldığı görülmektedir.

Literatürde her ne kadar bitümlü şeyl olarak geçse de, ülkemizde yapılan çalışmalarda bitümlü şeylin dışında bitümlü şist ve bitümlü marn olarak da anılmaktadır. Bu tez kapsamındaki çalışma sahası olan Seyitömer Linyit Havzası'nda Bozcahüyük bölgesinde, baskın olarak marn litolojisindeki marn-kiltaşı ardalanmasından oluşan bitümlü kayaçlar, bitümlü marn olarak anılacaktır.

Yukarıda sayılan nedenlerden ötürü, hidrokarbon potansiyeli açısından alternatif enerji kaynağı olan bitümlü kayaçların, milli enerji kapsamında ekonomiye kazandırılarak hidrokarbondaki dışa bağımlılığımızın azaltılmasının amaçlanması, bu tezin önemini ortaya koymaktadır.

Çizelge 1.1 Türkiye'deki bitümlü kayaçların rezervleri

Referans	**Saha Adı**	**Ortalama Isıl Değer (kcal/kg)**	**Ortalama Bitüm %**	**Görünür (Milyon ton)**	**Muhtemel (Milyon ton)**	**Toplam (Milyon ton)**
MTA, İL MADEN POTANSİYELLERİ	Beypazarı, Ankara	963	5,5	327,68	-	**327,68**
	Seyitömer, Kütahya	860	7,0	83,32	38,85	**122,17**
	Himmetoğlu, Bolu	1.390	10,0	65,97	-	**65,97**
	Hatıldağ, Bolu	774	5,0	78,37	281,59	**359,96**
	Mengen, Bolu	1.000	8,3	-	50,00	**50,00**
	Ulukışla, Niğde	851	5,3	-	130,00	**130,00**
	Bahçecik, Kocaeli	1.060	8,5	-	42,00	**42,00**
	Burhaniye, Balıkesir	732	4,0	-	15,60	**15,60**
	Dodurga, Çorum	365	2,5	-	138,00	**138,00**
	Sarıcakaya, Eskişehir	800	5,2	-	300,00	**300,00**
	Çeltik, Amasya	541	3,1	-	90,00	**90,00**
			Toplam	**555,34**	**1.086,04**	**1.641,38**
	Saha Adı	**Isıl Değer (kcal/kg)**	**Ortalama Bitüm %**	**Görünür (Milyon ton)**	**Muhtemel (Milyon ton)**	**Toplam (Milyon ton)**
(Altun vd. 2006)	Beydili, Ankara	800	-	-	300,00	300,00
	Demirci, Manisa	2.140 (1.536-3.536)	-	-	172,00	172,00
(Murat 2010)	Konya Ereğli-Niğde Bor	-	-	-	8.000,00	8.000,00
			Toplam	**-**	**8.472,00**	**8.472,00**
			GENEL TOPLAM	**555,34**	**9.558,04**	**10.113,38**

1.3 Önceki Çalışmalar

Bu bölgede, linyitin varlığından dolayı çoğunlukla genel ve ekonomik jeoloji amaçlı araştırmalar yapılmıştır. Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda ve civarında yapılan çalışmalar, araştırmacı, tarih, çalışma konusu, çalışılan alan ve literatüre katkısı hususlarına göre çizelge 1.2'de değerlendirilmiştir.

Çizelge 1.2 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda ve civarında yapılmış bilimsel çalışmalar

ARAŞTIRMACI	TARİH	ÇALIŞMA KONUSU	ÇALIŞTIĞI ALAN	LİTERATÜRE KATKISI
CARVOUNIDES	1915	Linyit mostraları	Seyitömer/Kütahya	Mostra Krokisi
ZIEGLER	1936	Linyit potansiyeli ve bitümlü marnların ilk kez ayırtlanması	Seyitömer/Kütahya	Genel ve ekonomik jeoloji
MAUCLER	1936	Linyitlerin petrografik incelemesi	Seyitömer/Kütahya	Genel jeoloji-petrografik değerlendirme
PEKMEZCİLER	1953	Stratigrafinin belirlenmesi, jeolojik harita ve kesitlerin oluşturulması	Seyitömer/Kütahya	Genel jeoloji
BARUTOĞLU	1954	Linyit yatağı batı şimal parçasının tenörü ve işletmeye elverişliliği	Seyitömer/Kütahya	Genel ve ekonomik jeoloji
REUL	1955	Linyit yatakları jeolojisi	Seyitömer/Kütahya	Genel, yapısal ve ekonomik jeoloji
BRELIE	1955	Linyit damarlarının mikropaleontolojik değerlendirilmesinin yapılması	Seyitömer/Kütahya	Mikropaleontoloji
LEBKUCHNER	1957	Neojen kayaçların ayırtlanması, Seyitömer Formasyonu'nun litolojik ve yaş tayininin yapılması	Seyitömer/Kütahya	Stratigrafi ve yaş tayini
LEBKUCHNER	1959	Ayrıntılı stratigrafinin belirlenmesi	Seyitömer/Kütahya	Stratigrafi
NAKOMAN	1968	Mikrofloraların tanımlaması ile stratigrafik sınıflandırılmasının yapılması	Seyitömer/Kütahya	Stratigrafi ve mikroflora

Çizelge 1.2 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda ve civarında yapılmış bilimsel çalışmalar (devam)

BESEME	1969	Bitümlü marnların ısıl değerlerinin ve rezerv hesabının yapılması	Kütahya, Seyitömer Havzası'nda doğuda Ayvalı köyü ile batıda İshakçılar köyü arası	Genel ve ekonomik jeoloji
ŞENGÜLER vd.	1982	Bitümlü marnların rezerv hesabının yapılması	Seyitömer/Kütahya	Genel ve ekonomik jeoloji
SARIYILDIZ	1987	Linyit kimyasal analizlerinin ve rezerv hesabının yapılması	Kütahya, Seyitömer Havzası'nda Kepez ve Arslanlı sahaları	Genel ve ekonomik jeoloji
HELVACI vd.	1987	Batı Anadolu'nun Neojen stratigrafisi ve ekonomik potansiyeli	Batı Anadolu	Genel ve ekonomik jeoloji
PÜTÜN vd.	1988	Chemistry and geochemistry of Turkish oil shale kerogens	Seyitömer/Kütahya Göynük/Bolu	Jeokimya
ŞENSÖZ	1994	Bitümlü şist ve linyitlerde birlikte piroliz ile sentetik yakıt eldesi	Seyitömer/Kütahya Göynük/Bolu	Jeokimya ve ekonomik jeoloji
ŞENER vd.	1995	Geological consideration for the economic evaluation of oil shale deposits in Turkey	Seyitömer/Kütahya Himmetoğlu ve Hatıldağ/Bolu Beypazarı/Ankara	Genel ve ekonomik jeoloji
YAVUZ vd.	1995	Linyitin petrografik analizinin ve palinolojik çalışmasının yapılması	Tavşanlı/Kütahya	Genel ve kömür jeolojisi
GÖRÜR vd.	1996	Türkiye'nin Tersiyer Havzaları ve kömür potansiyeli	Tersiyer Havzaları	Genel ve kömür jeolojisi
YANIK	1997	Kömür havzası killerinin jeolojisi, mineralojisi ve seramik endüstrisindeki kullanım olanakları	Seyitömer/Kütahya	Genel-kil ve ekonomik jeoloji
ŞENGÜLER vd.	1998	Bitümlü marnların termik santralde linyit ile birlikte CFBC akışkan yataklı reaktör yakma sisteminde değerlendirilmesi	Seyitömer/Kütahya	Genel ve ekonomik jeoloji

Çizelge 1.2 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda ve civarında yapılmış bilimsel çalışmalar (devam)

ŞENGÜLER	1999	Petrollü şeyllerin ekonomik kullanım olanaklarının araştırılması	Seyitömer/Kütahya	Genel jeoloji, paleoortam organik jeokimya sentetik petrol ve ekonomik jeoloji
KÖK vd.	2001	Thermal and geochemical investigation of Seyitömer oil shale	Seyitömer/Kütahya	Jeokimya ve ekonomik jeoloji
KARA GÜLBAY	2004	Kuzeybatı Anadolu'da Tersiyer yaşlı bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri, çökelme ortamları ve hidrokarbon potansiyeli	KB Anadolu Bölgesinde: Beypazarı/Ankara, Seyitömer/Kütahya, Himmetoğlu ve Hatıldağ/Bolu, Bahçecik/Kocaeli	Genel ve ekonomik jeoloji, jeokimyasal değerlendirme
HEPBAŞLI	2004	Oil shale as an alternative energy source	Türkiye Geneli	Genel ve ekonomik jeoloji
GÜRER vd.	2005	Kütahya çevresinin Neotektonik incelemesi	Kütahya	Genel jeoloji
DİKMEN	2005	Kömür-bitümlü marn geçişinin organik fasiyes özellikleri	Arslanlı köyü Seyitömer/Kütahya	Genel jeoloji ve paleo-iklim koşulları
DEMİRAL vd.	2006	Bitümlü şistlerin asit ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi	Seyitömer/Kütahya	Jeokimya ve ekonomik jeoloji
EKİNCİ	2006	Turkish oil shales potential for synthetic crude oil and carbon materials production	Türkiye Geneli	Ekonomik jeoloji
ALTUN vd.	2006	Oil shales in the world and Turkey; reserves, current situation and future prospects	Türkiye Geneli	Ekonomik jeoloji
ŞENGÜLER	2007	Asfaltit ve bitümlü şeylin Türkiye'deki potansiyeli ve enerji değeri	Bitümlü şeyl için ülke geneli ve asfaltit için Şırnak ili	Genel ve ekonomik jeoloji
KÖK vd.	2008	Application of EOR techniques for oil shale fields (In situ combustion approach)	Seyitömer/Kütahya Hatıldağ, Himmetoğlu ve Mengen/Bolu	Jeokimya ve ekonomik jeoloji

Çizelge 1.2 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda ve civarında yapılmış bilimsel çalışmalar (devam)

ÖZBURAN	2009	Kütahya ve çevresinin Neotektonik incelemesi	Kütahya	Genel-tektonik jeoloji
MURAT	2010	Ülkemizde yeni belirlenen petrollü şeyl, şeyl potansiyel rezervi ve yerinde şeyl petrolü üretiminin araştırılması	Türkiye Geneli	Ekonomik jeoloji
FIRATLIGİL	2012	Kütahya fayının kinematik özellikleri	Kütahya	Genel-yapısal jeoloji
ATACAN	2014	Bitümlü şeylin ve plastik atıkların birlikte pirolizi	Seyitömer/Kütahya	Ekonomik jeoloji, kimya, jeokimya

Carvounides (1915), Seyitömer/Kütahya mevkisindeki linyit mostralarının, bu mostralara olan ulaşım yollarının krokisini çizmiş ve buna ilişkin raporu hazırlamıştır.

Ziegler (1936), Seyitömer/Kütahya'daki linyit damarları ile bitümlü marnları ilk kez ayırtlamış ve linyit potansiyelini belirlemeye yönelik çalışmıştır.

Maucher (1936), Seyitömer/Kütahya'daki linyitleri petrografik açıdan incelemiştir.

Pekmezciler (1953), Seyitömer/Kütahya mevkisinde gerçekleştirilen sondaj verileri ile alttan üste doğru sırasıyla; konglomera, kil, linyit (esas damar), bitümlü marn, tüf, linyit (üst damar), tüf-kil ardalanması ve konglomeranın oluşturduğu bölgesel stratigrafiyi belirlemiş, jeolojik harita ve kesitleri hazırlamış ve rezervin tespitine yönelik daha kapsamlı çalışmaların yapılması gerektiğini ileri sürmüştür.

Barutoğlu (1954), Seyitömer/Kütahya linyit yatağı batı şimal parçasının tenörü ve işletmeye elverişliliği kapsamında 24 metreye varan kalınlıkta linyit potansiyeli olduğunu ve bu potansiyelin yine bu ilde inşası planlanan azot tesisi için kullanılabileceğini ifade etmiştir.

Reul (1955), havzanın batısındaki ve doğusundaki senklinal yapıya değinerek, stratigrafi ve kömüre ilişkin değerlendirmelerde bulunmuştur.

Brelie (1955), Seyitömer'de açılan 10 adet kuyudaki linyit damarından alınan numunelerde mikropaleontolojik araştırmalar yapmıştır.

Lebküchner (1957), Seyitömer'in doğusundaki ve kuzeydoğusundaki Neojen yaşlı kayaçları ayırtlamış, Seyitömer Formasyonu'nun tabanındaki yeşil killer ile üzerindeki esas damar olan linyitin, yeşilimsi gri kilin ve üst linyit damarının Orta-Geç Miyosen yaşlı olduğunu tespit etmiş, daha üstte yer alan kalker, marn ve tüflerden oluşan birime Pliyosen yaşını vermiştir.

Lebküchner (1959), Seyitömer Havzası'ndaki sondaj verilerini değerlendirerek; Miyosen tabanını konglomera, kumtaşı ve killer ile başlatmış, üzerine esas linyit damarının yeşil taban killerinin geldiğini, bunun da üzerinde esas linyit damarının, daha sonra kalkerli kumtaşı ile bitümlü marnın yer aldığını, bu istifin üzerine gelen üst linyit damarı ile kumtaşı, marn ve killerin, Miyosen yaşlı çökellerin üst seviyesini oluşturduğunu belirtmiştir. Pliyosen yaşlı çökelleri ise tüflü beyaz kalker, tüfit ve marn, kalker ve marn olarak 3 seviyede incelemiş, en genç Neojen istifinin Pliyosen ve Pleyistosen olduğunu ileri sürmüştür.

Nakoman (1968), Seyitömer Havzası'ndaki mikrofloraları tanımlayarak stratigrafik sınıflandırmayı yapmıştır.

Beseme (1969), Seyitömer Havzası'nda doğuda Ayvalı köyü ile batıda İshakçılar köyü arasında kalan bölgede, bitümlü marnların ısıl değer analizlerini değerlendirmiş, 1.000 kcal/kg ısıl değerinde 35 milyon ton bitümlü marn rezervi olduğunu ortaya koymuştur.

Şengüler vd. (1982), Seyitömer Havzası'nda TKİ sondaj verilerine göre 850 kcal/kg ısıl değerde 480 milyon ton bitümlü marn rezervi olduğunu, esas linyit damarının üzerindeki yaklaşık 10 metrelik bitümlü marnın steril seviyelerinin az ve kalitesinin

yüksek olduğunu belirterek yaklaşık 120 milyon tonluk bir rezerve sahip olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Sarıyıldız (1987), Seyitömer Havzası'nda Kepez ve Arslanlı sahalarındaki linyitin jeokimyasal analizlerine de yer vererek linyit rezerv ve örtü-kazı hesabında bulunmuştur. Ayrıca, çalışma alanının çökelim ortamını, yaşlı akarsu sistemi, göl sistemi ve genç akarsu sitemi olarak üç tortullaşma evresinden oluştuğunu ifade etmiştir.

Helvacı vd. (1987), Batı Anadolu'daki linyit, uranyum, borat ve bitümlü şeyl yataklarının; alüvyon yelpazesi, akarsu, göl ve lagün olmak üzere başlıca 4 ayrı fasiyeste depolandıklarını ifade etmişlerdir. Karasal Neojen istiflerinin, altta alüvyon yelpazesi ve akarsu, üstte gölsel çökeller ve volkanitlerden oluştuğunu, alüvyon yelpazesinin ve akarsu çökellerinin genellikle Menderes Masifi'nden türemiş kırıntılar olduğunu, aktif büyüme fayları ile denetlenen çöküntü alanlarının Miyosen'de alüvyon yelpazesi ve akarsu çökelleri ile dolduğunu, Neojen'e ait gölsel çökelimin genellikle durgun, sakin, bağımsız veya yer yer birbiriyle bağlantılı sığ göllerin piroklastik malzeme ile dolduğunu belirtmişlerdir.

Pütün vd. (1988), Seyitömer bitümlü şeylin mineralleri arındırılarak kuru bazda yapılan kısmi ve nihai analizlerde; %5,0 nem, %68,5 kül, %5,8 sabit karbon, %20,7 uçucu madde, 1.400 (kcal/kg) ısıl değer, %23,4 C, %3,6 H, %0,3 S, %1,1 N, kerojen H/C 1,62, kerojen O/C ise 0,21 değerlerine ulaşmışlardır. Kaynak kayanın olgunlaşmamış Tip I kerojen olduğunu ortaya koymuşlardır. Seyitömer bitümlü şeylin, 520-900 ^{o}C'de gerçekleştirilen pirolizinde kromatik seperasyonda; %45 alifatik, %35 aromatik ve %20 polar olduğunu ayrıca, solvent ekstraksiyonunda ise %90 alifatik, %5 polar ve %5 aromatik hidrokarbonlar görüldüğünü vurgulamışlardır.

Şensöz (1994), Seyitömer (Kütahya) ve Göynük (Bolu) bölgelerindeki bitümlü şist ve linyit oranının (%0-100) karışımlar ile piroliz yöntemiyle elde edilen sentetik sıvı ürünün, ham petrol ve şeyl petrolüne yakınlık gösterdiğini ve yakıt olarak kullanılabileceğini ileri sürmüştür. Ayrıca, Seyitömer sahasında normal ortam

pirolizinde 0,244-0,425 mm aralığında, 7 ^{o}C/dk ısıtma hızında, %99 bitümlü şist-linyit karışımında ve 520 ^{o}C piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmesinin uygun olduğunu ortaya koymuştur.

Şener vd. (1995), çeşitli araştırmacıların çalışmalarına da değinerek, Seyitömer (Kütahya), Himmetoğlu ve Hatıldağ (Bolu) ve Beypazarı (Ankara) bitümlü şeyl sahalarını çalışmışlardır. Seyitömer sahasındaki Miyosen yaşlı bitümlü marnlarının 5-29,5 m kalınlığında değiştiğini, kuvars, dolomit, muskovit-illit ve smektit ana minerallerinin ve feldspar, kalsit, pyrophyllite, hornblend, klorit ve aragonit minerallerinin iz miktarda yer aldığını, ana maseralların laminalı alg, polen, planktonik alg, lipodetrinit ve hümik iz organik maddelerinin bulunduğunu, kalorifik değerin 750-1.015 kcal/kg ve petrol içeriğinin %5 (54,3 L/ton), kükürt içeriğinin oldukça düşük %0,9, TOC değerinin ortalama %6,9 (%1,3-%27,6) olduğunu, ana linyit damarının işletilebilmesi için dekapaj malzemesi olarak atılan bitümlü marnın yaklaşık 110 milyon ton rezerve sahip olduğunu, bunun da akışkan yataklı sistemde %20 bitümlü marn ile %80 linyit karışımının yakılarak daha verimli sonuçlar elde edileceğini ileri sürmüşlerdir.

Yavuz vd. (1995), Tavşanlı/Kütahya Havzası'ndaki kömürün yaşını, kömürleşme derecesini ve kimyasal özelliklerini değerlendirmiş, petrografik analizleri incelemiş, maserallerin dağılımı ve vitrinit yansıma değerlerine göre linyiti "yarı bitümlü" kömür olarak sınıflandırmış ve sporomorf topluluğu incelemeleri ile palinoloji çalışmaları sonucunda linyitin Erken-Orta Miyosen yaşında olduğunu ortaya koymuşlardır.

Görür vd. (1996), kömürün genellikle havzanın dolmaya başladığı evrelerde oluştuğunu, stratigrafik olarak da istifin üst seviyelerinde yer aldığını, bu nedenle bu istifi üzerleyen havzanın oluşumundan önce meydana gelen yükselme aşınma sırasında önemli ölçüde yok olduğunu ifade etmişlerdir. Havza oluşumları sırasında şiddetli deformasyon ve aşınmanın görülmediğini veya bu olaylardan korunabilmiş alanların kömür potansiyellerinin yüksek olacağını, diğer bölgelerde meydana gelen dağ arası havzaların, yanal atımlı fay kontrollü havzaların ve graben havzalarının kömürün korunması bakımından oldukça elverişli çökelim alanları olduğunu belirtmişlerdir.

Yanık (1997), Seyitömer kömür havzası kil jeolojisini, mineralojisini ve seramik sektöründeki kullanım olanaklarını değerlendirmiştir. Bölgedeki killerin illit ve klorit olduğunu, Al, Si, K, Fe ve Mg ana elementlerinin tespit edildiğini, bu killerin orijinlerinin, tabandaki serpantinden türediğini ileri sürmüştür.

Şengüler vd. (1998), CFBC (Circofluid Fluidized Bed Combustor) akışkan yataklı reaktör yakma sisteminin test sonuçlarına göre, Seyitömer bitümlü marnlarının linyit ile birlikte karıştırılarak yakılmasında duraylı bir yanmanın gerçekleştiğini, bu karışımın kullanılarak linyit tasarrufunun sağlanacağını ve kirletici emisyonların da çok düşük düzeyde kaldığını ifade etmişlerdir.

Şengüler (1999), Seyitömer/Kütahya Havzası'nda İ23-c3, c4 paftalarını kapsayan alanda alt linyit seviyesi üzerinde yer alan bitümlü marnlarda yapılan araştırmalarda, Almanya'daki pilot tesiste yaptırılan testlerde, Seyitömer'de bulunan termik santralde %80 linyit ile birlikte %20 bitümlü marn karışımı yakıldığında duraylı bir yanma sağlayacağını ortaya koymuştur. Ayrıca bitümlü marnların içerdiği karbonat nedeniyle emici bir özellik göstererek baca gazlarının desülfirizasyonuna yardımcı olduğu, yani çevresel etkilerin en aza indirileceği sonucuna varmıştır. Linyitin işletilmesi için dekapaj malzemesi olarak atılan bitümlü marnların, sentetik petrol eldesi için uygun olmadığını belirtmiştir. Seyitömer Havzası'nda TKİ tarafından gerçekleştirilen sondaj verilerinden ve MTA'nın yapmış olduğu sondajlardan yararlanılmış, sahanın 110 milyon ton bitümlü marn rezervine sahip olduğunu belirtmiştir. Bu çalışmada yapılan organik jeokimyasal değerlendirmede ise kerojen tipinin Tip II olduğu, göl ortamına çevredeki yüksek bitkilerden taşınan spor-polen ve göldeki alglerden oluşan bitümlü marnların petrol ana kayası olarak olgunlaşmamış zonda ve diyajenez safhasında olduğu tespit edilmiştir.

Kök vd. (2001), Seyitömer bitümlü şeyllerinde termal ve jeokimyasal araştırmalar yaparak, TG/DTG (termogravimetri) ve DSC (Diferansiyel tarama kalorimetrisi) kullanılarak bitümlü şeyllerin termal özelliklerini belirlemişlerdir. Oksidayon prosesinde, TG/DTG ve DSC grafiklerinde, Tip I/II kerojen olan bitümlü marnların 310

^{o}C'de ekzotermik özellik gösterdiğini ve GC-MS grafiklerinde anoksik ortamda çökeldiğini ve olgunlaşmamış safhada olduğunu ortaya koymuşlardır.

Kara Gülbay (2004), Kuzeybatı Anadolu'da yer alan Beypazarı, Seyitömer, Himmetoğlu, Hatıldağ, Gölpazarı, Bahçecik sahalarındaki petrollü şeyllerin organik jeokimyasal verilerini, çökelme ortamlarını ve hidrokarbon potansiyelini değerlendirmiştir. Bu çalışmada Seyitömer Havzası'nda; TOC (ortalama %9,17) ve HC Potansiyeli (S_2) (50,21 mgHC/gkaya) değerlerine göre yüksek HC potansiyeline sahip mükemmel kaynak kaya olduğu, HI değerlerine göre denizel etki altında kalan gölsel ortamda çökeldiği, yüksek HI ve S_2/S_3 değerlerinin petrol üretebilecek zonda olduğu, S_1/TOC*100 değerlerine göre olgunlaşmamış zonda olduğu, Kerojen tipinin baskın Tip I (algal-gölsel ortamı yansıttığı), nadiren Tip II (denizel) yani genel olarak Tip I-Tip II sınırına yakın olduğu, T_{max} değerinin 423 ^{o}C yani olgunlaşmamış safhada yer aldığı, HI değerinin 523-707 mg HC/g TOK, OI değerinin 48-65 mg HC/g TOK olarak hesaplandığı, yüksek HI düşük OI olduğu, bu değerlere göre Tip I kerojen olduğu, S_2/S_3 oranının 11,79 hesaplandığı ve Merrill'e göre bu oran >5 olduğu için petrol türetebilecek bir zonda olduğu, bitümlü marnın sahip olduğu HC potansiyel oldukça yüksek ancak PI ve T_{max} değerlerinin düşük olması sebebiyle olgunlaşmamış zonda olduğu, Vitrinit yansıma değerleri (%R_m) 0,315-0,352 ve SCI (spor color indeksi) değerinin 3-3,5 arasında olduğu yani organik maddenin olgunlaşmamış safhada olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerin GC ve GC-MS verileri ile desteklendiğini, olgunlaşmamış safhada olduğunu ve Pr/Ph değerinin anoksikliği yüksek derece gösterdiğini, Gamaseran'ın yüksek oranda bulunduğunu yani yüksek tuzlu çökelme ortamına işaret ettiğini, C_{26}'nın varlığının ve C_{25}'in olmamasının denizel olmayan bir çökelme ortamı gösterdiğini, biyomarker ve fosil çalışmasının da gölsel ortamı desteklediğini, genel olarak çökelme koşullarının olgunlaşmamış safhada anoksikliği yüksek tuzlu ve genellikle algal organik madde ve çok az miktarda karasal organik madde girdisinin olduğunu, muhtemelen zaman zaman denizel etkiye maruz kalan gölsel bir ortamda çökeldiğini ortaya koymuştur.

Hepbaşlı (2004), Seyitömer Havzası'na ilişkin yapılan birçok çalışmayı da derleyerek özetle; bitümlü şeyllerden ortalama 56 kg/ton sentetik petrol ürün elde edilebileceğine,

bu havzanın 500-1.015 kcal/kg ısıl değere sahip olduğuna, %6,9 TOC ve %0,9 sülfür içerdiğine, açık işletme ile işletilebilecek 110 milyon ton rezerve sahip olduğuna, bitümlü şeyllerinin %27 nem, %73,5 kül, %2,16 sabit karbon ve %10,0 uçucu madde parametrelerine sahip olduğuna, bitümlü şeylin ana minerallerinin genel olarak kuvars, dolomit, muskovit, illit ve smektit olduğuna, bitümlü şeylin 3m-29,5m arasında kalınlıkta değiştiğine, petrol içeriğinin %4-5,9 arasında olduğuna, bitümlü şeylin linyit ile birlikte pirolizinde, %99 bitümlü şeyl için 520 ^{o}C'de %32 değer ile maksimum petrol ürünü elde edildiğine, bunun da ham petrol ile aynı kimyasal özellikte olduğuna, olgunlaşmamış safhada Tip I kerojeni olan bitümlü şeylin, 500 ^{o}C'de 1,5 saat ısıtılarak karbonizasyon prosesi gerçekleştirildiğine, Almanya'daki akışkan yataklı pilot yakma tesisinde yapılan deneyde en iyi sonuca %20 bitümlü marn ve %80 linyit karışımında ulaşılabileceğine, NO_x gazının en düşük değerlerine ancak %50 bitümlü marn ve %50 linyit birlikte yakıldığında ulaşılabileceğine değinmiştir.

Gürer vd. (2005), Ege bölgesinin doğusunda yer alan Kütahya'nın, BKB uzanımlı bir havza içinde yer alan "Kütahya Grabeni" olan bu havzanın temelinde, güneyde çoğunlukla yeşil şist fasiyesindeki metamorfitler ile kuzeyde İzmir-Ankara Zonu'nun kapanma sürecine ilişkin kayıtları yansıtan ofiyolitik kayaların yüzeylendiğini belirtmişlerdir. Bu kompleks temel üzerine ise içerisinde önemli miktarda kömür barındıran Neojen yaşlı çökellerin ve volkanoklastiklerin uyumsuz olduğunu, Miyosen çökellerinin hem graben içinde hem de hostlar üzerinde yüzeylendiğini vurgulamışlardır. Grabenin dolgusunun, Pliyo-Kuvaterner yaşlı çökellerden oluştuğu için Pliyo-Kuvaterner yaşlı olduğunu ifade etmişlerdir.

Dikmen (2005), Seyitömer/Kütahya Neojen Havzası'ndaki Arslanlı köyü civarında kömür-bitümlü marn geçişinin organik fasiyes özelliklerini ve çökelme ortamlarını değerlendirmiştir. Yapılan 2 ayrı ÖSK'dan tespit edilen iki zonda, tabanda yer alan 4 m'lik kesimin karasal organik maddece zengin ince kırıntılı çökellerin ve zaman zaman allokton hümik kömürlerin, düşük enerjili, redoks potansiyeli yüksek tatlı su ortamında çökeldikleri bir evreyi temsil ettiğine değinmiştir. Bu evreyi, kimyasal çökelimin artması sonucu karbonatça zengin ince kırıntılı ve otokton sapropelik organik maddece zengin litolojilerin çökeldiği, redoks potansiyelinin düşmesine rağmen anoksik-disoksik

koşulların süregeldiği ve su kimyasının zaman zaman acı ve hatta tuzlu su yönünde değiştiği bir dönemi temsil eden yaklaşık 10 metrelik bir zonun izlediğini tespit etmiştir. Yine bu çalışmada, istifin sedimantolojik ve organik fasiyes özelliklerine bağlı olarak su derinliği değişken olan bir göl ortamına işaret ettiğini, başlangıçta bitkisel toplulukların zenginleşmesi için elverişli olan nemli iklimsel koşullarda, dengeli dolan, tabakalı bir tatlı su gölünü temsil eden çökelme ortamı olduğunu, daha sonra daha az yağışlı-kurak bir iklime bağlı olarak gelişen su eksikliği ve buna bağlı olarak allokton malzeme geliminin azaldığını ve kimyasal çökelmenin arttığı bir acısu gölüne dönüştüğünü ileri sürmüştür.

Demiral ve Şensöz (2006), Seyitömer (Kütahya) bitümlü şistlerinin asit ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi çalışmasında, çeşitli ekstraksiyonlar ile mineral maddeleri gidermeye çalışmış, bitümlü şistin kuru bazda %72,24 olan mineral madde içeriği, HCL ile ilk aşama neticesinde %64,31'e, ikinci aşama sonunda HCI-HF ile %17,24'e, üçüncü aşamada ise HCL-Zn tozu ile %14,63'e indirilmiş, başlangıçtaki mineral kısmın %93,42'sinin giderildiğini görmüş ve bitümlü şistten mineral maddenin giderilmesi ile ısıl değerin arttırıldığını ortaya koymuşlardır.

Ekinci (2006), Seyitömer Havzası'na ilişkin yapılan birçok çalışmayı da derleyerek özetle; Fischer Assay analiz sonuçlarına göre bitümlü şeylden %2,41 petrol, %1,51 gaz ve %88,67 artık (residual) elde edildiğini, yani düşük petrol içeriği var iken yüksek kül miktarı olduğunu, Tip I kerojene sahip bitümlü şeylin temsili damıtma sonrası; %14 nafta, %21,5 kerosen, %14,5 hafif gaz-petrol, %29 atmosferik gaz-petrol, %18 vakum damıtma ve %2 artık madde elde edildiğini, bitümlü şeyl ise piroliz edildiğinde FA yüzdesinin 7 gpt içerdiğini yani sentetik petrol üretimi açısından ekonomik olmayan bir potansiyel olduğunu, Heinze-m pirolizinde 520-900 ^{o}C arasında %28,2-38,1 petrol içeriği elde edilmişken ve sabit yataklı pirolizinde ise 550 ^{o}C'de %28 petrol içeriği olduğunu, 550 ^{o}C'de 4,3-12,3 cm/sn hızda verilen buharda %38-45 dafb petrol içeriği olduğunu, orijinal bitümlü şeyldeki kül oranı %64,44 iken HCL, HCL+Zn ve HF ile demineralizasyonu yapılarak sırasıyla kül oranının %63,26, %13,68 ve %6,36'ya kadar düşürüldüğünü belirtmiştir.

Altun vd. (2006), bitümlü şeylin dünyadaki potansiyeline değinerek Türkiye'deki alternatif enerji potansiyelini de vurgulamışlardır. Seyitömer bitümlü şeylin ortalama ısıl değerinin 848 kcal/kg, TOC değerinin %6,9, petrol içeriğin %5 yani 54,3 litre/ton, sülfür içeriğinin %0,9 olduğunu ve bitümlü marn kalınlığının ortalama 12,4m (3-29,5 m) ve %70'inin ise kül olduğunu ortaya koymuşlardır.

Şengüler (2007), Şırnak ilinde asfaltit ve Türkiye genelinde ise bitümlü şeylin potansiyeline ve enerji değerlerine ilişkin verilere değinmiştir. Literatürde genel olarak "petrollü şeyl" (oil shale) olarak anılan ve ısıtma prosesi ile petrol ve gaz üretebilen bu organik kayaçlar, bitümlü şist veya bitümlü şeyl olarak adlandırılmaktayken, Seyitömer sahasında bu birimlerin genellikle marn fasiyesinde çökelmesi sebebiyle bitümlü marn olarak belirtmiştir. Bu birimin gri, yeşilimsi gri ve yer yer kahverengi-gri renklerde olduğunu vurgulamıştır. Bu çalışmada, marn ve kiltaşı litolojisi baskın bitümlü kayaçların, gevrek ve yer yer plastik özellikte olduğunu, mevsimsel çökelime işaret eden 1-5 mm kalınlıkta değişen laminaların genellikle bitümlü marnın alt seviyelerinde yaygın olduğunu ve esas damar olan alt linyit seviyesinin üzerinde yayılım gösteren 5m'lik bitümlü marnların yüksek ısıl değere sahip olduğunu ileri sürmüştür. Seyitömer bitümlü marnlarının, bataklık ortamları ile bağlantılı göl ve lagün ortamlarında çökeldiğini ortaya koymuştur.

Kök vd. (2008), Seyitömer, Himmetoğlu ve Hatıldağ sahalarındaki bitümlü kayaçlardan yerinde ısıtma yöntemleri ile sırasıyla 4,46 L/ton, 32,22 L/ton ve 18,27 L/ton sentetik petrol eldesi sağlamışlardır. Himmetoğlu ve Hatıldağ sahalarında yerinde ısıtma yöntemi ile daha verimli sonuçlar alınabileceğini ortaya koymuşlardır.

Özburan (2009), Kütahya ve çevresinde Paleotektonik ve Neotektonik tektonizmalarının iyi gözlendiğini, İzmir-Ankara Okyanusu'nun kapanması sonrasında K-G yönlü sıkışmalı-transpresif tektonizmasının Paleotektonik dönemi kontrol ettiğini, bölgede Permiyen-Geç Kretase yaşlı temel üzerinde K-G uzanımlı oblik fay kontrollü KD-GB doğrultulu Seyitömer ve Sabuncu Grabenlerinin oluştuğunu ve bu grabenlerin Kuvaterner'e kadar Erken Miyosen-Pliyosen yaşlı fluviyal, gölsel ve volkanitlerle dolduğunu, Geç (?) Pliyosen'de meydana gelen son sıkışma evresi sonucunda temel

kayaların, Neojen yaşlı birimler üzerine itildiğini, bu sıkışma tektonizması yansımalarının, Neojen yaşlı istiflerde oluşan ters faylar, kapalı kıvrımlar ve bindirmeler olduğunu ileri sürmüştür.

Murat (2010), ülkemizde MTA tarafından yapılan çalışmalarda; Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Hatıldağ, Himmetoğlu ve Mengen (Bolu), Ulukışla (Niğde), Bahçecik (Kocaeli), Burhaniye (Balıkesir), Beydili (Ankara), Dodurga (Çorum) ve Çeltek (Amasya) sahalarında yapılan çalışmalar sonucunda toplam 1,64 milyar ton ve 2007-2008 yıllarında yapılan sondajlar ile Ereğli (Konya) ile Bor (Niğde) sahalarından ise 8 milyar ton olmak üzere ülke genelinde toplam 9,6 milyar ton rezervin tespit edildiğini belirtmiştir. Ereğli ile Bor havzasındaki petrollü şeyller arasında yer alan halit, tenardit ve globerit gibi kimyasal tuzların çözelti madenciliği ile eritilmesi sonucunda yeraltında meydana gelecek boşluklarda, petrollü şeyllerin yerinde ısıtılarak sentetik petrol üretiminin çok daha verimli, kolay, daha düşük maliyette ve daha çevreci bir yöntemle gerçekleştirilebileceğini önermiştir.

Fıratlıgil (2012), Kütahya bölgesindeki yapısallıkların uzaktan algılama yöntemi ile fayların karakteristiklerinin belirlenmesi ve depremselliğin incelenmesi neticesinde, Neotektonik Kütahya Fayı'nın kinematik simülasyonu yapılarak, BKB-DGD uzanımlı normal fay özelliğinde ve K60-80B yönlü uzanımlı olduğunu ileri sürmüştür.

Atacan (2014), Seyitömer (Kütahya) bitümlü şeyli ile yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), polipropilen (PP) ve polistren (PS) gibi plastik atıkların birlikte pirolizinin sonuçlarını değerlendirmiştir. Plastik atıklar ve bitümlü şeylin yalnız haldeki pirolizi sonucunda %87,3 ile PS için en yüksek sıvı verimine ulaşılmıştır. %75PS-%25 bitümlü şeyl karışımı pirolizi sonucunda elde edilen karışıma ait piroliz sıvı parametrelerine göre orta sınıf ve sweet ham petrol sınıfında olduğunu tespit etmiştir.

Bu tez çalışmasında ise, bu bölgede ve civarında yapılmış olan önceki çalışmalardan farklı olarak, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki baskın marn litolojisindeki marn-kiltaşı ardalanmasından oluşan bitümlü kayaçların detaylı organik jeokimyasal incelemesi yapılarak, çökelim ortam koşullarının ve hidrokarbon

potansiyelinin belirlenmesi ve bu potansiyelin milli enerji hassasiyeti açısından alternatif enerji ve ham madde kaynağı olarak ülkemiz enerji arzına sağlayacağı katkılara değinilmesi ve ayrıca gelecek çalışmalara da ışık tutması hedeflenmiştir.

1.4 Uygulanan Yöntemler

Bu tez kapsamında; büro, arazi ve laboratuvar çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

1.4.1 Büro çalışmaları

Bu tezin çalışma alanı ile ilgili ulusal ve uluslararası yayınlanmış ve yayınlanmamış literatür taraması, literatür bilgilerinin toplanması, incelenmesi ve değerlendirilmesi, arazi ve laboratuvar çalışmalarından temin edilen sonuçların incelenmesi ve yorumlanması, ölçülü stratigrafik kesitlerin hazırlanması, verilerin oluşturulan çizelge ve diyagramlarda değerlendirilmesi ve tez yazım aşaması, büro çalışmalarını kapsamaktadır.

1.4.2 Arazi çalışmaları

Arazi çalışmalarında, Kütahya Seyitömer civarında bulunan Bozcahüyük bölgesindeki Höyük Panosu'nda Orta-Geç Miyosen yaşlı baskın marn litolojisindeki marn-kiltaşı ardalanmasından oluşan bitümlü kayaçlara yoğunlaşılmıştır. Bitümlü marnların yayılımını ve alt ile üst çökel birimlerle ilişkilerini belirlemek amacıyla uygun mostrada stratigrafik kesit ölçülmüş (ÖSK), detaylı bir şekilde litoloji tanımlamaları yapılmış, bu aşamada her bir litolojik birimin ayrı ayrı fotoğrafı çekilmiş, bölgenin çökelim ortam koşullarını ve hidrokarbon potansiyelini ortaya koyabilmek, organik jeokimyasal ve kaynak kaya değerlendirmelerinde bulunabilmek amacıyla laboratuvarlarda analiz yaptırmak için istifi temsil edecek aralıklarla örnekler alınmıştır.

1.4.3 Laboratuvar çalışmaları

Bu tez kapsamdaki analizler, Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'nın (TPAO) AR-GE Merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma alanından temin edilen

örneklerde; Rock-Eval piroliz analizi, Özütleme analizi, Gaz Kromatografisi (GC) analizi, Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) analizi, Modified Fischer Assay analizi ve Organik Fasiyes analizi yaptırılmıştır. Bu analiz yöntemleri aşağıda özetle açıklanmıştır.

1.4.3.1 Kayaçta yapılan incelemeler

1.4.3.1.a Piroliz analizleri

Kerojen organik çözücülerde çözünemediği için laboratuvar ortamında piroliz analizi ile ısısal olarak parçalanma işlemine tabi tutularak TOC'nin, organik madde tipinin, hidrokarbon potansiyelinin-muhteviyatının ve olgunlaşma durumunun ortaya çıkarılması için Rock Eval VI cihazı ile IFP 160000 standardı kullanılarak, çalışma alanından alınan 23 adet örnekte piroliz analizleri yapılmıştır.

Bu analizle; TOC (Toplam Organik Karbon), S_1, S_2, S_3, S_4, T_{max}, RC (Rezidüel Karbon) ve PC (Piroliz Edilebilen Karbon) değerlerine ulaşılmış, bu değerler ile HI (Hidrojen İndeksi), OI (Oksijen İndeksi), PI (Üretim İndeksi), S_2/S_3 (Hidrokarbon Tip İndeksi), PY:S_1+S_2 (Jenetik Potansiyel) ve S_1/TOC (Bitümen İndeksi) parametreleri hesaplanmıştır.

Analiz aşamasında, 100 miligramlık öğütülmüş kayaç, oksijensiz bir ortamda 3 dakika süresince, 300 °C Helyum atmosferinde ısıtılır. Daha sonra sıcaklık dakikada 25 °C artırılarak 600 °C'ye ulaşıncaya kadar ısıtılır. Şekil 1.2'de gösterildiği üzere bu sıcaklık artışı ile ısınma süresince gerçekleşen prosesler (Philp ve Galvez-Sinibaldi 1991, Bordenave 1993):

1. Organik maddede yer alan serbest haldeki hidrokarbonlar (bitüm) yaklaşık 300 °C'de buharlaşır. 3 dakikalık süreçte bu termo-buharlaşma S_1 (mg HC/g kayaç) pikini tanımlar. Isınma ile açığa çıkan $\mathbf{S_1}$ pikinin içerdiği serbest hidrokarbonlar bitüm hidrokarbonlarıdır.
2. Kayaçtaki kerojenin 300 °C ile 600 °C arasında ısınma ile parçalanma süresince petrol ve gaz gibi hidrokarbonların yanı sıra resin ve asfalten vb. ağır ekstrakt

edilebilen bileşikler açığa çıkar. Bu HC'lerin tamamı, **S_2** (mg HC/g kayaç) pikini gösterir.

3. 300 °C ile 390 °C arasındaki ısınma süresince oksijenli bileşikler ayrışır ve açığa çıkan CO_2 gazı **S_3** (mg CO_2/g kayaç) pikini tanımlar. Karbonat kayaçları S_3 pikini yükseltebilir.
4. Kerojenin ısısal parçalanmasının maksimum olduğu sıcaklık yani, S_2 pik değerinin maksimum olduğu sıcaklık, **T_{max}**'dır. T_{max} (°C), kerojene bağlı bir olgunlaşma parametresidir.
5. S_2 pikinin (C_R) elde edilmesinden sonra geriye kalan organik karbon 600 °C hava veya oksijen atmosferi etkisi altında oksidasyon ile ölçülmesi ile elde edilen CO_2, **S_4** (mg CO_2/g kayaç) pikidir.

Ayrıca bu analizle, aşağıdaki veriler hesaplanabilmektedir:

- HI (Hidrojen İndeksi) parametresi, kerojenin hidrojence zenginliği gösterir ve hidrokarbon potansiyeli hakkında bilgi verir (Peters ve Moldowan 1993).

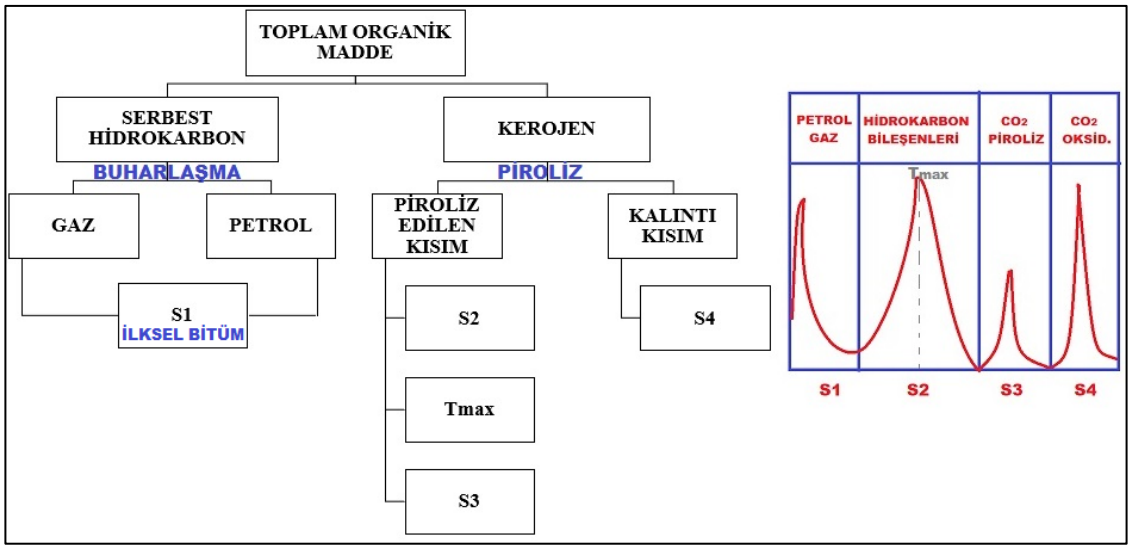
  [$HI= (S_2 / TOC) \times 100$]

- OI (Oksijen İndeksi) parametresi, kerojenin oksijence zenginliğini gösterir ve HI birlikte kullanıldığında kaynak kayaların tipi ve termal olgunluğu hakkında bilgi verir (Tissot ve Welte 1984, Peters 1986). Yüksek karbonat içerikli kaynak kayalarda güvenilir değildir.

  [$OI= (S_3 / TOC) \times 100$]

- PI (Üretim İndeksi) parametresi, halihazırda üretilmiş olan serbest haldeki hidrokarbonların yani bitümün, potansiyel hidrokarbonlara olan oranıdır. Oranın düşüklüğü (PI <0,1) olgunlaşmamışlığı, yüksekliği (PI >0,1) ise olgunluk aşamalarını veya kontaminasyonu gösterir.

  [$PI= S_1 / (S_1+S_2)$]



Şekil 1.2 Rock Eval piroliz aşamasındaki süreçler (Bordenave 1993)

- S_2 ve S_3 hidrokarbon değerlerinden Hidrokarbon Tip İndeksi hesaplanarak kerojen ve hidrokarbon tipi belirlenebilmektedir (Peters ve Cassa 1994).

  [Hidrokarbon Tip İndeksi= S_2 / S_3]

- PY/Jenetik Potansiyel/Potansiyel Ürün ile kaynak kayanın petrol türüm potansiyelini hakkında yorum yapılır (Tissot ve Welte 1984).

  [Türüm Potansiyeli/Jenetik Potansiyel/Potansiyel Ürün/PY= S_1 + S_2 (ppm veya mg HC/g kayaç)]

- Hunt (1996)'ya göre "göç indeksi" veya "bitümen indeksi" olarak anılan S_1/TOC oranı, kaynak kayanın petrol türümünün başlangıcında olan veya petrolün kaynak kayadan dışarı atılmaya başlandığı derinliği tespit etmek için kullanılmaktadır. S_1/TOC (%) oranı >0,1 olması halinde, kaynak kayadan petrol atımı sürecindedir (Smith 1994, Hunt 1996).

  [Göç İndeksi/Bitümen İndeksi= S_1/TOC]

- Piroliz edilemeyen organik karbona işaret eden Rezidüel Karbon (RC) verisi, piroliz işlemi esnasında CO ve CO_2'den açığa çıkan organik karbonun toplamıdır (Johannes vd. 2006).

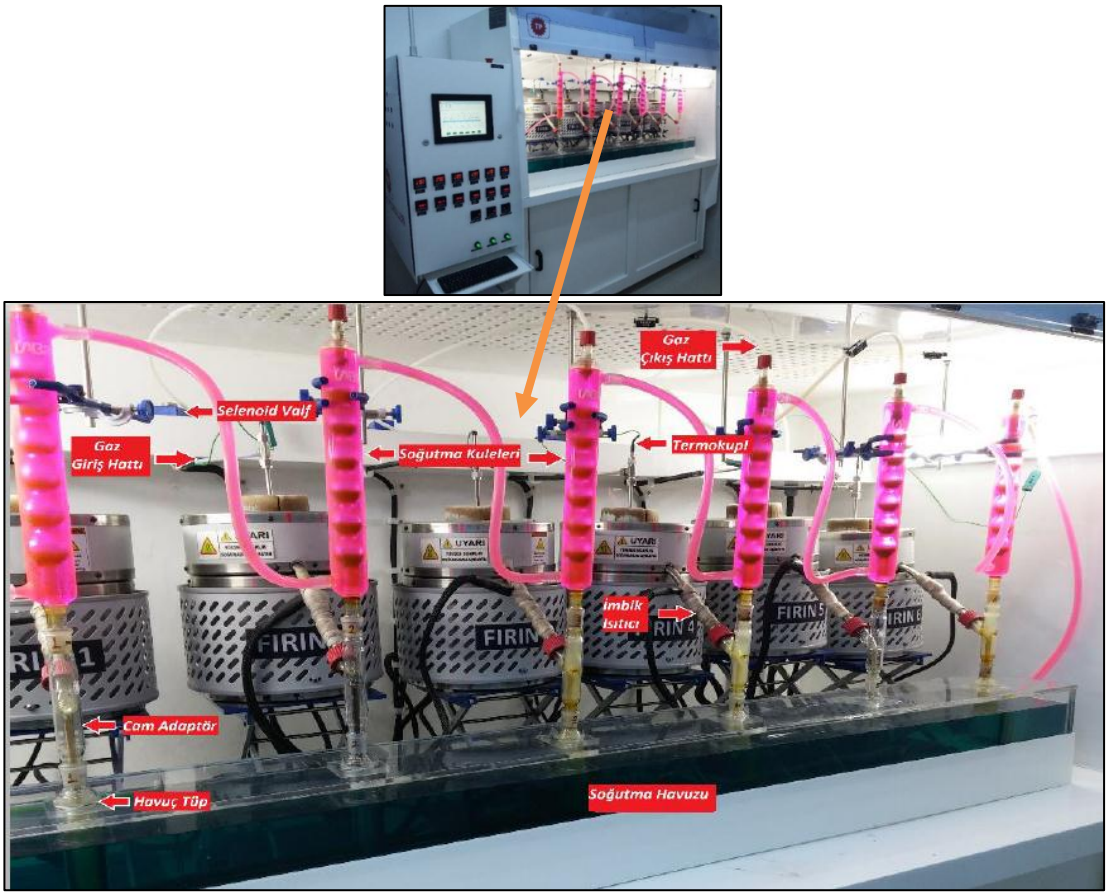
- Piroliz Edilebilen Karbon (PC) ise, toplam organik karbonun piroliz edilebilen kısmını ifade eder.

1.4.3.1.b Modified Fischer Assay (MFA) analizi

Çalışma alanından elde edilen 6 adet bitümlü marn örneği; petrol, su ve gaz içeriğinin laboratuvar ortamında retortlama yöntemi ile tespit edilebilmesi amacıyla ASTM D 3904 standardına göre Modified Fischer Assay (MFA) yöntemi ile analiz edilmiştir (Foto 1.1 ve 1.2).

TPAO'dan cihaz ile ilgili alınan bilgilere göre, bu testte ısıtma profili ve tanecik boyutu en önemli iki parametredir. Isıtma profili 30 ^{o}C'de 10 dakika, daha sonra 500 ^{o}C'ye kadar 12 ^{o}C/dakika artışla ilerleme ve 500 ^{o}C'de 40 dakika bekleme şeklinde programlanmıştır. Sahadan alınan ve piroliz filtresinden geçirilen örnekler çeneli kırıcıda yaklaşık 5 mesh'e kadar parçalanır. Daha sonra diskli öğütücüye konularak öğütülür ve elek sistemine aktarılır. Elekte 10-60 mesh aralığında kalan kısım alınarak retort ünitesine taşınır. Elekten gelen numuneler, 100 g şeklinde tartılarak retort kabına yerleştirilir. Numunenin 100 gramdan az olması durumunda ne kadar numune varsa o miktar kaba konulur ve hesaplamalarda 100 grama dönüştürülür. Daha sonra retort kabı+numune ve cam adaptör+havuç tüp ağırlıkları tartılarak cihazın ekranında tanımlanan ilgili numune kodunun altına girilir.

Cihaz self check ile dijital bağlantıları kontrol edip bağlı ekipmanları olumlu tanımladıktan sonra otomatik olarak Helyum ile süpürme işlemini tamamlar ve sızdırmazlıkları kontrol eder. Sızdırmazlık aşaması olumlu ise, tanımlanan test programını başlatır. Yoğuşmayan gaz bileşenlerinin toplanması kararlaştırılan numuneler için hat çıkışına gaz toplama torbaları bağlanır. Deney 90 dakikada tamamlanır. Detay sonrası retort kabı+numune ve cam adaptör+tüp tartılır. Havuç tüp adaptörden ayrılarak kapakları kapatıldıktan sonra 60 ^{o}C'deki su banyosuna konulur. Petrol ve su faz ayrışımı tamamlandıktan sonra, su fazının miktarı mL cinsinden okunur ve kaydedilir. Kaydedilen deney öncesi ve sonrası ağırlıklar ile ölçülen su miktarı programa girilince, ağırlıkça % petrol, su ve gaz oranı hesaplanır. Hesaplamalar tamamlandıktan sonra, gaz torbası hattan ayrılır, havuç tüpteki petrol ve su bileşenleri cam viale, retort kabındaki deney sonrası öğütülmüş kayaç, kül kabına alınarak üzerlerine künye etiketleri yapıştırılır.



Fotoğraf 1.1 Modified Fischer Assay analiz cihazı



Fotoğraf 1.2 Bitümlü şeyllerin retortlama aşamaları

1.4.3.1.c Özütleme analizi

Çalışma alanından alınan 3 örnek üzerinde, bitümlü marnların içindeki sıvı HC damıtılması amacıyla Diklorometan (DCM) çözücüsü kullanılarak ASE 300 (Accelerated Solvent Extraction) sisteminde özütleme analizi gerçekleştirilmiştir. Özütleme analizinde, ekstraksiyon düzeneği, alt ucu diklorometan içeren balondan ve üst ucu ise soğutucuya bağlı olan soksiletten meydana gelmektedir. Özel krozeler üzerine, öğütülmüş numuneler ilave edilerek ekstraksiyon soksileti içerisine yerleştirilir. Diklorometanın buharlaşması için balona ısı verilir. 40 saat süren proseste, bu buhar ile serbest HC çözünür ve balona boşalması gerçekleştirilir. Analiz sonucunda çözücünün, azot gazı ile uçurulması ile organik maddedeki serbest HC yani bitüm elde edilir. Daha sonra özütleme ile bitümlü kayaçlardan elde edilen bitüm, GC ve GC-MS analizleri için hazır hale getirilir.

Kayaç içerisinde bitümü elde etmek amacıyla özütleme analizi yapılmakta ve Rock-Eval analizinde tespit edilen S_1 değerinin örnek miktarını belirlemede, kılavuz olarak kullanılmaktadır. Bu analizde kullanılacak örnek miktarı, kayacın TOC oranına göre değişmektedir. S_1 miktarı ise yaklaşık ekstrakt edilebilecek HC miktarını gösterir. Mesela, 40 mg bitüm elde etmek için S_1 değerinin 4 mg HC/gr kayaç olan 10 gr kayacın ekstrakt analizine tabi tutulması gerektiğini ifade eder (Kara Gülbay 2004).

1.4.3.2 Petrol ve bitümde yapılan incelemeler

1.4.3.2.a Gaz kromatografi analizi (GC)

Çalışma alanından alınan 3 adet örnek üzerinde; HC bileşiklerinin genel dağılımları, organik madde tipi, ısısal olgunluğu, biyolojik bozunma ve petrol ya da bitümün ilişkili olduğu sedimanın çökelme ortamı hakkında bilgi almak amacıyla, DCM (dichloromethane) çözücüsü ile seyreltilerek hazırlanmış ve Agilent 6850 GC cihazında, ASTM D 5307-97 metoduna uygun olarak Gaz kromatografi analizleri (GC) yapılmıştır. Numunelerde önce ASE (Accelerated Solvent Extraction) analizi yapılmış, daha sonra ASE analizinden elde edilen ekstrakt numuneleri CS_2 (Karbon disülfür) ile

çözünmüş ve gaz kromatografi analizi gerçekleştirilmiştir. Helyum, taşıyıcı gaz olarak ve hidrojen ile kuru hava ise FID dedektörü için kullanılmaktadır (Sarı 2008).

Gaz kromatografi analizinde, n-alkan ve izoalkan doymuş HC pikleri değerlendirilir. Hakim pikler n-alkanlardır (normal alkan). İ-alkanlar (isoprenoid) ise n-alkanlara bitişik görünürler. Sikloalkanlar, gaz kromatografi analizinde görülmezler. Ayrıca gaz kromatogram grafiklerinde n-alkan ve i-alkanlardan oluşan pik dağılımları ve pik yükseklikleri yorumlanarak farklı kökene sahip petrol/bitüm korelasyonları da yapılabilmektedir (Merrill 1991, Peters ve Moldowan 1993).

GC analiz sonuçlarından elden edilen veriler kullanılarak; Pr (Pristan) / Ph (Fitan) oranı, izoprenoid/n-alkan oranı, Karbon Tercih İndeksi (CPI) hesaplanmakta ve ayrıca n-alkan dağılımlarından yararlanılarak da yorumlamaya gidilmektedir. Bu çalışmada, Bray ve Evans (1961)'in aşağıdaki CPI formülü kullanılmıştır:

$$\mathbf{[CPI_{(16\text{-}24)}} = (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} + nC_{21} + nC_{23}) / (nC_{16} + nC_{18} + nC_{20} + nC_{22} + nC_{24})]$$

1.4.3.2.b Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi analizi (GC-MS)

Çalışma alanından alınan 3 adet örnek üzerinde; biyolojik fosillerin (biyomarkerler) ortaya çıkarılması, moleküllerin jeokimyasal olarak ayrılması ve karmaşık moleküllerin ölçülmesi ile kaynak kayanın depolanma ortamı, litolojisi, olgunluğu ve biyolojik bozunma derecesi hakkında bilgi almak amacıyla Norveç Petrol Standartları kullanılarak 7890A GC ve otomatik sıvı numune alıcılı Agilent 5975C- dört uçlu kütle spektrometre cihazında analiz yapılmıştır. Doymuş triterpan ve steran moleküler grupları, 191 ve 217 m/z oranları kullanılarak SIM scan modunda analiz edilmiştir.

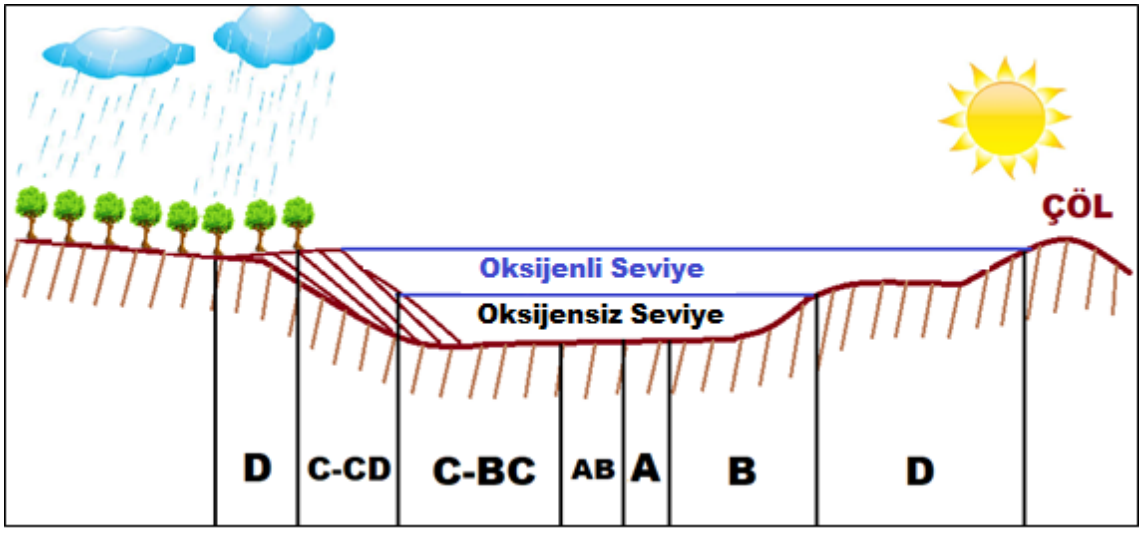
GC-MS fragmentogramlarındaki piklerin her biri bir molekül temsil ettiğinden, bu piklerin yorumlanması ile moleküler analiz gerçekleştirilir. m/z 191 kütleli iyonlar ile triterpanların, m/z 217 kütleli iyonlar ile steranların analizleri yapılır (Özakar 2012).

1.4.3.3 Organik fasiyes incelemeleri

Çalışma alanından alınan 5 adet örnek üzerinde, organik madde tipine ve içeriğine (%) bağlı olarak palinofasiyes-organik fasiyes analizi yapılmıştır. Karasal amorf organik madde (AOM), karasal palinomorflar (spor ve polen), tatlı su algi ile otsu ve odunsu fitoklast içeriklerine bakılarak çökelme ortamları hakkında yorum yapılmıştır.

Ayrıca palinofasiyes çalışması dışında, organik fasiyes incelemeleri, 23 adet örnekten elde edilen Rock-Eval piroliz analizi verileri (HI, OI, TOC) ve baskın organik madde türlerine göre değerlendirilmiştir.

Organik maddenin içeriği, diyajenez ve jeokimyasal özelliklerinin kullanılmasıyla, Rock Eval piroliz verilerine (HI, OI, TOC), H/C, O/C oranlarına ve baskın organik madde türüne göre A, AB, B, BC, C, CD ve D olmak üzere 7 ayrı organik fasiyes tanımlaması yapılmıştır (Şekil 1.3). İlerleyen bölümlerde çizelge 3.45'te ve 3.46'da görüleceği üzere, bölgede incelenen örneklerin organik fasiyeslerinin sınıflandırması; kerojenin tipine ve kimyasal özelliklerine, sedimentasyon hızına ve yapısına, oksijen rejimine, distal-proksimal eğilimine ve maseral tiplerine göre çökelim ortamları değerlendirilerek yapılmıştır (Jones 1987).

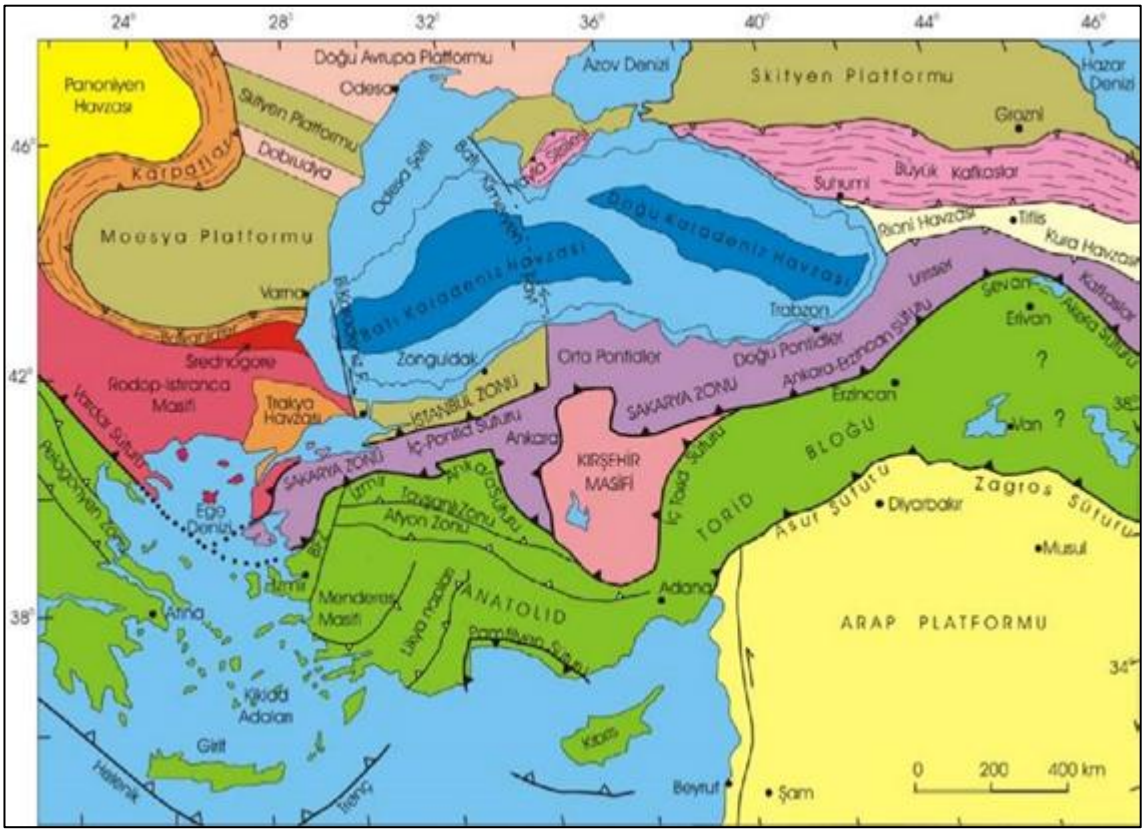


Şekil 1.3 Organik fasiyesler ve çökelme ortamları arasındaki ilişkinin şematik gösterimi (Altunsoy ve Özçelik 1993'ten değiştirilerek)

2. BÖLGESEL JEOLOJİ

2.1 Jeolojik Evrim

Batı Anadolu Bölgesi; Menderes Masifi'ni, İzmir-Ankara Zonu'nu ve Sakarya Kıtası'nı içermektedir. Bu tez kapsamındaki Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası, İzmir-Ankara Zonu'nda yer almaktadır (Şekil 2.1). Batı Anadolu Bölgesi'nde, genel olarak bir gerilme kuvvetinin etkisi ile D-B yönünde grabenler gelişmekte ve K-G yönünde uzama göstermektedir (Şengüler 1999).



Şekil 2.1 Ülkemiz ve çevresinin tektonik birlikleri (Okay ve Tüysüz 1999)

Paleotektonik Permo-Triyas döneminde, okyanusal süreçte, Kütahya ve çevresinde, kireçtaşı, kumtaşı, kiltaşı gibi kayaçları içeren temel kayaçlar olan Sarıcasu ve Arıkaya fosrmasyonları çökelmiştir. Sakarya kıtası ile Anatolid-Torid Bloğu'nun birbirine yaklaşarak, İzmir-Ankara süturu boyunca, kabuktaki kapanma sürecinde çarpışma ile

yakınlaşması sonucunda, denizel çökellerin yoğun şekilde kıvrımlanmasına ve metamorfizmasına neden olmuştur (Şengör 1982, Seyitoğlu vd. 1991, 1992, Gürer vd. 2002). Ofiyolitik Ovacık melanjları, Geç Jura-Erken Kretase dönemini yansıtır (Şengör ve Yılmaz 1981).

Sakarya Kıtası; Geç Kretase Maastrichtian öncesinde, Pontid içi kenet kuşağı boyunca, Rodop-Pontid bloğuyla çarpışarak, Neotetis'in kuzeyinde bir kenar denizi olarak açılımı devam eden Karadeniz'le Avrasya'dan ayrılmış genişçe bir ensialik ada yayı sistemini oluşturmuştur.

Geç Kretase döneminde, Sakarya Kıtası'nın güney kenarında kuzeye eğilimli dalma-batması, yay-hendek sistemi gelişmesine, yay volkanizması oluşmasına ve aynı zamanda yay-hendek arasında fliş fasiyesinde çökelim göstermesine neden olmuştur. Geç Paleosen'de, Neo-Tetis'in kuzey kolunu temsil eden İzmir-Ankara okyanusunun kapanmasıyla birlikte, Anatolid/Torid platformu ile Pontid ensialik karmaşık adayayı sisteminin çarpışması başlamış, çarpışma neticesinde devam eden K-G yönlü daralma ile Menderes Masifi Eosen-Oligosen süresince yükselmiş ve İzmir-Ankara kenedi yatay bir eksen etrafında çevrilerek dikleşmiştir (Şengör ve Yılmaz 1981). Özburan (2009), Kütahya ve çevresinde Eosen'den Erken Miyosen'e kadar geçen süreçte bir çökelmezlik ve aşınma fazı yaşandığını, yani bir sıkışma ve yükselme fazı aşamasında olduğunu belirtmiştir (Şekil 2.2). Geç Oligosen-Erken Miyosen'de bölge genelinde, aktifleşmiş volkanizma, havzaları sınırlayan KKD-GGB gidişli faylar boyunca yüzeye ulaşmıştır (Yılmaz vd. 2000, Yılmaz ve Karacık 2001).

Erken Miyosen'de, D-B gidişli gerilme rejimi etkisi ile K-G yönlü havzalar ortaya çıkmıştır. Bölgedeki gerilme sisteminin etkisiyle Seyitömer Havzası oluşmaya başlamış, ofiyolitik melanjı içeren Geç Kretase yaşlı Ayvalı Formasyonu üzerine, uyumsuz bir şekilde akarsu ortamında Elmacık Formasyonu'na ait konglomeralar çökelmiştir. Özburan (2009), Kütahya ve çevresinde, Erken Miyosen'den itibaren okyanussal kapanmaya ilişkin devam eden sıkışma sonucu KD-GB doğrultulu bir gidişle, horst ve graben tektoniğinin ilk ürünleri olarak kendini göstermeye başladığını belirtmiştir. Bölge Geç Kretase ve Tersiyer sürecinde kıtasal çarpışma ile K-G sıkışma ve kabuksal

kısalma etkisinde kaldığını ve yaklaşık KD-GB gidişli normal faylar ve sonrasında da aynı doğrultulu Seyitömer ve Sabuncupınar Erken Miyosen grabenlerinin gelişimini sağladığını ancak bu iki grabenin farklı çökelim sürecinden geçtiğini belirtmiştir. Erken Miyosen'de Seyitömer Grabeninin gelişerek açılmaya başladığı, bu hareketlilik sonrası havzaya malzeme geldiği, meydana gelen bu oluk içerisinde kendine drenaj sistemi oluşturan yüksek debili büyük bir nehrin akaçlandığı anlaşılmıştır (Şekil 2.2).

Neotektonik dönemde, Orta Miyosen sonlarında, Batı Anadolu K-G yönünde büyük ölçüde gerilerek grabenler oluşmaya başlamıştır. Anadolu Kıtası ile Arap Kıtası'nın çarpışması, bu grabenlerin oluşmasına neden olmuştur. Çarpışma sonrası Anadolu Levhacığı, Kuzey Anadolu Fayı ile Doğu Anadolu Fayı arasından kayarak batıya yönelmiştir. Bu sırada tampon görevi yapan Yunan Makaslama Zonu ise Batı Anadolu'daki KD-GB doğrultulu sağ yönlü doğrultu atımlı fayların ve dolayısıyla graben sisteminin gelişmesine sebep olmuştur (Dewey ve Şengör 1979, Şengör 1982, Şengör vd. 1985, Taymaz vd. 1991, Görür vd. 1995 a, b). Batı Anadolu Bölgesi'ndeki grabenler, Miyosen ve daha genç yaşlı limnik ve karasal çökellerle dolmuştur. Miyosen çökelleri genellikle şeyl, kumtaşı, çakıltaşı, marn, kireçtaşı ve yersel olarak volkanik arakatkılı ile linyit ve bitümlü kayaçları içermektedir. Pliyosen çökelleri ise çoğunlukla limnik özellikte olup ince taneli kırıntılı, karbonat, evaporit ve tüflerden oluşur (Steffens 1971, Seyitoğlu ve Scott 1991, Seyitoğlu vd. 1992, Görür vd. 1995 a, b).

Orta Miyosen, volkanizmanın bölgede sönümlendiği dönemdir. Orta-Geç Miyosen'de ise havzada Seyitömer Formasyonu olarak adlandırılan; yeşil kil, alt linyit, yanık seri olarak adlandırılan bitümlü marn ile üst linyit ve sarı kilden oluşan birim, göl ortamında çökelmiştir (Şengüler 1999). Geç Miyosen, Batı Anadolu Bölgesi'nde yeni bir tektonik dönemin başlangıcıdır. Bu dönem, bölgenin K-G sıkışma rejimi etkisinde, kısalıp kalınlaşan ve topoğrafik olarak yükselen Ege Bölgesi'nde, K-G gerilmenin başladığı dönemdir. Geç Miyosen'de Seyitömer Formasyonu'nun çökelmesinin ardından sedimentasyonda kısa süreli bir kesiklik meydana gelmiştir. Pliyosen'de marn, kireçtaşı ve tüf ardalanmasından oluşan ve göl ortamında çökelen İshakçılar Formasyonu, Seyitömer Formasyonu'nu uyumsuz olarak üzerlemiştir (Dikmen 2005). Şekil 2.2'de de

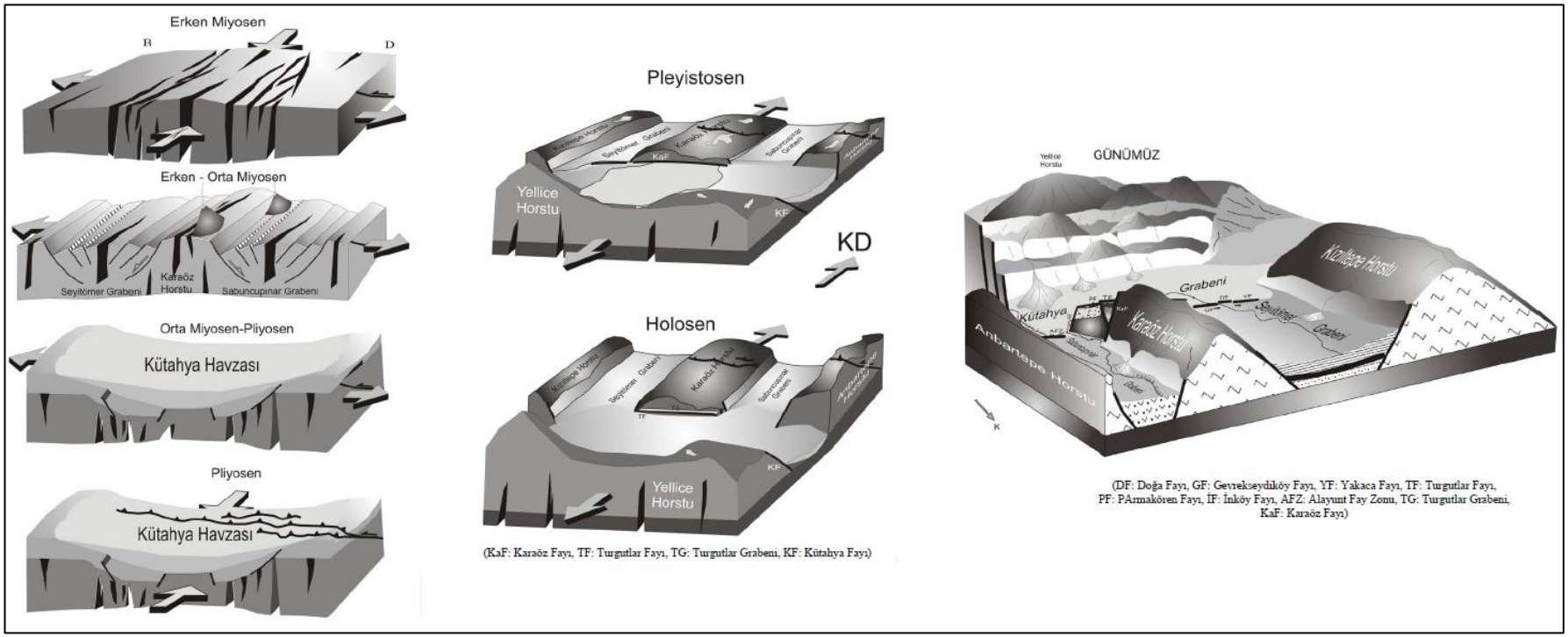
görüleceği üzere, Geç Miyosen döneminde bölge geniş bir tatlı su göl-akarsu havzasıdır (Özburan 2009).

Bölgede Neotektonik dönemle, K-G gerilmenin etkisi ile Pliyosen sonu-Pleyistosen başında D-B gidişli grabenler gelişmeye başlamıştır (Şekil 2.2). Pleyistosen'de akarsu ortamında, kırmızımsı ve krem renkli, az tutturulmuş konglomera, kumtaşı ve yer yer tüf ve killerden oluşan Kocayataktepe Formasyonu'na ait kaba kırıntılılar çökelmiştir. Akarsu ortamını yansıtan kaba kırıntılılardan oluşan birim, yüzeylendiği alanlarda göl sularının ortamı terk ettiğine işaret etmektedir. Grabenleşme ve çökelmenin son evresi olarak günümüzde, tutturulmamış çakıl, kum, mil ve killerden oluşan genç alüvyon çökelimi ve alüvyon yelpazelerin oluşumu devam etmektedir. Şekil 2.3'te Kütahya ve çevresinde günümüz topoğrafyası ve tektonik durumu incelendiğinde, Karaoz ve Yellice Horst'ları ile Seyitömer, Sabuncupınar ve Kütahya Graben'leri görülmektedir (Özburan 2009).

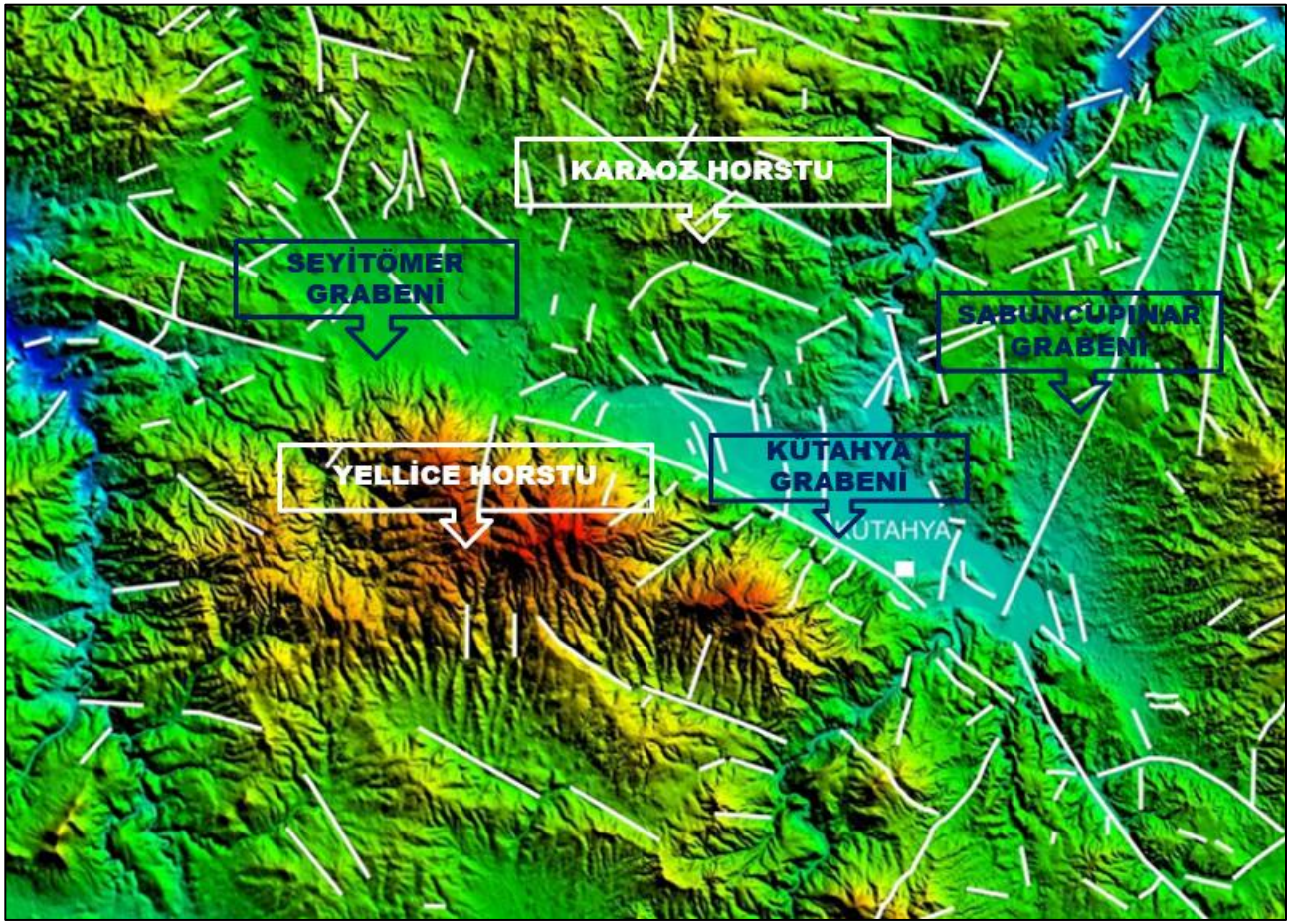
2.2 Yapısal Jeoloji

Şekil 2.5'te de görüleceği üzere, Seyitömer Havzası jeoloji haritasında, doğrultuları K-G ve yaklaşık olarak D-B olan yaygın olmayan lokal faylar bulunmaktadır. Ege Bölgesi'nin doğusunda bulunan çalışma sahasında, batıdaki tektonik deformasyon yapıları görülmemektedir.

Şekil 2.6'da çalışma alanındaki çökelim değerlendirildiğinde, temel kayaç olan Kretase yaşlı Ayvalı Formasyonu ve Erken Miyosen yaşlı Elmacık Formasyonu arasında, Orta-Geç Miyosen yaşlı Seyitömer Formasyonu ile Pliyosen yaşlı İshakçılar Formasyonu arasında, Pliyosen yaşlı İshakçılar Formasyonu ile Pleyistosen yaşlı Kocayataktepe Formasyonu arasında ve alüvyon ile diğer yaşlı birimler arasında uyumsuzluk yer almaktadır (Şengüler 1999).



Şekil 2.2 Kütahya ve çevresinin Erken Miyosen-Pliyosen ve Kuvaterner evrimi ile günümüz tektonik durumu gösteren blok diyagram (Özburan 2009)



Şekil 2.3 Kütahya ve çevresinin günümüz topoğrafyası ve tektonik durumu (Özburan 2009'dan değiştirilerek)

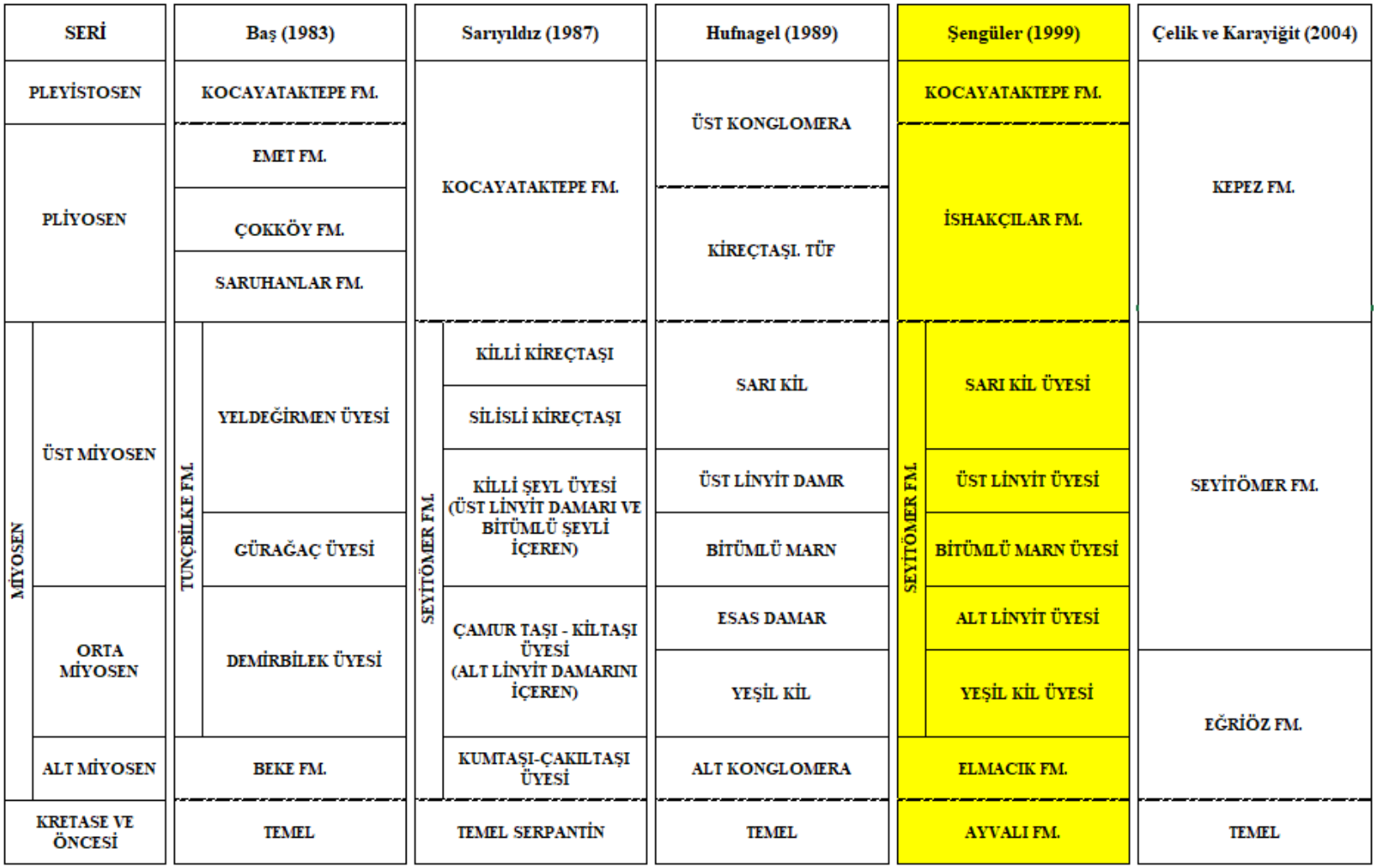
2.3 Genel Jeoloji

Carvounides (1915), Seyitömer/Kütahya Neojen Havzası'nda gelen kömür ihbarı üzerine, bölgedeki linyit mostralarının, bu mostralara olan ulaşım yollarının krokisini çizmiş ve buna ilişkin ilk raporu hazırlamıştır. Sonra Ziegler (1936), bölgedeki linyit damarları ile bitümlü marnları ilk kez ayırtlamış ve linyit potansiyelini belirlemeye yönelik çalışmıştır. Daha sonra Sarıyıldız (1987), Seyitömer Havzası'nı yaşlı akarsu sistemi, göl sistemi ve bunların üzerine uyumsuzluk ile gelen genç akarsu sistemi olarak 3 ayrı tortullaşma evresi ile ayırt etmiştir.

Seyitömer Havzası'nda linyit potansiyelinin yer alması nedeniyle günümüze kadar birçok çalışma yapılmış olup bazı araştırmacıların stratigrafi çalışmalarının karşılaştırılması şekil 2.4'te gösterilmiştir. Bu tez kapsamında detaylı bir saha jeolojisi çalışması yapılmadığından, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki Orta-Geç Miyosen yaşlı bitümlü marnların çökelim ortamı, çökelim yaşı ve stratigrafisi açısından Şengüler (1999)'un çalışması dikkate alınmış olup şekil 2.4'te sarı renk ile vurgulanmıştır.

2.3.1 Stratigrafi

Şekil 2.6'da görüleceği üzere, Şengüler (1999)'un çalışmasında havzadaki çökel istifi; bölgenin temelini oluşturan serpantin, radyolarit ve kristalize kireçtaşlarından meydana gelen Kretase yaşlı Ayvalı Formasyonu üzerine uyumsuz olarak konglomera, kumtaşı ve kiltaşlarını içeren Erken Miyosen yaşlı Elmacık Formasyonu, üzerine yeşil kil üyesi, alt linyit üyesi, bitümlü marn üyesi, üst linyit üyesi ve sarı kil üyesi olmak üzere 5 üyeye ayrılmış olan Orta-Geç Miyosen yaşlı Seyitömer Formasyonu, bunun üzerine uyumsuzluk ile üzerlenen marn, tüf ardalanmalı silisifiye kireçtaşlarından oluşan Pliyosen yaşlı İshakçılar Formasyonu, bunun da üzerine uyumsuzluk ile üzerlenen az tutturulmuş kum, kil ve çakıllardan meydana gelen Pleyistosen yaşlı Kocayataktepe Formasyonu ve en son uyumsuzluk ile üzerlenen güncel alüvyonlar olarak tanımlamıştır. Şengüler (1999) tarafından hazırlanan Seyitömer ve çevresinin jeoloji haritasında söz konusu formasyonların yayılımı gösterilmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.4 Kütahya ilinde yapılmış olan bazı stratigrafik çalışmaların karşılaştırılması (Dikmen 2005'ten değiştirilerek)

2.3.1.1 Ayvalı Formasyonu (Ka)

Ayvalı köyü ve civarında yüzlek veren Erken Kretase-Kretase yaşlı olduğu düşünülen Ayvalı Formasyonu, jeoloji haritasında Ka simgesi ile gösterilmiştir (Hufnagel 1989, Şengüler 1999). Birim serpantinit, radyolarit, kireçtaşı blokları ve yer yer mermerlerden oluşmaktadır. Kuzeyde Sakarya Kıtası ile güneydeki Menderes Masifi arasındaki okyanusun kapanması sürecinde oluşmuş ve İzmir-Ankara zonuna ait ofiyolitik bir melanjın çalışma alanındaki temsilcisidir (Şengör vd. 1981, Okay 1984). Seyitömer bölgesindeki tüm genç birimlerin temelini oluşturmaktadır. Birimin alt sınırı görülememiştir.

2.3.1.2 Elmacık Formasyonu (Te)

Elmacık köyü ve civarında yüzlek veren Erken Miyosen yaşlı olduğu düşünülen Elmacık Formasyonu, jeoloji haritasında Te simgesi ile gösterilmiştir. Birim; temelden türemiş muhtelif boyutlarda çakıltaşları, kumtaşı ve kiltaşı ardalanmasından oluşmuştur. Temelden koparılmış çakıllar, fazla taşınma geçirmeden, eski topoğrafyanın uygun eğime sahip olan kesimlerinde depolanmıştır. Üst seviyelerde kuvars, mermer ve metamorfit çakıllarının oranı, ofiyolit çakıllarına göre daha fazladır. Birimin kalınlığı 75 m-150 m arasında değişmektedir. Az yuvarlaklaşmış, kötü boylanmalı, iri taneli ve yakınındaki kayaçların çakıllarından oluşan birim, içerdiği çapraz katmanlanma ve üst seviyelere doğru incelen tane boyu ile örgülü akarsu ortamına işaret etmektedir. Elmacık Formasyonu'nun alt dokanağı Ayvalı Formasyonu ile uyumsuz, üst dokanağı ise Seyitömer Formasyonu ile geçişlidir (Şengüler 1999).

2.3.1.3 Seyitömer Formasyonu (Ts)

Birim 5 üyeye ayrılmış olup alttan üste doğru şöyledir:

Yeşil Kil Üyesi (Tsa)

Ayvalı köyünün kuzeyinde Lülü Tepe'de mostra veren birim, jeoloji haritasında Tsa simgesi ile gösterilmektedir. Birim; yeşil-mavi ve açık yeşil renkli plastik özellikteki killerden meydan gelmiştir. Birimin alt seviyelerinde Elmacık Formasyonu ile geçişi

yansıtan kumtaşı ve kumlu kiltaşı seviyeleri, üst seviyelere doğru ise gri renkli kiltaşı ile yer yer bitki kalıntılarına ve çok ince linyit izlerine rastlanılmaktadır. Birimin ortalama kalınlığı 50 m'dir (Şengüler 1999). Yeşil kil üyesinin alt seviyelerinden itibaren Elmacık Formasyonu'nun örgülü akarsu çökelme ortamı, yerini yeşil killerin çökeldiği göl ortamına bırakmıştır.

Alt Linyit Üyesi (Tsb)

Seyitömer mevkisinde ve Arslanlı köyü civarında yayılım gösteren, "ana damar" veya "esas damar" olarak adlandırılan birim, jeoloji haritasında Tsb simgesi ile gösterilmektedir. Birim; linyit, killi linyit, kumtaşı, silttaşı, kiltaşı ve marn ardalanmasından oluşmaktadır. Alt seviyelerinde kalınlığı 3-6 metre arasında değişen linyit damarı, linyit izli kiltaşı, yeşil kiltaşı ile yer yer ardalanmalı olup birimin üst seviyelerinde de kumtaşı, linyit izli kumtaşı, kiltaşı ve marn ardalanması yer almaktadır. Birimin ortalama kalınlığı 20 m olup maksimum 40 metreye kadar çıkmaktadır. Brelie (1955)'in palinoji çalışmalarına göre birim, Erken-Orta Miyosen yaşlı iken Özcan (1986)'nın çalışmalarındaki spor ve polenlere göre birimin Geç Miyosen yaşında olduğu belirtilmiştir. Söz konusu linyit, allokton oluşumlu orta ve düşük kaliteli kömürler sınıflamasında ve diğer sınıflandırmalara göre sub-bituminous kömürdür.

Bitümlü Marn Üyesi (Tsc)

Eski Seyitömer'in doğu ile batısında yayılım gösteren ve kısmen de olsa Ayvalı köyünün kuzeyinde yayılım gösteren, Özcan (1986)'nın çalışmasına göre Geç Miyosen yaşlı olduğu düşünülen birim, jeoloji haritasında Tsc simgesi ile gösterilmektedir. Baskın olarak marn litolojisindeki bitümlü kayaçlar özellikle yol yarmalarında ve kömür açık işletme sahasındaki şevlerde çok belirgin olarak görülmektedir. Birim; genellikle gri, yeşilimsi gri ve açık kahve renkli olup kireçtaşı, silisifiye kireçtaşı, marn yer yer çört ardalanmasından oluşur. Sarımsı boz renkli kireçtaşları, yüksek kil içeriklidir. Yer yer silisifiye olan marnlar, kısmen plastik özelliklidir. Bitümlü marnlar özellikle alt linyitin üzerindeki seviyelerde 1-5 mm kalınlığında laminasyonlar göstermektedir.

Bölgede yapılan sondaj verilerine göre, birimin ortalama kalınlığının 5m - 30m arasında olduğu görülmüştür. Ekonomik bitümlü marn zonu olarak ayırtlanan seviye, 5 metrelik zon olup alt linyitin hemen üzerindeki seviyedir. Ekonomik bitümlü marn seviyeleri, Seyitömer Havzası'nın orta kesiminde kalın iken, bu seviyelerin havzanın kenarlarına doğru inceldiği tespit edilmiştir. Organik madde kaynağı, havzanın doğusundan beslendiği için havzanın doğusuna doğru kömür ve bitümlü marn seviyeleri kalınlaşırken, batısında gerekli çökelim ortam koşulları oluşmadığından söz konusu çökelim devam etmemiştir. Bitümlü marn biriminin alt sınırı, alt linyit üyesiyle ve üst sınırı ise üst linyit üyesi ile geçişlidir. Birimin çökelme ortamı; bol miktarda gastropoda, lamellibranş, ostrakod fosilleri, kömürleşmiş yaprak ve dal kalıntıları gibi fauna özelliklerine dayanarak, sığ ve durgun göl olarak yorumlamıştır. Ülkemizde bitümlü şeyl olarak anılan kayaçların, Seyitömer Havzası'nda marn çökeliminden dolayı bitümlü marn olarak anılmış ve yaklaşık 110 milyon rezerv olduğu belirtilmiştir (Şengüler 1999).

Mineralojik incelemeler neticesinde; kuvars, dolomit, kalsit mineralleri ile muskovit, illit ve smektit türü kil minerallerinin baskın olarak bulunduğu, bunları feldspat, kalsit, hornblend, aragonit ve klorit minerallerinin izlediği tespit edilmiştir. Koyu renkli bitümlü marn örneğinde; aragonit, Ca-montmorillonit, illit, kaolinit ve kuvars mineralleri, açık renkli bitümlü marn örneğinde ise; aragonit, Al-montmorillonit, trioktahedral illit, kaolinit ve kuvars mineralleri olduğu ifade edilmiştir. Montmorillonit mineralinin ise koyu renkli kesimlerde Ca bileşenli iken, açık renkli kesimlerde Al, Fe, ve Mg bileşenli olduğu ve ortamdaki Mg/Ca oranının, mineral değişkenliğini etkilediği görülmüştür. Aragonitin, açık renkli bitümlü marnlarda daha fazla olduğu, dolayısıyla Seyitömer bitümlü marnlarındaki duraysız bir karbonat minerali olan aragonit oluşumunun, kaynak alanda yüzeylenen ofiyolitik kayaçlardaki Mg'dan kaynaklanabileceği, aragonitin de düşük Mg-kalsite dönüşerek diyajenez sürecini tamamladığı, aragonit oluşumunun ve zengin diyatome içeriğinin sığ bir göl ortamını yansıttığı ileri sürülmüştür. Bitümlü marnlarda görülen yoğun diyatome içeriği, göldeki oksijenli seviyeyi gösterir. Bitümlü marn çökeliminde dönemsel diyatome çökelimi, anaerobik ortamın oluşmasına neden olarak, oksidasyona maruz kalmadan organik maddenin biyolojik bozunmasını engellemiştir. Diyatome çökeliminin yaygın olması ve

alglerin bulunması nedeniyle gölün derinliğinin çok fazla olduğu söylenemez. Suda erimiş silis, diyatomelerin çoğalmasına neden olmuş, yani marnlardaki zengin SiO_2'nin sadece gölsel ortama taşınan detritiklerden değil, tüm sahada gözlenen diyatomelerden kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Genellikle organik madde içeriği nedeniyle koyu renkte görünen bitümlü kayaçlar, Seyitömer bölgesinde içerdikleri diyatomelerden dolayı açık renkli olup yüksek ısıl değerlere sahiptir (Şengüler 1999).

Sahada MTA tarafından yapılan BS-5 sondajında, bitümlü marn içeren seviyenin kalınlığı 28 metre olarak hesaplanmıştır (Kara Gülbay 2004). Ayrıca, sahadaki bitümlü marnların kalınlığının MTA tarafından yapılan sondajlardan 8,5m-50m arasında değiştiği belirtilmiştir (Şener ve Şengüler 1992a).

Üst Linyit Üyesi (Tsd)

Seyitömer mevkisinin batısında ve Arslanlı köyü çevresinde yayılım gösteren, Şengüler (1999)'un çalışmasına göre alt linyit üyesi ile aynı yaşta olduğu düşünülen birim, jeoloji haritasında Tsd simgesi ile gösterilmektedir. Birim; gri ve açık gri renkli marn ile ardalanmalıdır. Üst seviyelerinde ise açık sarı kil ve ince silisifiye kireçtaşı bantları bulunmaktadır. Birimin ortalama kalınlığı 10 m'dir. Birimin alt seviyeleri, bitümlü marn üyesi ile üst seviyeleri sarı kil üyesi ile geçişlidir.

Şengüler (1999) tarafından ilk kez gündeme getirilen ve ayırtlanan, jeoloji haritasında Tsy simgesi ile gösterilen, Eski Seyitömer mevkisinin kuzeybatısında ve Arslanlı köyü civarında yayılım gösteren, kendiliğinden yanma sonucu tuğla renginde olan *yanık seri* birimi, havzanın belirli kesimlerindeki bitümlü marn ve üst linyit üyelerinin içindeki kömür ve organik maddece zengin seviyelerin kendiliğinden tutuşarak doğal olarak yanması sonucu oluşan bir kaya topluluğudur. Yanık serinin, bitümlü marn ve linyitin içerdiği metan gazının hava ile temasında, karışımın belirli oranlara ulaşması sonucu meydana gelen yanma ile oluştuğu düşünülmektedir. Birimin, ortalama kalınlığı 10 m olup maksimum 30 metreye kadar ulaşmaktadır. Birimin üst seviyeleri sarı kil üyesi ile alt seviyeleri ise üst linyit üyesi ile geçişlidir.

Sarı Kil Üyesi (Tse)

Eski Seyitömer'in batısında Kızık ve Kükürt köyleri çevresinde yayılım gösteren, jeoloji haritasında Tse simgesi ile gösterilen birim; açık sarı, gri, yeşilimsi gri ve krem renkli marn ve yer yer silisifiye kireçtaşı mercekli tüf ve diyatomeli marn ardalanmasından oluşmaktadır. Birimin ortalama kalınlığı 25 m'dir. Seyitömer Formasyonu'nun en üst seviyesinde bulunan sarı kil üyesi üst sınırı, İshakçılar Formasyonu ile uyumsuzdur.

2.3.1.4 İshakçılar Formasyonu (Ti)

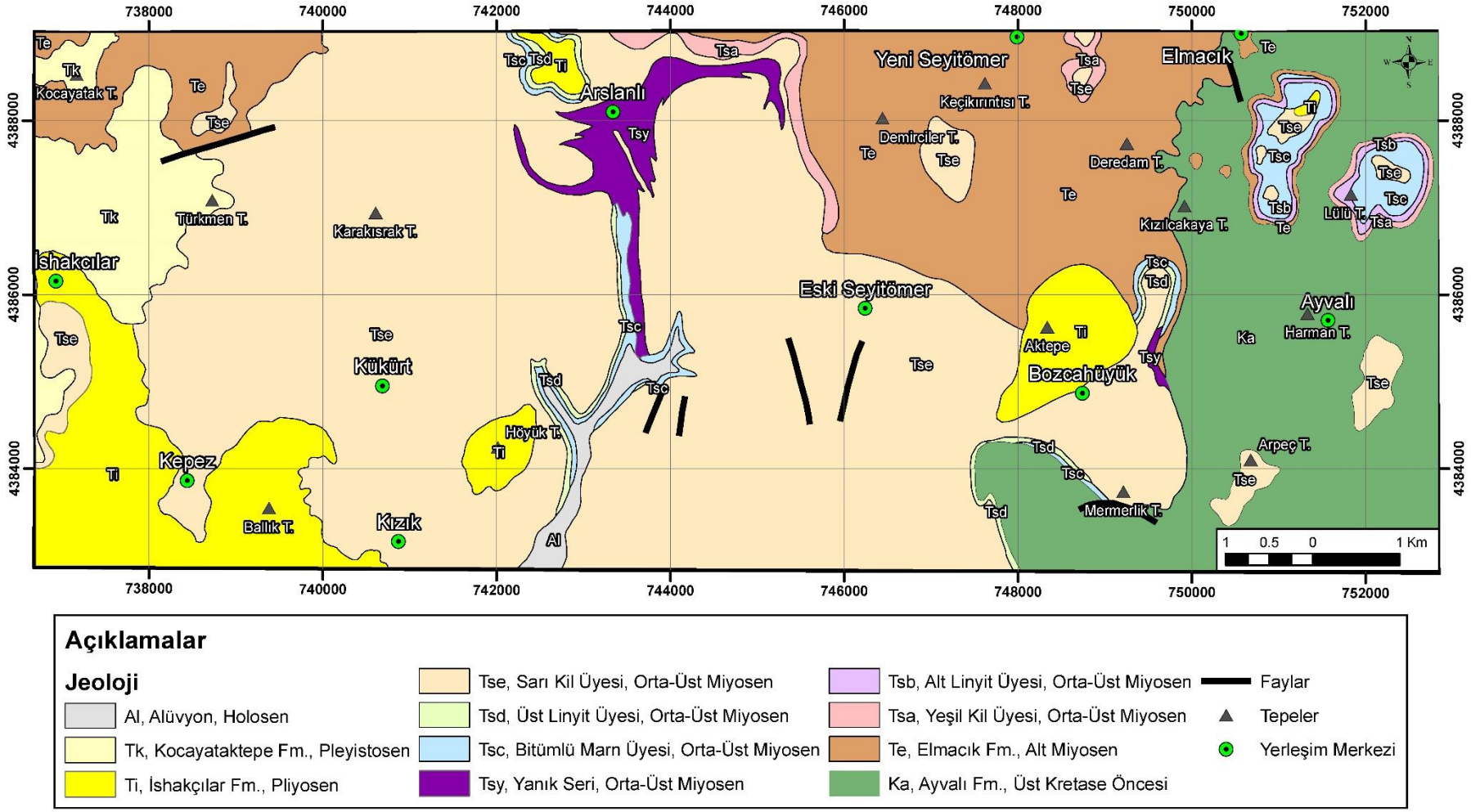
İshakçılar köyü civarında, Gevencetepe'de, Höyüktepe'de ve Aktepe'de yayılım gösteren birim, jeoloji haritasında Ti simgesi ile gösterilmektedir. Birim; alt seviyelerinde tüf, orta seviyelerinde marn ve üst seviyelerinde kireçtaşlarından oluşur. Kepez köyü civarındaki tüfler, kalın tabakalanma gösterir. Birimin alt dokanağı Orta-Geç Miyosen yaşlı Seyitömer Formasyonu ile, üst dokanağı ise Kocayataktepe Formasyonu ile uyumsuzdur. Beseme (1969) tarafından içerdiği fosillere dayanarak Pliyosen yaşı verilmiştir. Birimin, göl ortamında çökeldiği düşünülmektedir (Şengüler 1999). Birimin kalınlığı 100-250 metreye kadar ulaşmaktadır.

2.3.1.5 Kocayataktepe Formasyonu (Tk)

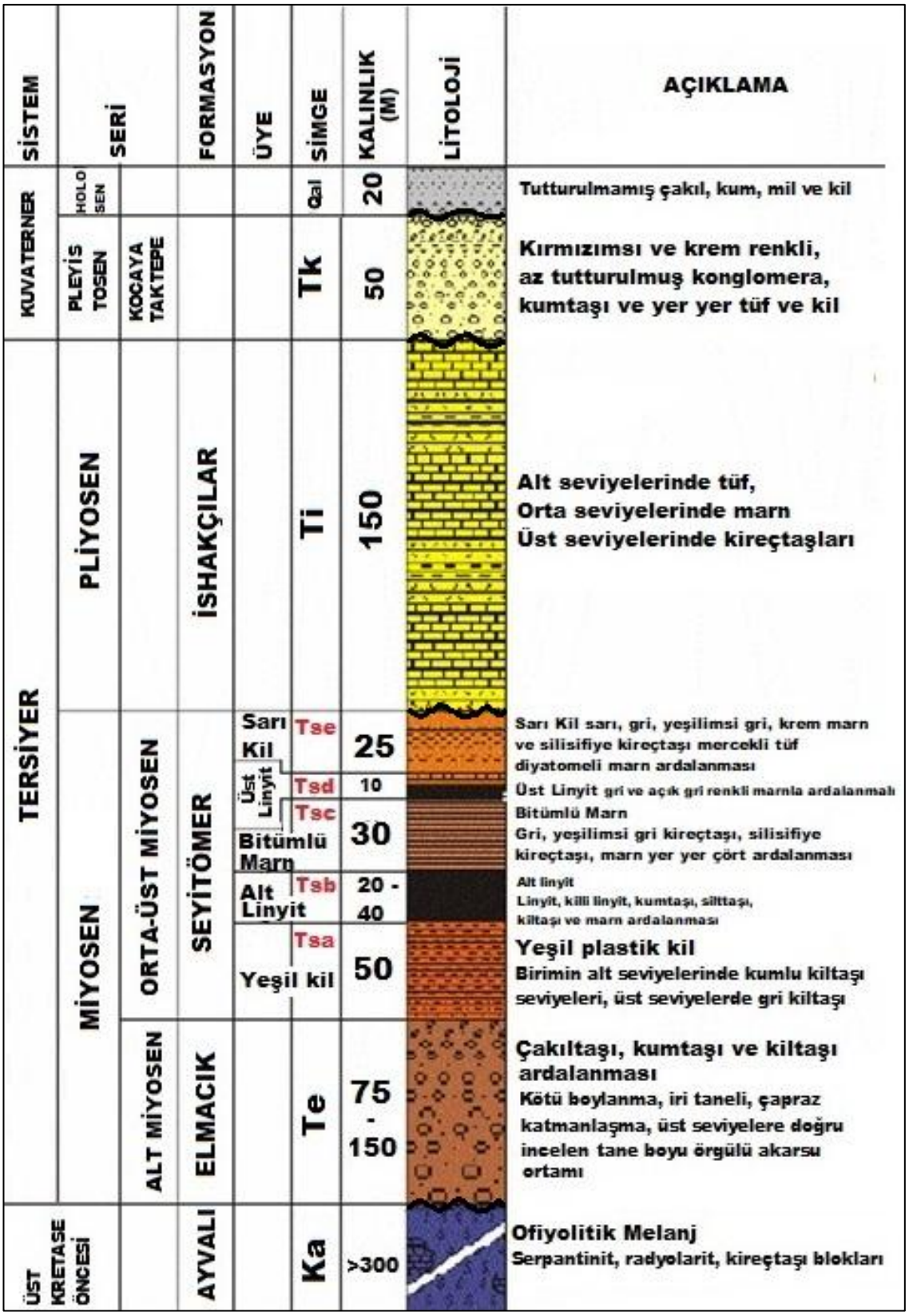
Kocayataktepe çevresi, İshakçılar köyü kuzeyi ile Türkmen Tepe'nin batısında yüzeylenen ve Pleyistosen yaşlı olduğu düşünülen birim, jeoloji haritasında Tk simgesi ile gösterilmiştir. Birim; kırmızımsı ve krem renkli, az tutturulmuş konglomera, kumtaşı, yer yer tüf ve killerden oluşmaktadır. Birimin çökelim ortamının yüksek enerjili akarsu olduğu belirtilen birim, İshakçılar Formasyonu üzerine uyumsuz gelmektedir.

2.3.1.6 Alüvyon (Qal)

Kızık köyü doğusunda, Ağızören deresi kenarında yayılım gösteren birim; tutturulmamış çakıl, kum, mil ve killerden oluşmaktadır.



Şekil 2.5 Seyitömer/Kütahya jeoloji haritası (Şengüler 1999'dan değiştirilerek)



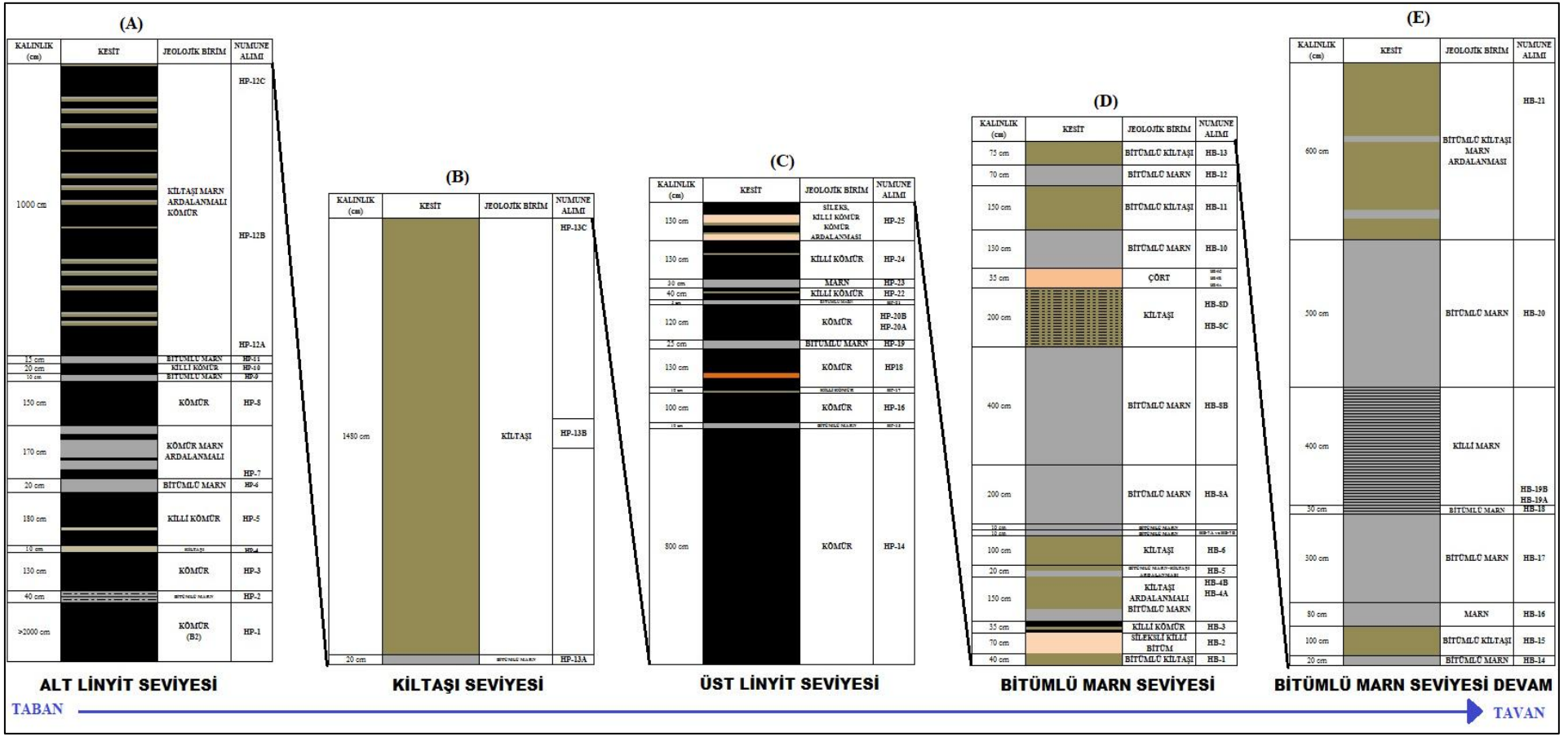
Şekil 2.6 Şengüler (1999) tarafından hazırlanan Seyitömer/Kütahya genelleştirilmiş stratigrafik kesiti (Dikmen 2005'ten değiştirilerek)

2.4 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Ölçülü Stratigrafik Kesiti

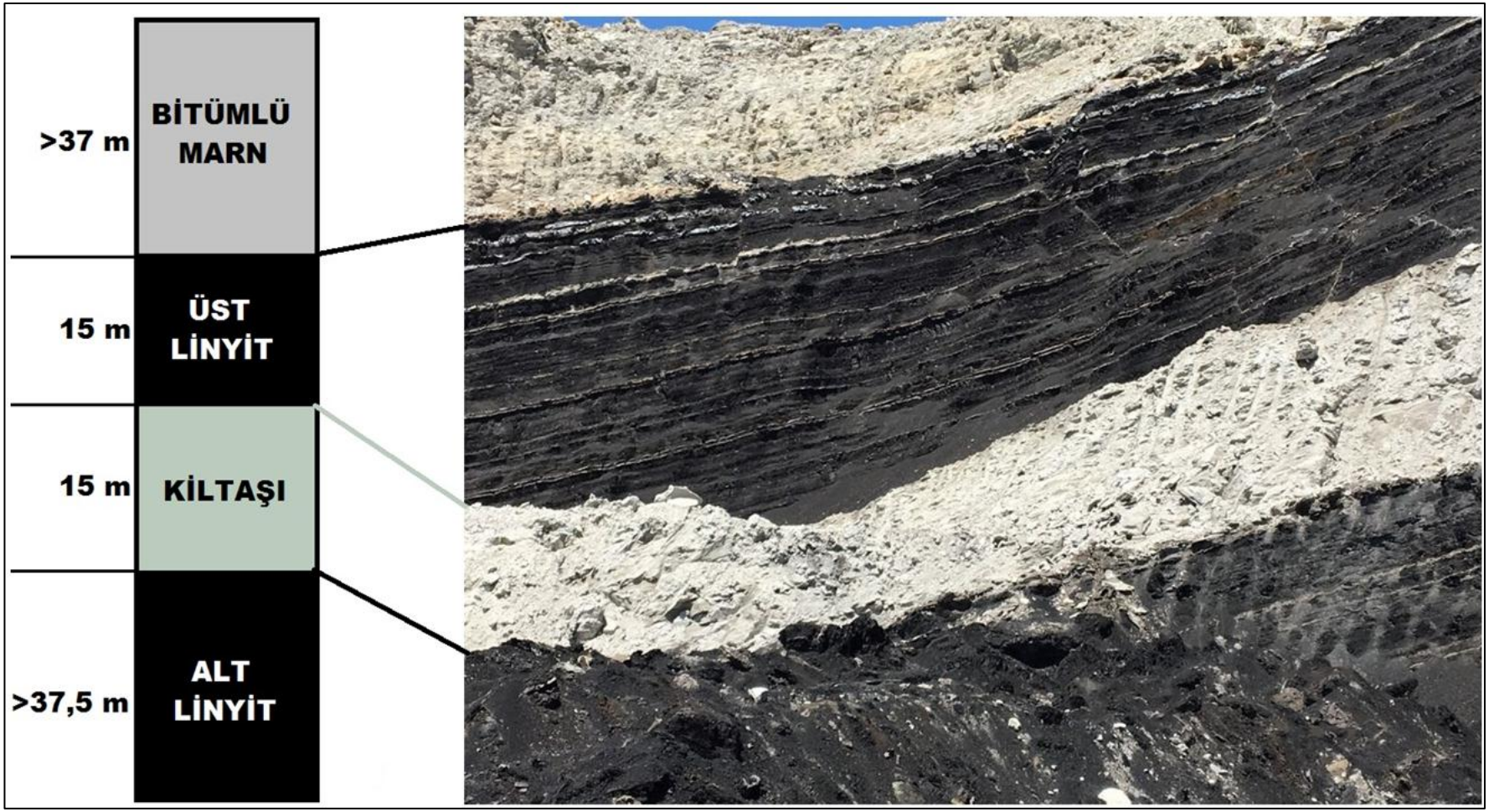
Bozcahüyük mevkisinin kuzeybatısında yer alan Höyük Panosu'ndaki şevden ölçülü stratigrafik kesit alınmıştır. Bölgenin istifini tam yansıtması amacıyla alt linyit, kiltaşı, üst linyit ve bitümlü marn olarak toplam 104,5 m kalınlıkta ölçüm yapılmıştır (Şekil 2.7 ve Foto 2.1). Ancak bu tez kapsamında ise sadece bitümlü marnları içeren en üst seviyedeki 37 metre kalınlığındaki zon çalışılmış olup bu bölümden 29 adet örnek alınmıştır (Şekil 2.8-2.10). Alınan bu numunelerin 23 adedinde (marn litolojiden 12 adet, kil litolojiden 8 adet ve marn+kil ardalanmalı litolojiden 3 adet) Rock-Eval Piroliz analizi, 3 adedinde (marn litolojiden) Özütleme, GC ve GC-MS analizi, 5 adedinde (marn litolojiden) organik fasiyes incelemesi ve 6 adedinde (marn litolojiden) ise MFA analizleri yaptırılmıştır. Söz konusu ÖSK, Höyük Panosu civarındaki bitümlü marnların ölçülmesini kapsadığı için "HB ÖSK" olarak anılacaktır (Şekil 2.8-2.10).

HB ÖSK'sı (D ve E kolon kesitleri) alttan üste doğru sırasıyla; bitümlü kiltaşı (40 cm), sileksli killi bitüm (70 cm), killi kömür (35 cm), kiltaşı-marn ardalanması (170 cm), kiltaşı (100 cm), bitümlü marn (620 cm), kiltaşı (200), çört (35 cm), bitümlü marn (130 cm), bitümlü kiltaşı (150 cm), bitümlü marn (70 cm), bitümlü kiltaşı (75 cm), bitümlü marn (20 cm), bitümlü kiltaşı (100 cm), marn (80 cm), bitümlü marn (330 cm), killi marn (400 cm), bitümlü marn (500 cm), bitümlü kiltaşı marn ardalanması (600 cm) şeklinde ayırtlanmış ve litolojik detayları verilmiştir. Organik maddeyi içeren bölüm, yaklaşık 35 metre bitümlü marn ve kiltaşı ardalanmasından oluşmaktadır. İstif genel olarak, baskın marn litolojisindeki marn-kiltaşı ardalanmalı bitümlü kayaç olarak tariflenebilir (Şekil 2.8-2.10 ve Foto 2.1-2.4).

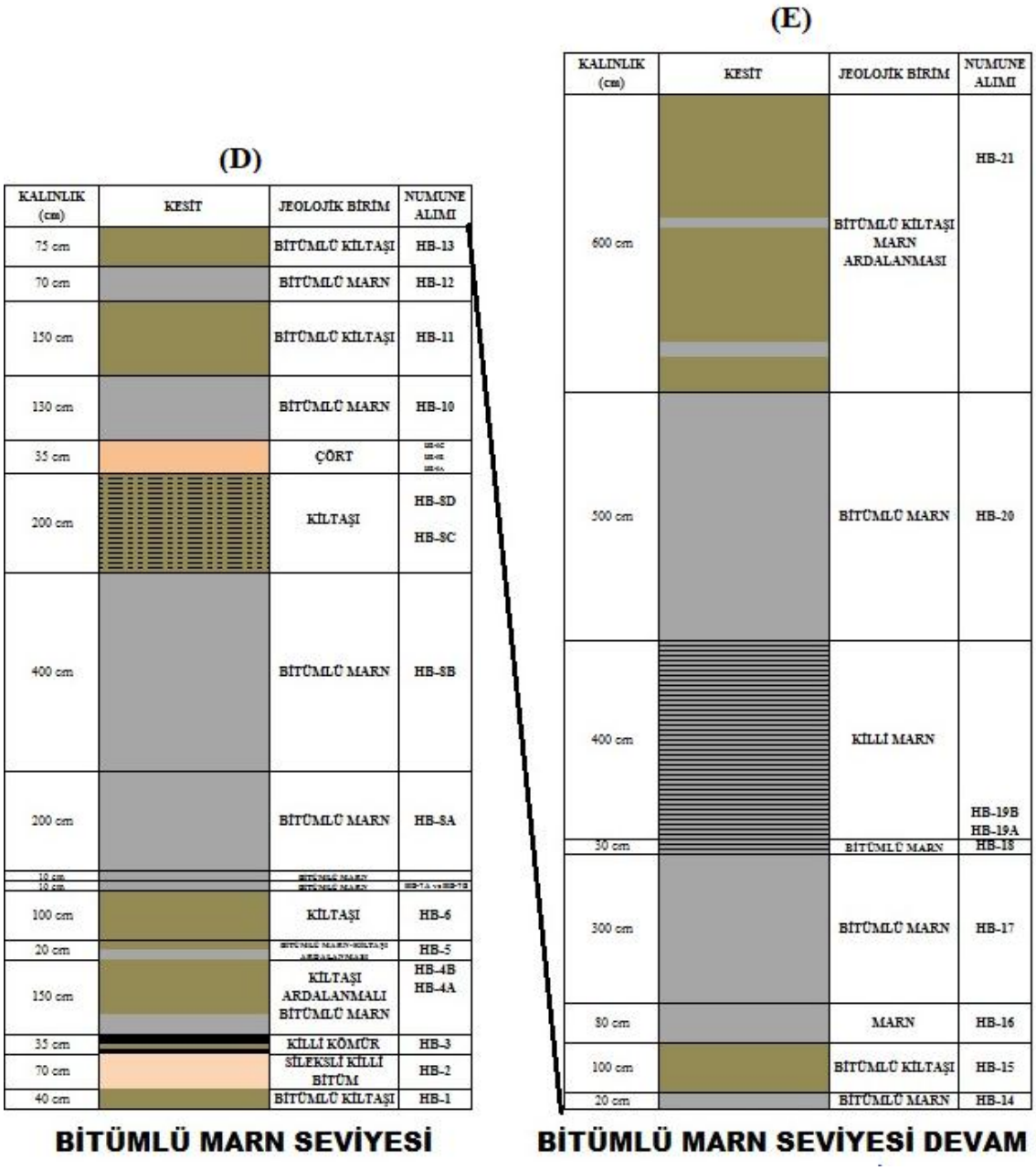
Şekil 2.6'da Şengüler (1999) tarafından hazırlanan Seyitömer/Kütahya genelleştirilmiş stratigrafik kesitinde Seyitömer Formasyonu'ndaki bitümlü marn üyesinin üzerinde yer alan Üst Linyit ve Sarı Kil Üyeleri, İshakçılar Fm., Kocayataktepe Fm. ve alüvyon birimlerinin toplam kalınlığı yaklaşık 250 metredir. ÖSK hazırlanan bu tez çalışma sahasında bitümlü marn seviyesi yüzeyde yer aldığından, bitümlü marn üzerindeki farklı seviyelerden oluşan yaklaşık 250 metre kalınlığındaki birimlerin erozyona maruz kalmış olabileceği yorumu yapılabilir. Jeokimyasal loglar, bitümlü marn seviyesi üzerindeki birimlerin aşındığı dikkate alınarak hazırlanmıştır (Şekil 3.2, 3.4, 3.8 ve 3.11).



Şekil 2.7 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu genel ölçülmüş stratigrafik kesit



Fotoğraf 2.1 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu genel ölçülmüş stratigrafik kesit-sahadan genel görünüm



Şekil 2.8 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu bitümlü marn ölçülmüş stratigrafik kesit (HB ÖSK)

KALINLIK (cm)	KESİT	JEOLOJİK BİRİM	LİTOLOJİ	NUMUNE ALIMI
75 cm		BİTÜMLÜ KİLTAŞI	Açık gri renkli pirit içerikli organik maddeli bitümlü kiltaşı	HB-13
70 cm		BİTÜMLÜ MARN	Koyu gri renkli bol organik maddeli piritli bitümlü marn	HB-12
150 cm		BİTÜMLÜ KİLTAŞI	Açık kahve renkli organik maddeli kolay kırılgan bitümlü kiltaşı	HB-11
130 cm		BİTÜMLÜ MARN	Koyu yeşil renkli kolay kırılgan organik madde içerikli bitümlü marn	HB-10
35 cm		ÇÖRT	Açık kahve renkli bol organik maddeli killi silisli çört, 0,5 cm boyutlu çört nodülleri, yumruları bir tabaka halinde, yer yer bu çörtlü nodüller 2 cm ile 4 cm aralıklı tabakalı, ayrıca iki seviyede pirit ve kalkopirit bantlı	HB-9C HB-9B HB-9A
200 cm		KİLTAŞI	Koyu yeşil renkli kolay kırılgan ince tabakalı organik madde içerikli kiltaşı	HB-8D HB-8C
400 cm		BİTÜMLÜ MARN	Gri renkli organik madde içerikli karbonatlı bitümlü marn	HB-8B
200 cm		BİTÜMLÜ MARN	Koyu yeşil renkli organik madde içerikli bitümlü marn	HB-8A
10 cm		BİTÜMLÜMARN	Koyu gri sivah renkli bol organik maddeli karbonatlı marn	
10 cm		BİTÜMLÜMARN	Koyu gri sivah renkli bol organik maddeli bol pirit içerikli oldukça sert karbonatlı bitümlü marn	HB-7
100 cm		KİLTAŞI	Açık kahve renkli kolay kırılgan kiltaşı	HB-6
20 cm		BİTÜMLÜ MARN-KİLTAŞI ARDALANMASI	Tazc yüzeyleri koyu gri renkli oldukça sert bol piritli bol organik maddeli bitümlü marn ve üzerinde 5 cm kalınlığında bol organik maddeli bitümlü kiltaşı	HB-5
150 cm		KİLTAŞI ARDALANMALI BİTÜMLÜ MARN	Gri koyu gri renkli bol organik maddeli bitümlü marn bitümlü kiltaşı ardalanmalı	HB-4B HB-4A
35 cm		KİLLİ KÖMÜR	Koyu gri renkli kolay kırılgan	HB-3
70 cm		SİLEKSLİ KİLLİ BİTÜM	Kahve koyu kahverengi renkli siisli ve killi oldukça sert bol piritli bol bitüm içeren sileks seviyesi	HB-2
40 cm		BİTÜMLÜ KİLTAŞI	Açık kahve renkli kolay kırılgan bitümlü kiltaşı	HB-1

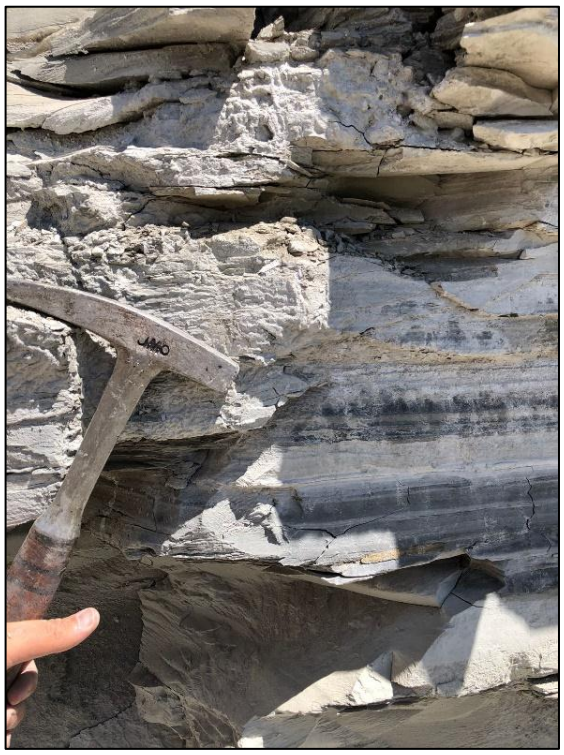
Şekil 2.9 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu bitümlü marn ölçülmüş stratigrafik kesit (D)

KALINLIK (cm)	KESİT	JEOLOJİK BİRİM	LİTOLOJİ	NUMUNE ALIMI
600 cm		BİTÜMLÜ KİLTAŞI MARN ARDALANMASI	Açık gri açık kahve renkli bitümlü kiltaşı Koyu gri renkli karbonatlı oldukça sert bol bitümlü marn Açık gri açık kahve renkli bitümlü kiltaşı Koyu gri renkli karbonatlı oldukça sert bol bitümlü marn Açık gri açık kahve renkli bitümlü kiltaşı	HB-21
500 cm		BİTÜMLÜ MARN	Koyu gri renkli kolay kırılgan organik maddeli bitümlü marn	HB-20
400 cm		KİLLİ MARN	Yeşil koyu yeşil renkli laminalı organik maddeli killi marn	HB-19B HB-19A
30 cm		BİTÜMLÜ MARN	Koyu gri renkli bol organik maddeli laminalı bol piritli bitümlü marn	HB-18
300 cm		BİTÜMLÜ MARN	Yeşil koyu yeşil renkli organik maddeli marn	HB-17
80 cm		MARN	Koyu yeşil renkli marn	HB-16
100 cm		BİTÜMLÜ KİLTAŞI	Koyu yeşil organik maddeli bitümlü kiltaşı	HB-15
20 cm		BİTÜMLÜ MARN	Koyu gri renkli kolay kırılgan organik maddeli bitümlü marn	HB-14

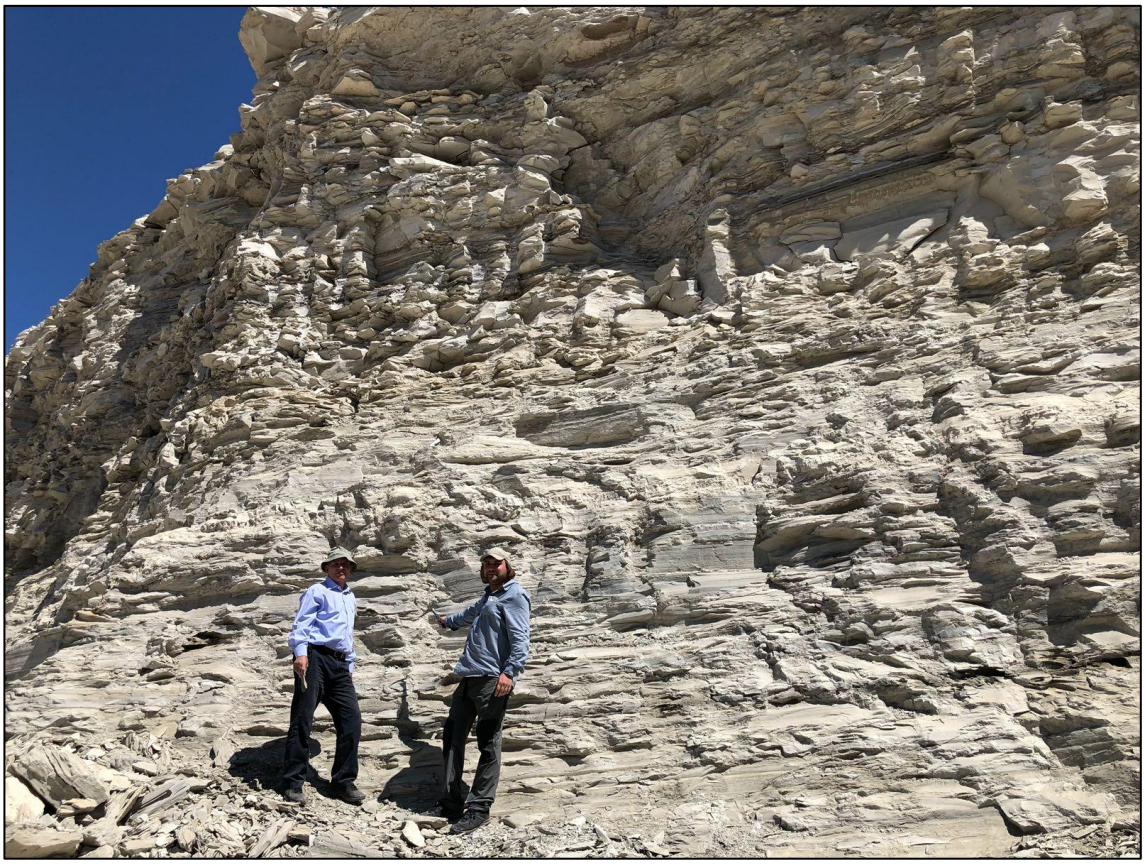
Şekil 2.10 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası Höyük Panosu bitümlü marn ölçülmüş stratigrafik kesit (E)



Fotoğraf 2.2 HB ÖSK alanına ait bitümlü marn tabakası



Fotoğraf 2.3 HB ÖSK alanına ait bitümlü marn tabakası



Fotoğraf 2.4 HB ÖSK alanına ait bitümlü marn tabakasının genel görüntüsü

3. ORGANİK JEOKİMYASAL İNCELEMELER

3.1 Bitümlü Kayaçlar

Bitümlü şeyl, petrollü şeyl (oil shale), bitümlü şist ve bitümlü marn gibi terimler ile anılan bitümlü kayaçlar; genellikle siyah, gri, yeşilimsi gri, yer yer açık kahve renkli, ince taneli, genelde laminalı ve yapraksı görünümlü, organik maddece zengin (genelde petrolden daha çok ve kömürden daha az TOC), organik kısmı organik çözücülerde çözünen bitümden ve organik çözücülerde çözünmeyen kerojenden oluşan, yüksek oranda inorganik kısımdan oluşan, retortlama ve ekstraksiyon ile petrol ve gaz hidrokarbonları temin edilen ve prosesin sonunda geriye kül kalıntısı bırakan sedimanter kayaçlar olarak tanımlanmaktadır (Gavin 1924, Yen ve Chilingarian 1976, Nadkarni 1983, Tissot ve Welte 1984, Çıtıroğlu 1989, Leventhal 1998, Stow vd. 2001, Dyni 2003).

Sedimanter kayaçlarda biyojenik bileşen olarak saçılmış halde bulunan organik madde, yaşayan organizmalardan türemektedir (Miles 1989). Bu organizmaların yaşamsal faaliyetlerinin sona ermesi ile yapılarındaki karbonhidrat, lipid, protein, lignin gibi maddeler; sedimantasyon ortamına, gömülme hızına, ortamdaki oksijene bağlı olarak ayrışma ve parçalanma süreçleri sonucunda açığa çıkan bazı ürünlerin başka organizmalar tarafından kullanılmasıyla tekrar geri dönüşüm sağlanmaktadır. Organik maddelerin, sedimanter kayaçlar içerisinde zenginleşmesinde taşınma, depolanma ve oksijenin etkisi organik maddenin korunumu açısından çok önemlidir.

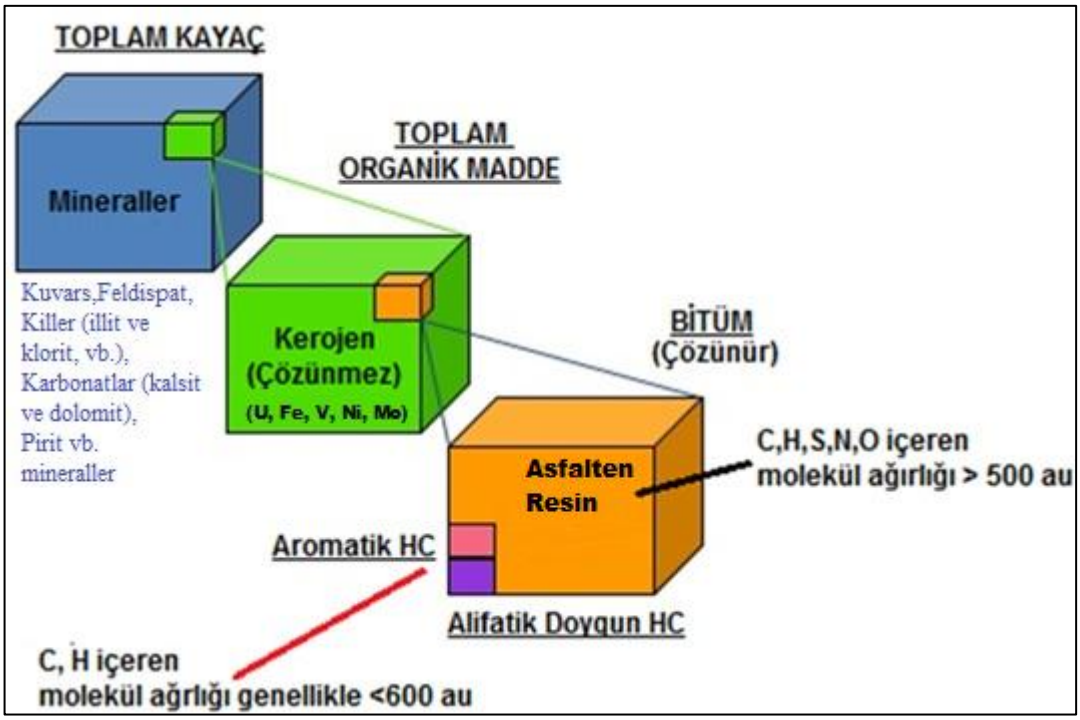
Artan sıcaklık ile birlikte, organik maddede bir yoğunlaşma olayı başlar. Bu yoğunlaşma sürecinde oluşan fulvik asit ve hümik asitler gittikçe artan derinlik ve sıcaklıkla birlikte humin denilen daha yoğun bir hidrokarbon türevine dönüşür. Bitüm hidrokarbonları, organik çözücü dediğimiz metanol, etanol ya da karbon tetra klorür gibi organik çözücülerde eriyebilirler.

Gömülme derinliğinin çok yükselmesi ve artan sıcaklıkla birlikte ortamdaki humin miktarının hakim duruma geçmesiyle birlikte oluşan yeni kimyasal bileşik "kerojen" dir. *Kerojen organik çözücülerde ve asitlerde genelde çözülmez.* Petrol jeolojisinde

kaynak kaya için önem arz eden kerojen, havzadaki petrolü ve gazı üreten asıl organik kimyasal bileşiktir.

Sulu ortamlarda litre başına düşen oksijen miktarı; 0 ise "öksinik", 0,2 mililitreden daha az ise "anoksik", $0,2<O_2<2$ mililitre/litre ise "Suboksik/Disoksik", $O_2> 2$ ise "Oksik" sular olarak nitelendirilir. Anoksik sınırın altında metazoan bentik canlılar ve özellikle tortu tüketen hayvanlar, önemli miktarda azalırlar. Bundan dolayı sedimanlardaki organik maddelerin potansiyel olarak zayıf ya da iyi derecede korunmasında "biyokimyasal sınır" etkilidir (Sarı 2008). Organik maddenin korunması, sedimentin çökelme anında veya hemen sonrasında hızlı gömülme ile ortamdaki oksijenin minimuma düşmesi (anoksik-disoksik ortamlarda) ile mümkündür.

Sedimanter organik kayaçların, %95'den fazlası inorganik (detrital mineraller: kuvars, mika, feldspat, kil. Kimyasal ve biyolojik olarak çökelen mineraller: dolomit, kalsit, biyojenik silika ve apatit. Otijenik ve diyajenetik mineraller: feldispat, kil, barit ve pirit vb.) iken kayacın organik kısmı (alg, spor, polen, bitki kütikül kalıntıları, otsu ve odunsu bitki parçaları, vb.) %5'den daha azdır (Şekil 3.1). Aslında toplam kayaç kütlesinin %5'inden daha az bölümünden hidrokarbon türeyebilmektedir. Bu organik maddenin %5-15'lik kısmı ise bitümlü kayaç içerisinde başlangıç ısısında oluşan, organik çözücüde çözünebilen ve buharlaşamayan organik madde olarak tanımlanan bitümden oluşmaktadır. İleri aşamadaki artan sıcaklık etkisi ile ideal bitüm, petrol ve gaza dönüşür. Arta kalan kerojen organik çözücüler ile çözünmez. Rezidü ise kerojen ve bitümün buharlaşamayan kısmı olup laboratuvarda ya da doğadaki koşullarda maksimum ısınmadan sonra geriye kalan karbonlu kısımdır (Sarı 2008).



Şekil 3.1 Tortul kayaçların organik ve inorganik bileşenleri
(Tissot ve Welte 1978'den değiştirilerek)

İnorganik maddeler, bitümlü kayaçların ısıl değerini düşürmekte ve kerojenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ayrıştırılmasında olumsuz etkilere neden olmaktadır. Kerojenden inorganik mineraller, karbonhidratlar ve çözünebilir maddeleri uzaklaştırabilmek için hidroklorik asit, silika ve silikatları uzaklaştırmak için hidroflorik asit ve piriti uzaklaştırmak için nitrik asit ile ekstrakte edilir (Şensöz 1994).

Willams (1983) tarafından, bitümlü kayaçların özgül ağırlığının, genelde 1,6-2,5 gr/cm^3 arasında değiştiği, organik maddenin özgül ağırlığının ise 1 gr/cm^3 olduğu, dolayısıyla özgül ağırlığı düşüklüğünün organik madde içeriğinin yüksek olduğu anlamına geldiği ileri sürülmüştür. Güneyman (1986), kerojenin C/H:7-10 olduğu, bu oranın kömürden düşük ve petrolden yüksek olduğunu ifade etmiştir.

Hutton (1991) tarafından bitümlü kayaçlar: bitüm emprenye olmuş kayalar, petrollü şeyller (Karasal petrollü şeyl: Cannel coal, Gölsel petrollü şeyl: Lamosit ve Torbanit, Denizel petrollü şeyl: Kukersit, Tasmanit ve Marinit) ve hümik kömürler olarak

sınıflandırılmıştır. Ayrıca, bu sınıflandırmanın dışında, katranlı kumlar da yer almaktadır.

Karbonatça zengin, silisli bitümlü şeyller; büyük göller, küçük göller, bataklıklar ve lagünlerle birlikte kömür oluşturan bataklıklarda ve geçiş zonu olan kıtasal şelfler üzerindeki sığ denizlerde çökelim gerçekleştirmektedir.

Bitümlü kayaçlar, yüzeyde açık ocak yöntemi, yer altı madenciliği veya yerinde (insitu) yöntemler ile işletilebilir. Söz konusu işletme metotlarında bitümlü kayaçların yüzeye yakınlığı, işletme maliyeti ve çevresel unsurlar açısından etkili olabilmektedir.

Ünalan (1978), bitümlü şeylerden retort edilebilen petrol miktarının en az 30-38 litre/ton ve katı yakıt olarak kullanılabilmesi için ısıl değerinin ise en az 850 kcal/kg olması gerektiğini belirtmiştir.

Bitümlü kayaçlardan; sentetik petrol ve gaz üretimi, enerji üretimi, termik santrallerde düşük kaliteli kömürlerle birlikte yakılması, küllerinden ana, iz ve nadir toprak elementleri üretimi, seramik sanayisinde kullanılması, üretim endüstrisinde (kağıt, lastik, zirai ilaçlar, boya, fiberglas) kullanılması, küllerinin çimento sanayisinde kullanılması, gübre ve toprak stabilizatörü olarak kullanılması, adsorban karbon ve aktif karbon üretimi gerçekleştirilmesi gibi birçok faydalanma olanakları vardır.

Bitümlü şeylin ekonomik olarak açık ocak yöntemiyle işletilebilmesi için damar kalınlığının > 5 m, TOC değerinin > %4, petrol içeriğinin > % 4, ısıl değerin > 750 kcal/kg ve dekapaj oranının < 2,5 olması gerekmektedir (Sarı 2008).

3.2 Organik Jeokimyasal Analizlerin Uygulanması ve Yorumu

Hidrokarbon aramacılığında, kaynak kayadaki organik maddenin kökensel içeriği-miktarı, kerojen tipi, çökelim ortamı ve kaynak kayadaki hidrokarbonun türümü için gerekli olan gömülme derinliğine bağlı olarak artan basınç ve sıcaklık faktörünün etkilediği olgunlaşma derecesi, hidrokarbonun türü ve içeriği gibi parametrelerin bilinmesi, organik jeokimyasal değerlendirmeler açısından önem arz etmektedir.

3.2.1 Bitümlü marn örneklerinin piroliz analizleri

Bu tez kapsamında incelenen Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzasına ait bitümlü kayaç örneklerinin Rock-Eval piroliz sonuçları çizelge 3.1'de verilmiştir.

Bu analizle; TOC, S_1, S_2, S_3, S_4, T_{max}, RC ve PC değerleri elde edilmiş olup HI=(S_2/TOC)x100, OI=(S_3/TOC)x100, PI=S_1/(S_1+S_2), Hidrokarbon Tip İndeksi=S_2/S_3, Bitümen İndeksi: S_1/TOC ve PY=S_1+S_2 parametreleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'na ait bitümlü kayaç numunelerinin Rock Eval piroliz analizi verileri

#	Örnek no	TOC (%)	S_1 (mg HC/ g kayaç)	S_2 (mg HC/ g kayaç)	S_3 (mg CO_2/ g kayaç)	T_{max} (^oC)	HI (100xS_2)/TOC	OI (100xS_3)/TOC	PI S_1/ (S_1+S_2)	HC Tip İndeksi (S_2/S_3)	PY S_1+S_2 (ppm)	Bitümen İndeksi S_1/TOC	RC (%)	PC (%)
1	HB-1	2,08	0,15	8,22	1,32	426	395,00	63,00	0,02	6,23	8.370	0,07	1,24	0,84
2	HB-2	2,13	0,17	9,67	1,56	427	454,00	73,00	0,02	6,20	9.840	0,08	1,17	0,96
3	HB-4	5,89	2,06	40,49	1,98	436	687,00	34,00	0,05	20,45	42.550	0,35	2,23	3,66
4	HB-5	2,75	0,52	20,32	0,65	427	739,00	24,00	0,03	31,26	20.840	0,19	0,94	1,81
5	HB-6	4,81	0,69	29,23	1,60	429	608,00	33,00	0,02	18,27	29.920	0,14	2,20	2,61
6	HB-7	3,43	0,68	25,17	0,92	432	734,00	27,00	0,03	27,36	25.850	0,20	1,22	2,21
7	HB-8A	19,92	4,23	151,46	6,08	434	760,00	31,00	0,03	24,91	155.690	0,21	6,64	13,28
8	HB-8B	8,00	2,70	60,88	2,69	436	761,00	34,00	0,04	22,63	63.580	0,34	2,54	5,46
9	HB-8C	9,71	2,02	71,46	2,61	432	736,00	27,00	0,03	27,38	73.480	0,21	3,43	6,28
10	HB-8D	6,80	1,14	50,96	2,17	435	749,00	32,00	0,02	23,48	52.100	0,17	2,32	4,48
11	HB-10	11,53	3,62	78,04	4,19	430	677,00	36,00	0,04	18,63	81.660	0,31	4,52	7,01
12	HB-11	1,84	0,20	7,18	1,10	427	390,00	60,00	0,03	6,53	7.380	0,11	1,16	0,68
13	HB-12	27,56	5,05	203,60	9,81	436	739,00	36,00	0,02	20,75	208.650	0,18	9,70	17,86
14	HB-13	1,06	0,15	3,07	1,02	430	290,00	96,00	0,05	3,01	3.220	0,14	0,70	0,36
15	HB-14	11,35	5,34	86,40	3,61	438	761,00	32,00	0,06	23,93	91.740	0,47	3,53	7,82
16	HB-15	6,67	1,46	46,78	2,63	432	701,00	39,00	0,03	17,79	48.240	0,22	2,49	4,18
17	HB-16	8,21	1,94	57,38	3,15	432	699,00	38,00	0,03	18,22	59.320	0,24	3,09	5,12
18	HB-17	5,65	1,98	39,78	1,91	434	704,00	34,00	0,05	20,83	41.760	0,35	2,04	3,61
19	HB-18	29,87	3,52	229,56	10,05	441	769,00	34,00	0,02	22,84	233.080	0,12	9,99	19,88
20	HB-19A	18,13	6,11	130,68	6,01	430	721,00	33,00	0,04	21,74	136.790	0,34	6,45	11,68
21	HB-19B	10,46	1,71	69,60	3,68	433	665,00	35,00	0,02	18,91	71.310	0,16	4,30	6,16
22	HB-20	0,62	0,02	0,10	1,43	414	16,00	231,00	0,20	0,07	120	0,03	0,54	0,08
23	HB-21	6,16	1,01	40,80	2,64	433	662,00	43,00	0,02	15,45	41.810	0,16	2,52	3,64

3.2.1.1 Toplam organik karbon miktarı (TOC)

Toplam organik karbon miktarı (TOC, wt %), kayaçtaki bitümde ve kerojede yer alan karbon içeriği ile kerojenden türemiş ancak kayaç dışına atılamamış HC'lere ait karbonların toplamının, yüzde ağırlık cinsinden değeridir (Hunt 1995). Şeyllerin kaynak kaya olabilmesi için TOC içeriği en az %0,5 ve karbonat kayaçlarda ise TOC içeriği en az %0,3 olması gerekmektedir (Tissot ve Welte 1984).

Bazı araştırmacılar, çizelge 3.2'de kaynak kayaları organik karbon içeriklerine göre sınıflandırmışlardır (Jarvie 1991, Tissot ve Welte 1984, Peters ve Cassa 1994).

Çizelge 3.2 Bazı araştırmacılara göre TOC ile kaynak kaya petrol potansiyelinin sınıflandırılması

Tissot ve Welte (1984)		**Jarvie (1991)**		**Peters ve Cassa (1994)**	
TOC (wt %)	**Kaynak Kaya Kalitesi**	**TOC (wt %)**	**Kaynak Kaya Kalitesi**	**TOC (wt %)**	**Petrol Potansiyeli**
0,1 – 0,5	Zayıf	0– 0,5	Yetersiz	0 – 0,5	Zayıf
0,5 – 1,0	Orta	0,5 – 1,0	Orta	0,5 – 1,0	Orta
1,0 – 2,0	İyi	>1,0	Yeterli	1,0 – 2,0	İyi
2,0 – 10,0	Zengin			2,0 – 4,0	Çok iyi
				>4,0	Mükemmel

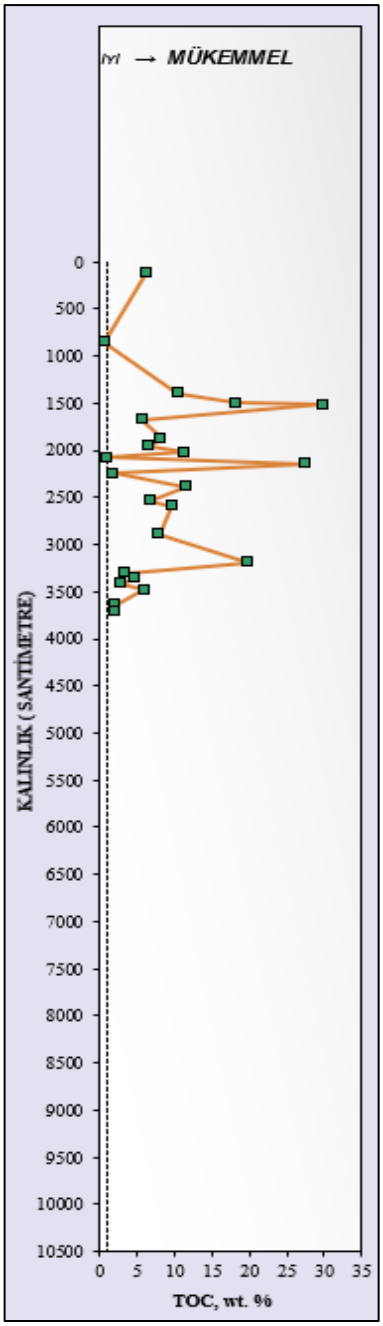
Buna göre, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda incelenen 23 adet bitümlü kayaç numunesinin, TOC değerleri %0,62-29,87 arasında değişmekte olduğundan (ortalama %8,90), bu değerler birimin; Tissot ve Welte (1984)'e göre zengin, Jarvie (1991)'e göre yeterli ve Peters ve Cassa (1994)'e göre mükemmel kaynak kaya potansiyeline işaret etmektedir (Çizelge 3.3).

Çizelge 3.3 Bölgedeki bitümlü marnların bazı araştırmacılara göre toplam organik madde miktarları ve kaynak kaya potansiyelleri

Örnek No	TOC, wt %	Tissot ve Welte (1984)	Jarvie (1991)	Peters ve Cassa (1994)
HB-1	2,08	Zengin	Yeterli	Çok iyi
HB-2	2,13	Zengin	Yeterli	Çok iyi
HB-4	5,89	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-5	2,75	Zengin	Yeterli	Çok iyi
HB-6	4,81	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-7	3,43	Zengin	Yeterli	Çok iyi
HB-8A	19,92	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-8B	8,00	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-8C	9,71	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-8D	6,80	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-10	11,53	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-11	1,84	İyi	Yeterli	İyi
HB-12	27,56	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-13	1,06	İyi	Yeterli	İyi
HB-14	11,35	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-15	6,67	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-16	8,21	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-17	5,65	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-18	29,87	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-19A	18,13	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-19B	10,46	Zengin	Yeterli	Mükemmel
HB-20	0,62	Orta	Orta	Orta
HB-21	6,16	Zengin	Yeterli	Mükemmel
Ortalama	**8,90**	**Zengin**	**Yeterli**	**Mükemmel**

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü marnlara ilişkin olarak yapılan HB ÖSK'sında, çizelge 3.1'de de görüleceği üzere yüzeyden itibaren 125 cm'den HB-21 no.lu numunenin alınması ile başlayıp 3.705 cm derinlikte HB-1 no.lu numunenin alımına kadar devam eden 23 adet örneğin, numune alınma seviyesi (cm) ve TOC (wt %) grafiğinde değerlendirildiğinde, TOC'nin ortalama %8,90 (%0,62 - %29,87) ve mükemmel kaya potansiyeline sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.2). Bitümlü marn seviyesinde, TOC (%) ile ÖSK kalınlık seviyesi (cm) arasında doğrudan bir korelasyon kurulamamıştır. Bunun sebebinin ise, mevsimsel şartlara bağlı olarak, depolanma ortamına taşınan organik madde miktarının, sedimantasyon hızının ve organik maddenin korunumu ilişkisi değişkenliğinin etkili olduğu değerlendirilmektedir.

Şekil 2.7 ve Foto 2.1'de bahsedildiği üzere alt linyit, kiltaşı, üst linyit ve bitümlü marn seviyelerinin yer aldığı genel ÖSK kesiti toplam 105 metredir. Bitümlü marn seviyesi yüzeyden başlayıp, 37 metre kalınlığa sahiptir. Dolayısıyla, şekil 3.2'de ÖSK kalınlık (cm) ve TOC (%) log verileri hazırlanırken, 105 metrelik genel kesitteki 0-37m aralığı, bitümlü marn seviyesi olarak işlenmiştir.



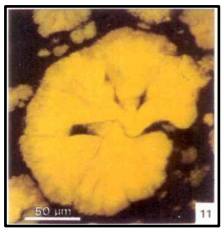
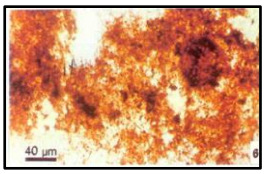
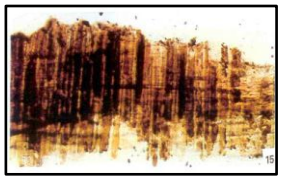
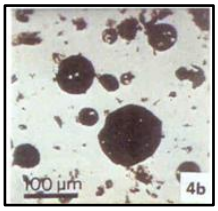
Şekil 3.2 ÖSK'da numunelerin alınma seviyesi (cm) – TOC (%) içeriği ile kaynak kaya potansiyelinin değerlendirilmesi grafiği (Peters ve Cassa 1994)

Organik jeokimyasal değerlendirmelerde, sadece TOC (%) değerlerine bakılarak, petrol-kaynak kaya potansiyeline ilişkin yorum yapmak yeterli değildir. Kerojen tipinin yanı sıra olgunlaşma parametresinin evrelerine göre, kaynak kayadan türeyebilecek hidrokarbon türü değişebilmektedir. Mesela, aşırı olgunlaşmış evrede, Tip III kerojen bir kaynak kayanın TOC değeri yüksek olsa bile buradan petrol türümünün olabilmesi mümkün değildir, yani buradan alınacak mayi sadece kuru gazdır.

3.2.1.2 Organik madde tipi

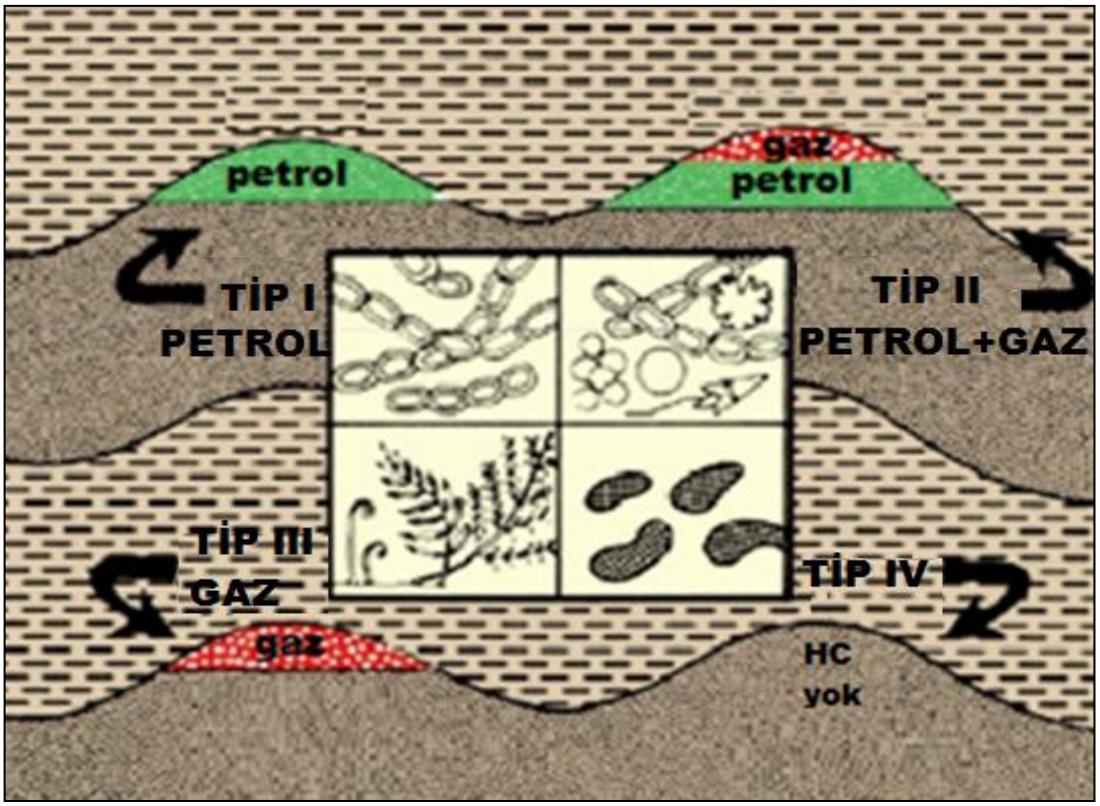
Kaynak kayaların belirli bir gömülme derinliğinde, sıcaklık etkisiyle olgunlaşma evrelerine göre ve kerojen içerisindeki organik madde tipine, içeriğine ve kimyasal yapısına göre, kaynak kayadaki hidrokarbon türümü petrol ve/veya gaz olur. Kaynak kayanın kerojen tipleri, tiplerin içerikleri ile kökenleri, kerojenin özellikleri, türetebileceği hidrokarbon türü ve mikroskobik görüntüleri çizelge 3.4 ve 3.5'te ile şekil 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.4 Kerojen tiplerinin mikroskobik görüntüleri (Döner 2012'den değiştirilerek)

 İskoçya'daki Permiyen kayaçlarında koloni halinde yaşaıyan Botryococcus braunii alglerinin mikroskobik görüntüsü (Durand 1980)	 Avustralya'daki Kretase yaşlı kayaçlardaki süngerimsi organik maddenin mikroskobik görüntüsü (Durand 1980)	 Odunsu kalıntının mikroskobik görüntüsü (Durand 1980)	 Tip IV kerojenin mikroskobik görüntüsü (Durand 1980)
a) TİP I	b) TİP II	c) TİP III	d) TİP IV

Çizelge 3.5 Kerojen tiplerinin kaynağı ve karakteristikleri (Tissot ve Welte 1984, Wignall 1994, Potter vd. 2005, Barker 1979'dan değiştirilerek)

KEROJEN TİPLERİ		
KEROJEN TİPİ	**KAYNAK**	**KARAKTERİSTİKLERİ**
Tip I (Algal, alginit)	* Tatlı su algi, * Genelde gölsel * Ya da az da olsa denizel kökenli *Botryococcus ve Tasmanites gibi planktonik algler *Sucul	*Hidrojence zengin olup oksijence fakirdir. *Petrol üretimi için mükemmel potansiyele sahiptir. *Yoğun alifatik zincirlere sahiptir. *Aromatik bileşikler, düşük oranda yer alır. *H/C oranı (>1,5) ve O/C oranı <0,10 *H/C oranı yüksek uzun zincirli hidrokarbonların, ısısal parçalanması ile doymuş hidrokarbonlarca zengin, H/C oranı yüksek kısa zincirli hidrokarbonlardan oluşan ham petrolü türetir. *Alifatik bağlardan oluşan lipid materyal içermektedir.
Tip II Eksinit (karasal) **Liptinik-Lipid)**	*Denizel planktonlardan, *Eksinit (Spor, polen-karasal), *Katinit (karasal bitki kütikülleri), *Resinit (karasal bitki reçineleri ve hayvansal parçalanma reçinelerin yağ ve mumsu bileşenlerinden) *Liptinit (bitki yağları, lipid), *Bunların parçalanması ile oluşan amorf kökenli *Sucul ve/veya karasal *Amorf kerojen (algal kaynağın yapısız dökuntüleri ve yapısız planktonik materyal-denizel kaynak)	*Denizel ve karasal kökenli organik maddelerin birlikte bulunduğu yerlerde oluşur. *Hidrojence zengindir. *Aromatik bileşikler Tip I kerojene göre daha fazladır. *Moleküler yapısında Tip I kerojene göre; H/C oranı (<1,5) daha düşük, O/C oranı (0,03<O/C<0,18) ise daha yüksek, *Petrol yeteneği Tip I kerojene göre daha az, *Daha çok naftanik ve aromatikçe zengin ham petrolleri oluşturur. *Tip I ve Tip III kerojen karışımından oluşur. *Tip II kerojen petrol+doğal gaz (Islak gaz) türetir. *Tip II-III kerojen petrol+daha fazla doğal gaz (Islak gaz) türetir.
Tip III (Vitrinit-Odunsu-Humik (yapısız-kolloidal)	*Karasal kökenli bitkiler, ağaçlar, lifli ve odunsu bitki, *Karasal bitkilerin sert yapısını oluşturan karbonhidrat polimerleri olan selüloz, *Selüloz liflerini bir arada tutan karbonhidrat polimer grubundan olan lignin, *Bitkilerdeki terpenler ve fenolik bileşikler	*Karasal bitkilerin yapısındaki aromatik bileşiklerin hakim ve vitrinit maseralince zengin olması, lignin ve selülozun yüksek oksijen içermesi nedeniyle yüksek O/C oranına (0,03<O/C<0,30) sahiptir. *Düşük H/C oranına (<1) sahiptir. *Çoğunlukla gaz üretimi için mükemmel potansiyele sahip olup az da olsa petrol türetebilir. *Tip I ve II'ye göre daha fazla metan (kuru gaz) türetebilir. Kömür üretme yetenekleri çok daha fazladır. *Yağlar (lipidler) veya mumsu maddelerden yoksundur.
Tip IV (İntertinit)	*Ender bulunan kerojen tipi, *Polisiklik aromatik HC yapılar içerir, *İntertinit maseralince zengin, *Yanmış kömür, okside olmuş materyaller-tekrar dönüşümlü odunsu dökuntüler	*Düşük H/C oranına (<0,5) ve yüksek O/C oranına sahiptir. *Hidrokarbon oluşturma ihtimali yoktur ya da çok düşüktür. Kuru gaz üretebilir. *Oksidasyona maruziyeti yüksektir. Önceki depolanma ortamından aşınarak yeniden bir araya gelen değişik kökenli organik madde tipidir. *Organik jeokimyasal incelemelerde dikkate alınmazlar.



Şekil 3.3 Kerojen tipleri ve türettikleri hidrokarbonlar (Shahnawaz 2015'den değiştirilerek)

Kerojenler mikroskobik özelliklerine göre, amorf ve hümik kerojen olarak ayrılırlar.

Amorf kerojen: Belirgin bir dış yapısı ve şekli olmayan, ilksel rengi sarı veya turuncu renkli olan ve planktonik alglerden türeyen organik maddelerdir. Amorf kerojenler, hidrojence ve lipitce zengin olduklarından petrol üretirler. Tip I ve Tip II kerojenlerde, kerojenler genel olarak amorftur (Çizelge 3.4 ve 3.5).

Hümik kerojen: Belirgin bir dış yapıya sahip, selüloz, lignin ve karbonhidratlardan türeyen, karasal yüksek bitki kökenli olan hümik kerojenler, çoğunlukla gaz türetir ve petrol türetme potansiyeli zayıftır. Tip III kerojen, hümik kerojendir (Çizelge 3.4 ve 3.5).

Bu tez kapsamında kerojendeki organik madde tipi; HI-OI (Van Krevelen 1993), HI-T_{max} (Hunt 1995, Mukhopadhyay vd. 1995) ve S_2-TOC (Langford ve Blanc-Valleron 1990) diyagramları ve Hidrokarbon Tip İndeksi (S_2/S_3 oranı) (Peters ve Cassa 1994) kullanılarak belirlenmiştir.

Hidrojen İndeksi (HI, mg HC/g TOC) verileri değerlendirilerek, kayacın kerojen tipinin belirlenmesi ile, kaynak kayadan türeyebilecek petrol ve/veya gaz gibi hidrokarbon içeriği belirlenebilir. HI, kerojenin hidrojence zenginliğini yansıtır. Hidrojence zenginlik, Tip I algal kerojenlerde en yüksek iken, Tip III kerojenlerde ise en düşüktür. Dolayısıyla, HI değerinin yüksekliği, kerojende yüksek oranda petrol potansiyeli olduğunun işaretidir ancak kerojenin tipi ve olgunlaşma değerleri ile TOC değerlerini de incelemek gerekmektedir. Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası bitümlü kayaçların analizlerinde, Peters ve Cassa (1994) standartlarına göre HI verileri incelenmiştir (Çizelge 3.6).

Çizelge 3.6 Peters ve Cassa (1994)'e göre HI sınır değerlerine ilişkin kerojen ve HC tipleri

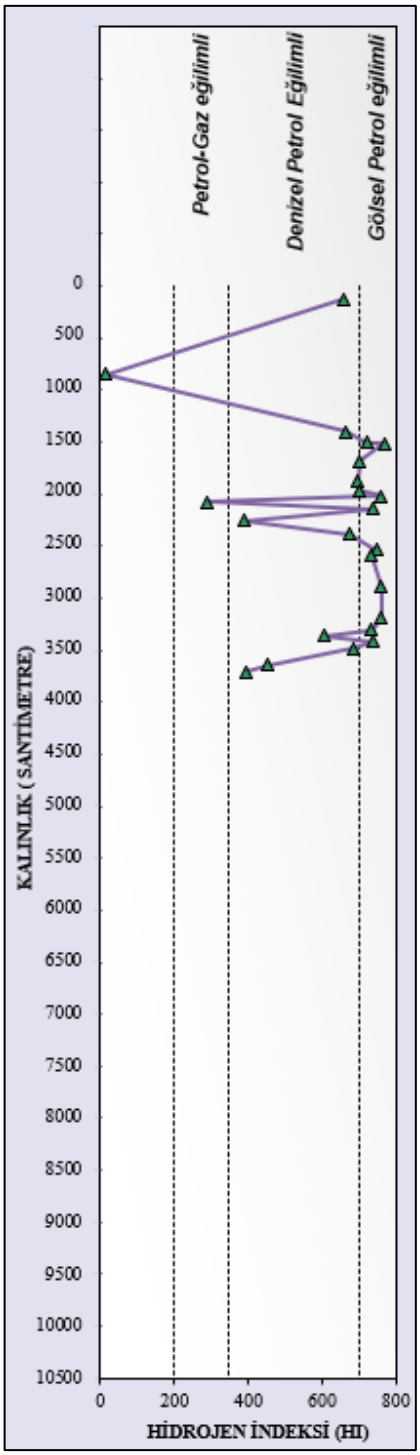
HI, mg HC/g TOC	**Kerojen Tipi ve Hidrokarbon tipi**
> 600	Tip I, Petrol
300 - 600	Tip II, Petrol
200 - 300	Tip II - Tip III, Petrol – Gaz Karışık
50 - 200	Tip III, Gaz
< 50	Tip IV, Sınırlı Gaz

Çizelge 3.7'ye göre, incelenen örneklerin HI değerlerinin ortalaması 626,83 mg HC/g TOC (16,00 – 769,00 mg HC/g TOC) olup örneklerin 18 adedinin Tip I kerojen, 3 adedinin Tip II kerojen, 1 adedinin Tip II-III kerojen ve 1 adedinin ise Tip IV kerojen olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, bölgedeki bitümlü kayaçlar baskın Tip I kerojen, nadir Tip II kerojen olarak yorumlanabilir.

Şekil 3.4'te ÖSK'da numunelerin alınma seviyesine (cm) bağlı olarak HI (mg HC/ g TOC) içeriği ile kaynak kayanın çökelim ortamının değerlendirilmesi grafiğinde, baskın olarak Tip I kerojen-gölsel ortamda-petrol eğilimli olduğu, kısmi olarak Tip II kerojen-denizel ortamda-petrol eğilimli olduğu, 1 örnekte (HB-13, Tip II-III) petrol-gaz eğilimli olduğu ve 1 örnekte (HB-20, Tip IV) inert ortamda çökeldiği görülmüştür.

Çizelge 3.7 İncelenen numunelerin HI verilerine göre kerojen ve hidrokarbon tipleri (Peters ve Cassa 1994)

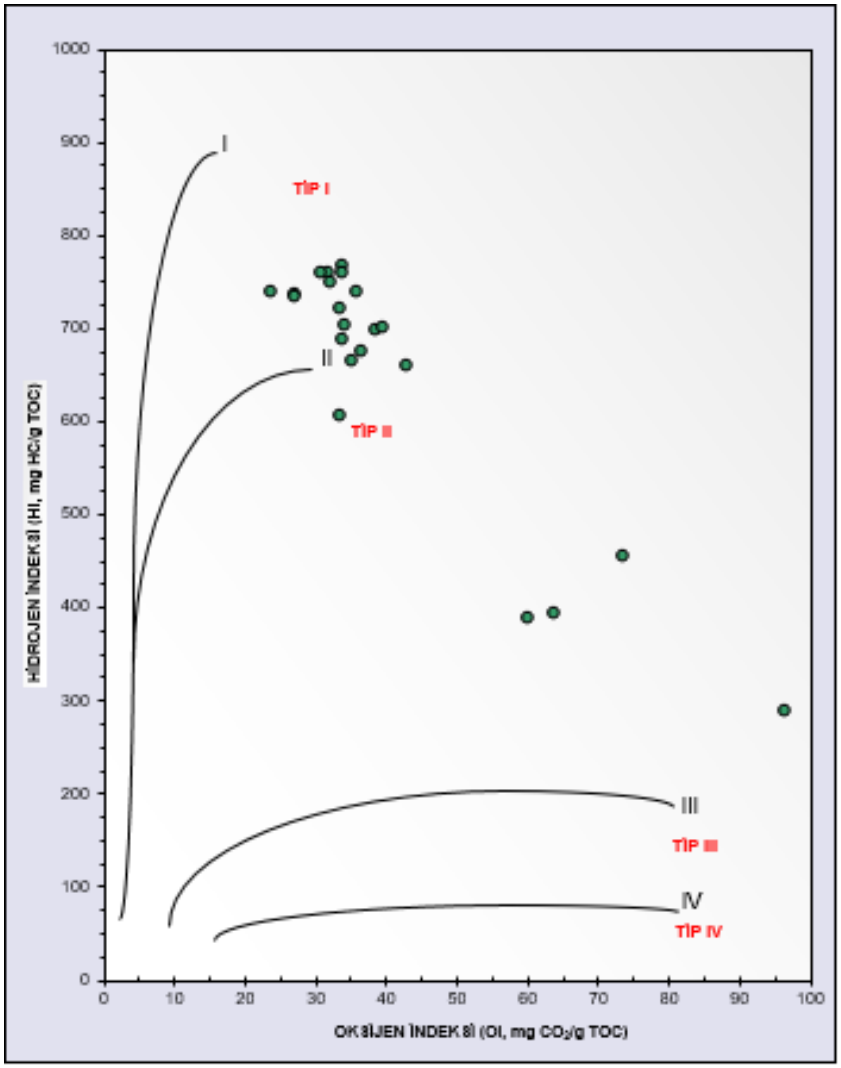
Örnek No	HI mg HC/g TOC ($100xS_2$)/TOC	Kerojen Tipi	Hidrokarbon Tipi
HB-1	395,00	Tip II	Petrol
HB-2	454,00	Tip II	Petrol
HB-4	687,00	Tip I	Petrol
HB-5	739,00	Tip I	Petrol
HB-6	608,00	Tip I	Petrol
HB-7	734,00	Tip I	Petrol
HB-8A	760,00	Tip I	Petrol
HB-8B	761,00	Tip I	Petrol
HB-8C	736,00	Tip I	Petrol
HB-8D	749,00	Tip I	Petrol
HB-10	677,00	Tip I	Petrol
HB-11	390,00	Tip II	Petrol
HB-12	739,00	Tip I	Petrol
HB-13	290,00	Tip II-III	Petrol+Gaz
HB-14	761,00	Tip I	Petrol
HB-15	701,00	Tip I	Petrol
HB-16	699,00	Tip I	Petrol
HB-17	704,00	Tip I	Petrol
HB-18	769,00	Tip I	Petrol
HB-19A	721,00	Tip I	Petrol
HB-19B	665,00	Tip I	Petrol
HB-20	16,00	Tip IV	Sınırlı Gaz (inert)
HB-21	662,00	Tip I	Petrol



Şekil 3.4 ÖSK'da numunelerin alınma seviyesine (cm) bağlı olarak HI (mg HC/ g TOC) içeriği ile kaynak kayanın çökelim ortamının değerlendirilmesi grafiği (Peters ve Cassa 1994)

HI-OI diyagramı (Van Krevelen 1993) kullanılarak yapılan kerojen tipi değerlendirmesinde, incelenen bitümlü kayaç örneklerinin; 18 adedinin Tip-I kerojen

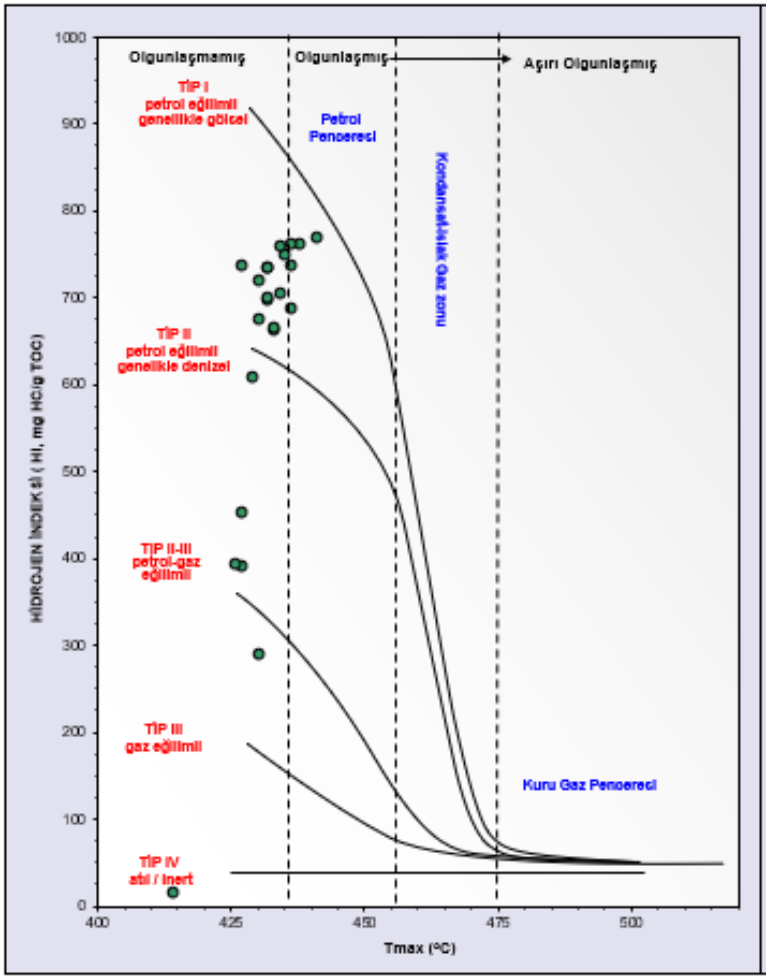
yani petrol türetme potansiyelinde olduğu, 4 adedinin Tip II kerojen, 1 adedinin ise Tip IV kerojen (HB-20 numunesi, HI:16 mg HC/g TOC - OI:231 mg CO_2/g TOC) olduğu, genel olarak değerlendirme neticesinde ise bölgedeki bitümlü kayaçların baskın Tip I kerojen, nadir Tip II kerojen olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Bölgedeki bitümlü marnların HI-OI diyagramı (Van Krevelen 1993)

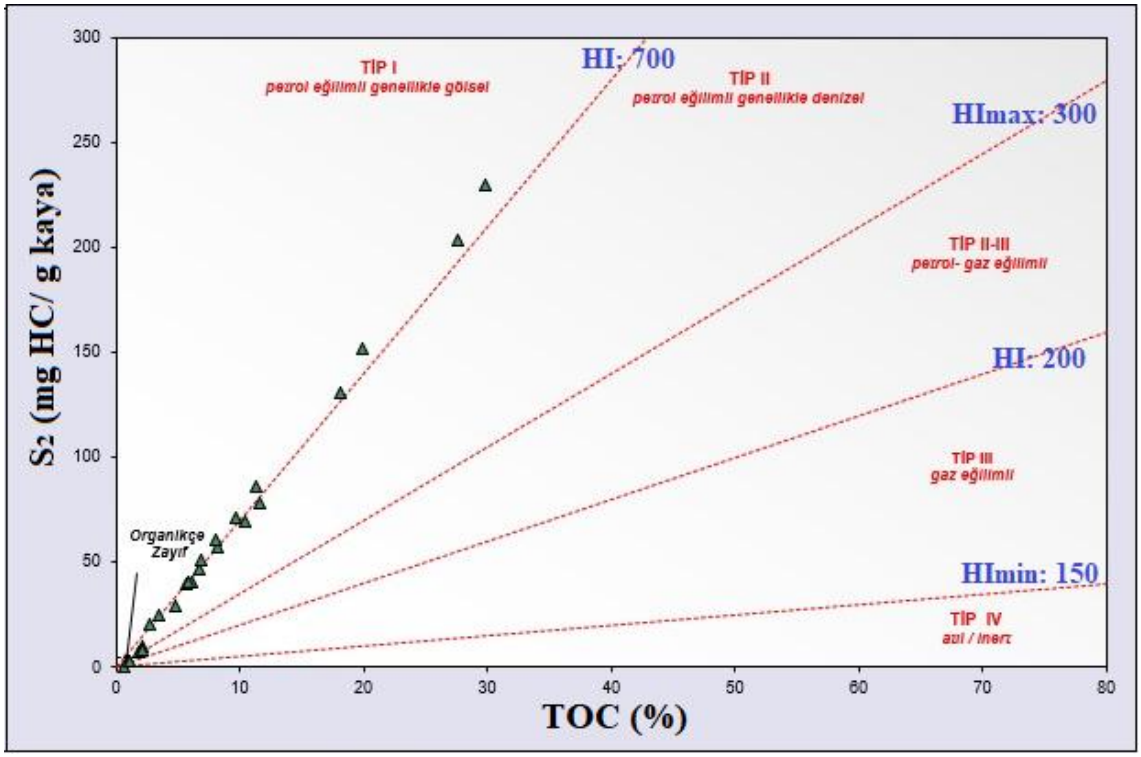
HI-Tmax diyagramı (Hunt 1995, Mukhopadhyay vd. 1995) kullanılarak yapılan kerojen tipi değerlendirmesinde, incelenen bitümlü kayaç örneklerinin; 17 adedinin Tip-I kerojen, 4 adedinin Tip II kerojen, 1 adedinin Tip II-III kerojende olduğu, 1 adedinin (HB-20, HI:16 mg HC/g TOC -T_{max}:414 ^{o}C) ise Tip IV kerojende olduğu, genel olarak değerlendirme neticesinde ise bölgedeki bitümlü kayaçların baskın Tip I kerojen, nadir

Tip II kerojen olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, bunlardan 5 adedinin (HB-4, 8B, 12, 14, 18) T_{max}>435 ^{o}C değerde olgunlaşmış zonda-petrol türetme potansiyelinde olduğu, diğer 18 adet verinin T_{max}<435 ^{o}C olması sebebiyle olgunlaşmamış zonda olduğu yani hidrokarbon türetemeyeceği anlaşılmıştır (Şekil 3.6).



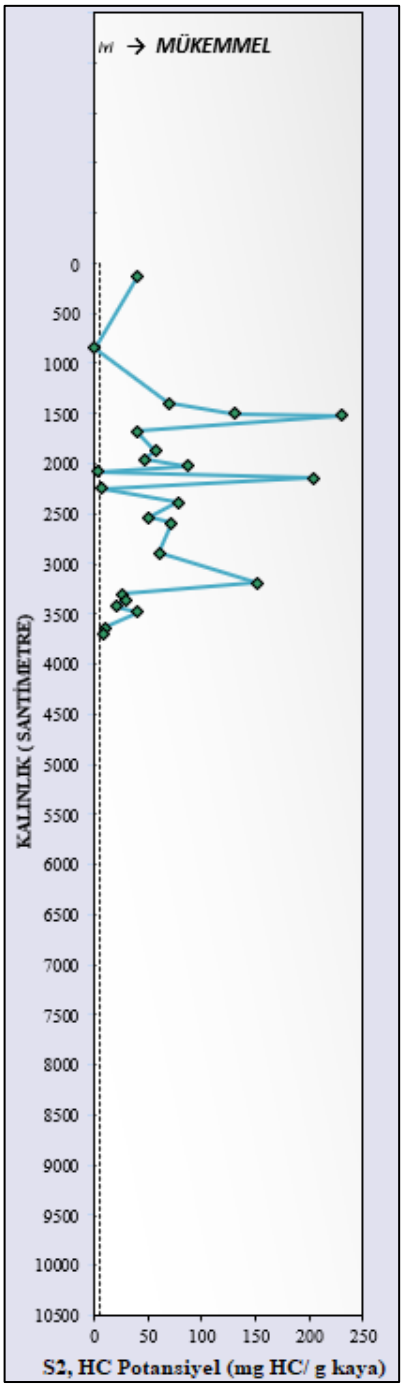
Şekil 3.6 Bölgedeki bitümlü marnların HI-T_{max} diyagramı (Hunt 1995, Mukhopadhyay vd. 1995)

S_2 (mg HC/g kaya)-TOC (^{o}C) diyagramı (Langford ve Blanc-Valleron 1990) kullanılarak yapılan kerojen tipi değerlendirmesinde, incelenen bitümlü kayaç örneklerinin; 12 adedinin Tip-I kerojen ve 11 adedinin Tip II kerojen olduğu, genel olarak değerlendirme neticesinde ise bölgedeki bitümlü kayaçların Tip I-Tip II sınırının üzerinde yoğunlaştığı yani Tip I - Tip II kerojen olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Bölgedeki bitümlü marnların S_2-TOC diyagramı (Langford ve Blanc-Valleron 1990)

Şekil 3.8'de Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndan alınan bitümlü kayaç numunelerinin ÖSK'daki alınma seviyesine (cm) bağlı olarak S_2 (mg HC/ g kaya) içeriği ile kaynak kaya HC potansiyelinin değerlendirilmesi grafiğinde, kerojenden sıcaklığa bağlı türeyen hidrokarbon miktarı genel olarak S_2'nin 5'den büyük olduğu değerlerde bölgedeki bitümlü kayaçların iyi-mükemmel hidrokarbon potansiyeli olduğu görülmektedir.



Şekil 3.8 ÖSK'da numunelerin alınma seviyesi (cm) – S_2 (mg HC/ g kaya) içeriği ile kaynak kaya HC potansiyelinin değerlendirilmesi grafiği (Peters ve Cassa 1994)

Yine kerojen tipinin belirlenmesinde, Rock Eval piroliz analizleri sonucunda elde edilen S_2, S_3 hidrokarbon değerlerinden, Hidrokarbon Tip İndeksi: S_2/S_3 (Peters ve Cassa 1994) hesaplanabilmektedir (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.8 S_2/S_3 oranına göre organik madde tipi (Peters ve Cassa 1994)

Peters ve Cassa (1994)	
S_2/S_3*	**Kerojen Tipi**
> 15	I
10 – 15	II
5 – 10	II/III
1 – 5	III
< 1	IV

* Isısal olarak olgunlaşmamış kaynak kayalardaki tahmini değerlerdir

Çizelge 3.8'e göre incelenen analiz sonuçları değerlendirildiğinde, Hidrokarbon Tip İndeksi: S_2/S_3 değerlerinin ortalaması 18,12 (0,07 – 31,26) olup örneklerin 18 adedinin Tip I kerojen, 3 adedinin Tip II-III kerojen, 1 adedinin Tip III kerojen ve 1 adedinin ise Tip IV kerojen olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.9). Genel olarak değerlendirildiğinde, bölgedeki bitümlü kayaçlar, baskın Tip I kerojen ve nadir Tip II kerojen olarak yorumlanabilir.

Çizelge 3.9 İncelenen numunelerin S_2/S_3 oranına göre kerojen tipleri (Peters ve Cassa 1994)

Örnek No	S_2/S_3	Kerojen Tipi (Peters ve Cassa 1994)
HB-1	6,23	Tip II/III
HB-2	6,20	Tip II/III
HB-4	20,45	Tip I
HB-5	31,26	Tip I
HB-6	18,27	Tip I
HB-7	27,36	Tip I
HB-8A	24,91	Tip I
HB-8B	22,63	Tip I
HB-8C	27,38	Tip I
HB-8D	23,48	Tip I
HB-10	18,63	Tip I
HB-11	6,53	Tip II-III
HB-12	20,75	Tip I
HB-13	3,01	Tip III
HB-14	23,93	Tip I
HB-15	17,79	Tip I
HB-16	18,22	Tip I
HB-17	20,83	Tip I
HB-18	22,84	Tip I
HB-19A	21,74	Tip I
HB-19B	18,91	Tip I
HB-20	0,07	Tip IV
HB-21	15,45	Tip I

3.2.1.3 Organik maddenin ısısal olgunluğu

Gömülme derinliğine bağlı olarak artan sıcaklık ile organik maddenin hidrokarbona dönüşümü Diyajenez, Katajenez ve Metajenez olarak üç önemli evrede gerçekleşir (Şekil 3.9). Hidrokarbonun jenerasyon süreçlerinde derinlik ve sıcaklık artışına bağlı olarak kaynak kayada bulunan kerojenden, hidrokarbon türetme safhaları şekil 3.9'da belirtilmiştir.

Ham petrolün hidrokarbon bileşimini "American Petroleum Institute (API)" sınıflandırmasına göre tanımlayacak olursak:

- Petrolün yoğunluğu düştükçe, API gravitesi yükselir ve buna bağlı olarak ham petrolün kalitesi artmaktadır (Çizelge 3.10).
- İçeriğindeki sülfür oranı %0,5'ten düşük olan petrol "**sweet**", %0,5'ten yüksek olan petrol ise "**sour**" olarak adlandırılmakta olup hafif olan petrollerde sülfür oranı azaldıkça ve API gravite değeri yükseldikçe piyasa fiyatı da artmaktadır.
- Yeraltında yüksek basınç ve sıcaklıkta gaz halinde iken, yüzeye çıktığında basıncın ve sıcaklığın azalmasına bağlı olarak sıvı hale gelen petrole "**kondansat**" (Condansete-yoğunlaşmış) denir.

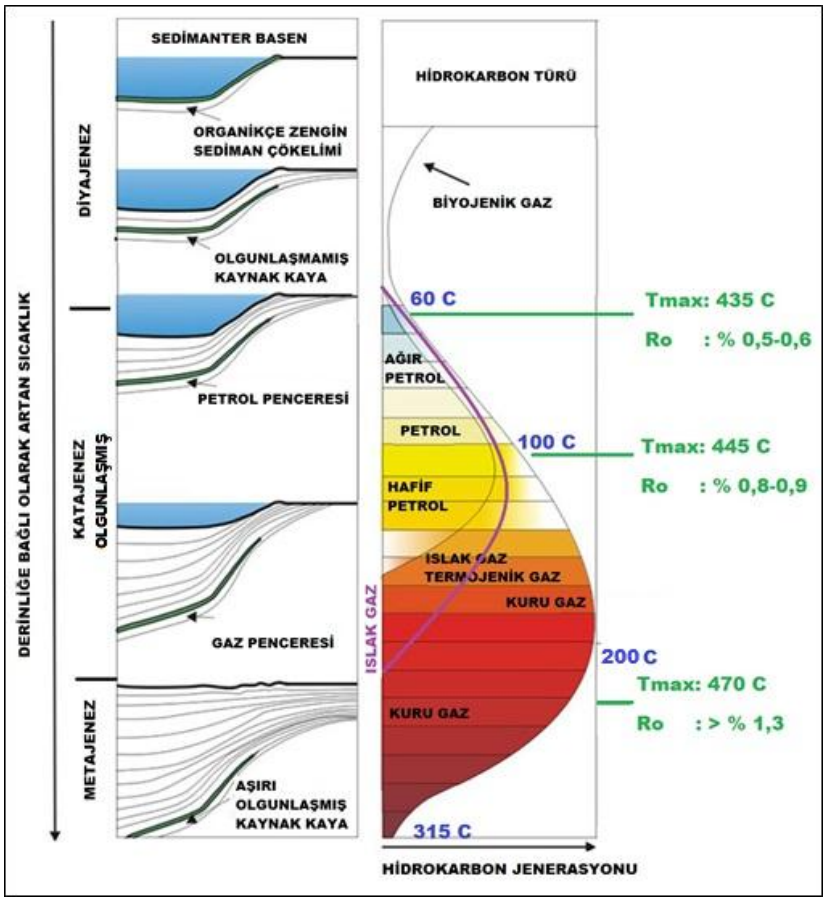
Çizelge 3.10 Ham petrolün sınıflandırılması

Tip	Gravite (API)	Yoğunluk (d) (g/m3)
Kondanse (Condensate)	$>55,0^{o}$	<0,7
Hafif Petrol (Light)	$>31,1^{o}$	<0,87
Orta Petrol (Middle)	$22,3^{o}$ <API< $31,1^{o}$	0,87 <d<0,92
Ağır Petrol (Heavy)	$<22,3^{o}$	0,89 <d<1
Ekstra Ağır Petrol (Extra Heavy)	$<10,0^{o}$	>1

Gazları hidrokarbon bileşimine göre tanımlayacak olursak (Özcan 2012):

- **Bakteriyel Gaz;** Sığ derinliklerde düşük sıcaklıklarda anaerobik (oksijensiz yerde yaşayabilen) bakterilerin etkisi altında organik maddenin bozunmasıyla açığa çıkan gazdır.

- **Metan (CH_4):** HC moleküler yapı serisinin ilk üyesidir. Bu yapılar, **parafinler (**C_nH_{2n+2}**)** olarak tanımlanır. Biyojenik, kuru, ıslak, şeyl gazları içerisinde yüksek oranda yer alan gazdır.
- **Termojenik Gazlar;** gömülme derinliğinin artmasına bağlı olarak artan sıcaklık değerlerinde organik maddenin ve/veya ham petrolün gaz hidrokarbonuna dönüşümü ile oluşur. Metan, etan, propan, bütan ve pentan bileşimlerinden oluşan gazlardır.
- **Kuru Gaz**: Tamamen metandan oluşup doğal gaz içerisindeki yaygın ve en hafif gaz türüdür.
- **Islak Gaz**: Yüksek oranda yer alan ve hafif olan metan gazı dışında etan, propan ve bütan gibi daha ağır HC bileşenlerini içeren gaz türüdür. Bu ağır bişenler, biyojenik olarak oluşmayıp organik maddenin gömülme derinliğine bağlı olarak artan sıcaklık etkisinde, başlıca ısısal parçalanması (termojenik) sonucu oluşan gaz türüdür.



Şekil 3.9 Derinlik ve sıcaklığa bağlı hidrokarbon jenerasyonu (Karcz 2016'dan değiştirilerek)

Diyajenez Süreci

Organik maddeyi içeren sedimanın gömülmeye başlaması ile diyajenez süreci başlar (Şekil 3.9). Bu süreçte, organik madde bakteriler tarafından anaerobik parçalanmaya başlar ve/veya biyojenik olmayan reaksiyonlara uğrar. Protein, karbonhidrat, lipit ve ligninden oluşan organik maddelerden bakteriyel metan, karbon dioksit ve su çıkarak geriye kerojen kalır (Sarı 2008).

Katajenez Süreci

Katajenez fazı, oluşan kerojenin 1.000-4.000 m arasında değişen derinliklere gömülmesiyle 60-160 ^{o}C'ye kadar artan sıcaklık ile ortamdaki basınç etkisiyle, parçalanma prosesi neticesinde kerojenler HC'lere dönüşür. Ortam sıcaklığının artmasıyla atomlar arasındaki bağların kopması da artar. Bu süreçte, kerojenden S, N, O ve asfaltik zincirlerinde yer aldığı HC molekülleri açığa çıkar. C_{15}-C_{30} karbonlu biyojenik moleküller, ilk oluşan moleküllerdir. Gömülmeye bağlı olarak derinlik arttıkça sıcaklık yükseldiğinden karbon-karbon bağlarının kırılması süreci hızlanır. Bu kırılma ile hafif HC oluşmaya başlar. Bu aşamadaki katajenez transformasyonu, disproporsinasyon (orantısız sonlanma) prosesine eşdeğerdir. Hidrojen içeriği yüksek HC'ler oluşurken, kalıntı kerojenin hidrojeni ise sürekli olarak azalır. Gömülme derinliği ve sıcaklığın etkisi ile ağır petrol, hafif petrol, ıslak gaz hidrokarbonları açığa çıkar (Şekil 3.9).

180 ^{o}C sıcaklığın üstünde, HC'lerin tamamı kararsız hale gelir. Bu HC'ler parçalanır ve metan gazı ile karbon zenginliği meydana gelir. Sıcaklık, çok önemli bir faktördür. Diğer kritik faktör ise zaman olup kerojenin olgunlaşması için çok uzun süreçte kararlı koşullarda kalması gerekir (Sarı 2008).

Metajenez Süreci

Metajenez fazı, 180 ^{o}C'den daha yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınçlarda meydana gelen aşamadır (Şekil 3.9). Gömülmenin artmasına bağlı olarak artan sıcaklık değerleri ile kuru gaz, sıcaklığın daha da artması ile yüksek derinliklerde grafit oluşur (Sarı 2008).

Isısal olgunluk parametreleri

Sedimanlar ile birlikte çökelen organik maddeler sıcaklık, basınç ve zaman parametrelerine bağlı olarak diyajenez, katajenez ve matajenez süreçlerinden geçerler. Organik maddeler, bu süreçlerde fiziksel ve kimyasal değişimlere uğrarlar. Gömülme derinliğine bağlı olarak artan sıcaklık etkisi ile parçalanan organik maddelerin yapısındaki uzun moleküllerden daha küçük boyutlu petrol ve gaz moleküllerinin oluşmasına "organik olgunlaşma" denir.

Kaynak kayadan hidrokarbon türümünün gerçekleşebilmesi için yeterli miktarda TOC, hidrokarbon türetebilecek özellikte kerojen tipi ve uygun olgunlaşma ısısına ihtiyacı vardır.

Bu tezde, organik maddenin ısısal olgunluğuna ilişki olarak; T_{max} (°C) (Éspitalié vd. 1984, Éspitalié vd. 1985, Peters ve Cassa 1994), Üretim İndeksi (PI) (Peters ve Cassa 1994), Hidrokarbon Tip İndeksi: S_2/S_3 (Peters 1986 ve Clementz 1979) ve PI-T_{max} (°C) diyagramı (Peters 1986) kullanılarak değerlendirme yapılmıştır.

Tissot ve Éspitalié (1975)'e göre piroliz analizi ile elde edilen, S_2 hidrokarbonlarının maksimum pik yaptığı değerdeki sıcaklık olan T_{max} (°C), kaynak kayanın olgunlaşma seviyesini belirlemede kullanılan parametredir (Çizelge 3.1). S_2 pikinde, ağır serbest hidrokarbonların varlığında T_{max} (°C) değerleri (< 400^{o}C) çok düşük iken, yeniden işlenmiş organik maddede ise T_{max} (°C) değerleri (> 550^{o}C) çok yüksektir. Ayrıca, T_{max} (°C) değerlerinin, S_2 <0,5 ve S_2 >2.0 olduğu durumlarda ve organik maddece zayıf killi sedimanlarda kullanılmasının bazen doğru sonuçlar veremeyebileceği belirtilmiştir (Éspitalié vd. 1985).

T_{max} (°C), organik maddenin tipine bağlı olarak HC oluşum kinetiğinin yansımasıdır (Peters 1986). Petrolün oluştuğu T_{max} (°C) değerleri, organik madde tipine göre değişebilmektedir (Éspitalié vd. 1985, Çizelge 3.11). Tip I kerojenler, kuvvetli C-C bağlarına sahip olan alifatik zincirleri içermelerinden dolayı en yüksek aktivasyon enerjisini içermesi nedeniyle dar T_{max} (°C) petrol penceresinde yer almaktadır. Yüksek miktarda zayıf bağlarla birbirine bağlanan C-N, C-S ve C-O kimyasal bağları içeren Tip II kerojenler, petrol oluşturmak için daha düşük aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyarlar.

Yüksek O ve S içeren kerojenler, olgunlaşmamış safhada 390-410°C'lik T_{max} (°C) değerlerine sahiptir ve 425 °C sıcaklıkta petrole dönüşümün %50'si tamamlanmıştır (Jarvie ve Lundell 2001). T_{max} (°C) değerleri, geniş aktivasyon enerjisi dağılımını içeren Tip-III kerojenler, erken olgun evrede 435 °C sıcaklıkta iken petrol penceresinin sonunda 465-470 °C'ye kadar artabilir. Tip II kerojen, ilk olarak petrol türümüne başlarken, bunu Tip III ve Tip I kerojenleri izler. Çizelge 3.11'de bazı araştırmacılara göre organik maddenin olgunlaşma parametresinin belirlenmesinde, T_{max} (°C) sınır değerlerinin, kerojen tiplerine göre sınıflandırılması verilmiştir (Éspitalié vd. 1984, Peters ve Cassa 1994, Éspitalié vd. 1985).

Çizelge 3.11 Bazı araştırmacılar tarafından kerojen tipine ve T_{max} (°C) parametrelerine göre olgunluk derecelerinin sınıflandırılması (Espitalié vd. 1984, Espitalié vd. 1985, Peters ve Cassa 1994)

Espitalié vd. (1984)		**Peters ve Cassa (1994)**		**T_{max} (°C), Espitalié vd. (1985)**				
T_{max} (°C)	**Olgunluk Derecesi**	**T_{max} (°C)**	**Olgunluk Derecesi**	**Tip I**	**Tip II**	**Tip II-S**	**Tip III**	**Olgunluk Derecesi**
< 430 - 435	Olgunlaşmamış	< 435	Olgunlaşmamış	< 440°C	< 430°C	< 425 °C	< 435 °C	Olgunlaşmamış-Erken Olgun
430 - 460	Petrol Penceresi	435 - 445	Erken Olgun	440 – 448 °C	430-460 °C	425–450 °C	435–465 °C	Petrol Penceresi
> 455 - 460	Gaz Penceresi	445 - 450	Orta Olgun-Geç Olgun	> 448 °C	> 460 °C	> 450 °C	> 465 °C	Gaz Penceresi
		> 450	Aşırı Olgun					

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nın bitümlü kayaç örneklerinin T_{max} (°C) değerlerinin ortalaması 432 °C'dir (414-441°C). Örneklerin ortalama T_{max}: 432 °C sıcaklığına göre olgunlaşma parametresi; Éspitalié vd. (1984)'ün T_{max} (°C) standartlarına göre olgunlaşmamış-petrol penceresi aralığında, Peters ve Cassa (1994)'ün T_{max} standartlarına göre olgunlaşmamış safhada olduğu tespit edilmiştir.

Éspitalié vd. (1985)'in T_{max} (°C) standartlarına göre kerojen tipi Tip I olarak belirlenen bitümlü kayaçların olgunlaşma derecesinin baskın olarak olgunlaşmamış-erken olgun, HB-13 (Tip II-III) ve HB-18 (Tip I) örneklerinde petrol penceresinde ve HB-20 (Tip IV) örneğinde ise olgunlaşmamış safhalarda olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.12).

Çizelge 3.12 Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'na ait bitümlü marn örneklerinin T_{max} (°C) ve olgunlaşma parametreleri (Éspitalié vd. 1985)

Örnek No / T_{max}-HI Grafiğindeki Kerojen Tipi	**T_{max} (^{o}C)**	**T_{max} (^{o}C) (Éspitalié vd. (1985)**
HB-1/Tip II	426	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-2/Tip II	427	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-4/Tip I	436	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-5/Tip I	427	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-6/Tip II	429	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-7/Tip I	432	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-8A/Tip I	434	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-8B/Tip I	436	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-8C/Tip I	432	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-8D/Tip I	435	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-10/Tip I	430	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-11/Tip II	427	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-12/Tip I	436	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-13/Tip II-III	430	Petrol Penceresi
HB-14/Tip I	438	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-15/Tip I	432	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-16/Tip I	432	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-17/Tip I	434	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-18/Tip I	441	Petrol Penceresi
HB-19A/Tip I	430	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-19B/Tip I	433	Olgunlaşmamış – Erken Olgun
HB-20/Tip IV	414	Olgunlaşmamış
HB-21/Tip I	433	Olgunlaşmamış – Erken Olgun

Üretim İndeksi, PI (S_1/S_1+S_2), piroliz analizi sonucunda, organik madde içeren kaynak kayadan elde edilen serbest hidrokarbonların (bitüm), toplam hidrokarbona oranıdır. Organik maddenin bağıl ısısal olgunlaşmasına göre, göç etmiş hidrokarbonları

tespitinde kullanılmaktadır (Éspitalié vd. 1986, Othman 2003). Gömülme derinliğine bağlı olarak artan sıcaklık ile olgunlaşma parametresi artarken, PI değeri artar. Yani, genç kaynak kayaların PI değeri düşük iken yaşlı kaynak kayaların PI parametresi yüksektir.

Fakat olgun olmayan, genç, çok killi kayaların içeriğindeki organik madenin ilk dönüşüm ürünleri olan S_1 bitüm hidrokarbonlarının, montmorillonit ve illit türü killer tarafından absorblanması nedeniyle PI değeri yüksek çıkabilir. Söz konusu hidrokarbonlar, kayacın kendi içinden türeyebileceği gibi, dışarıdan gelerek kayacı da kirletebilmektedir.

PI, organik materyalin içeriğine, yaşına ve gömülme derinliğine bağlı sıcaklık değişimlerinin olgunluk derecelerine göre değişmektedir (Tissot ve Welte 1984). Tip I ve Tip II kerojenler olgunlaşmamış ise PI<0,1'den küçüktür. PI değerleri katajenez süresince 0,4'e kadar yükselebilir ve HC üretiminin ana evresi aşıldığı zaman ise 0,4'ten daha yüksek değerlere de sahip olabilmektedir (Tissot ve Welte 1978: Pitman vd. 1987).

Tip III kerojene sahip organik maddelerin PI değerleri, katajenez sürecinde 0,1<PI<0,2'dir (Durand ve Parette 1983, Pitman vd. 1987). Sedimanter kaynak kayaların olgunlaşma derecesi baz alınarak türeyen petrolün miktarına göre PI>0,2'den olması değerlendirilerek, katajenez evresi süreci hakkında yorum yapılabilmektedir (Ghori 2002).

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nın bitümlü marn örneklerinin PI değerlerinin ortalaması 0,04 (0,02-0,2) olup Peters ve Cassa (1994)'ün PI standartlarına göre genel olarak olgunlaşmamış zonda olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.13, 3.14).

Çizelge 3.13 Üretim İndeksi (PI) sınır değerlerine göre olgunlaşma düzeyi (Peters ve Cassa 1994)

Peters ve Cassa (1994)	
PI (S_1/S_1+S_2)	**Olgunluk Derecesi**
< 0,10	Olgunlaşmamış
0,10 – 0,25	Erken olgun
0,25 – 0,40	Olgun
>0,40	Aşırı olgun

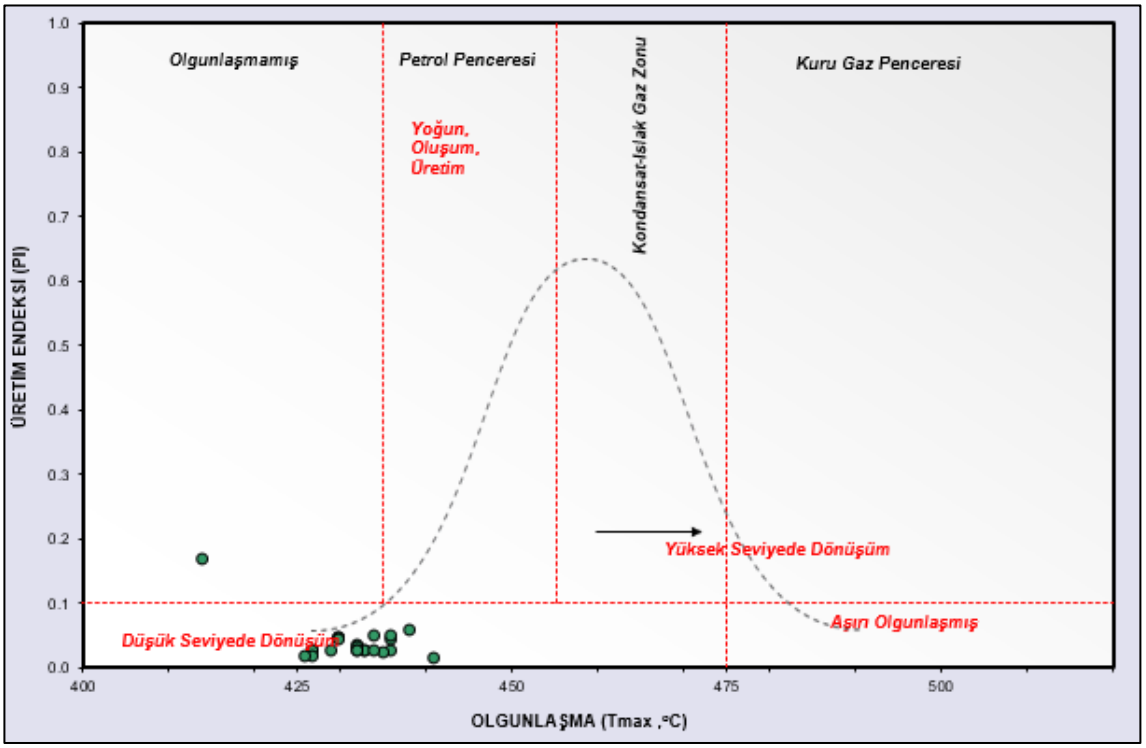
Çizelge 3.14 İncelenen örneklerinin PI değerleri ve buna ilişkin olgunlaşma düzeyleri (Peters ve Cassa 1994)

Örnek No	PI	Olgunluk Düzeyi (Peters ve Cassa 1994)
HB-1	0,02	Olgunlaşmamış
HB-2	0,02	Olgunlaşmamış
HB-4	0,05	Olgunlaşmamış
HB-5	0,03	Olgunlaşmamış
HB-6	0,02	Olgunlaşmamış
HB-7	0,03	Olgunlaşmamış
HB-8A	0,03	Olgunlaşmamış
HB-8B	0,04	Olgunlaşmamış
HB-8C	0,03	Olgunlaşmamış
HB-8D	0,02	Olgunlaşmamış
HB-10	0,04	Olgunlaşmamış
HB-11	0,03	Olgunlaşmamış
HB-12	0,02	Olgunlaşmamış
HB-13	0,05	Olgunlaşmamış
HB-14	0,06	Olgunlaşmamış
HB-15	0,03	Olgunlaşmamış
HB-16	0,03	Olgunlaşmamış
HB-17	0,05	Olgunlaşmamış
HB-18	0,02	Olgunlaşmamış
HB-19A	0,04	Olgunlaşmamış
HB-19B	0,02	Olgunlaşmamış
HB-20	0,20	Erken olgun
HB-21	0,02	Olgunlaşmamış

Şekil 3.10'da Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü kayaçların PI-T_{max} olgunlaşma ile kerojen dönüşüm grafiği değerlendirildiğinde, örneklerin PI değerlerinin 0,1'in altında kalmasından dolayı olgunlaşmamış safhada ve çok düşük dönüşüm sürecinde olması nedeniyle hidrokarbon türümünün gerçekleştirilemeyeceği görülmektedir (Peters 1986).

Çizelge 3.15'te kerojenin hidrokarbon tip indeksi, S_2/S_3 oranı kullanılarak organik maddenin olgunluğuna ilişkin değerlendirme yapılmaktadır (Peters 1986 ve Clementz 1979). Çizelge 3.16'ya göre Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda incelenen bitümlü kayaçların S_2/S_3 değerlerinin ortalaması 18,12 (0,07-31,26) olup Peters (1986) ve Clementz (1979)'a göre değerlendirildiğinde, baskın olarak "katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol"e, örneklerin 3 adedinin "Katajenezin olgun

evresi, ıslak gaz ve kondanseyt"e ve örneklerin 2 adedinin ise "Katajenezin aşırı olgun evresi, kuru gaz"a karşılık geldiği görülmektedir.



Şekil 3.10 Bölgedeki bitümlü marnların PI-T_{max} olgunlaşma ile kerojen dönüşüm grafiği (Peters 1986'dan değiştirilerek)

Çizelge 3.15 S_2/S_3 oranlarına göre organik maddenin olgunlaşma durumu ve hidrokarbon potansiyeli (Peters 1986 ve Clementz 1979)

S_2/S_3	**Katajenez Safhasının Evrelerindeki Hidrokarbon Potansiyeli**
< 4,0	Katajenezin aşırı olgun evresi, kuru gaz
4,0 – 8,0	Katajenezin olgun evresi, ıslak gaz ve kondanseyt
> 8,0	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol

Çizelge 3.16 İncelenen numunelerin S_2/S_3 oranları ve HC potansiyelleri (Peters 1986 ve Clementz 1979)

Örnek No	S_2/S_3	Katajenez Safhasının Evrelerindeki HC Potansiyeli
HB-1	6,23	Katajenezin olgun evresi, ıslak gaz ve kondanseyt
HB-2	6,20	Katajenezin olgun evresi, ıslak gaz ve kondanseyt
HB-4	20,45	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-5	31,26	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-6	18,27	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-7	27,36	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-8A	24,91	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-8B	22,63	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-8C	27,38	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-8D	23,48	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-10	18,63	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-11	6,53	Katajenezin olgun evresi, ıslak gaz ve kondanseyt
HB-12	20,75	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-13	3,01	Katajenezin aşırı olgun evresi, kuru gaz
HB-14	23,93	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-15	17,79	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-16	18,22	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-17	20,83	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-18	22,84	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-19A	21,74	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-19B	18,91	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol
HB-20	0,07	Katajenezin aşırı olgun evresi, kuru gaz
HB-21	15,45	Katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol

3.2.1.4 Hidrokarbon türetme potansiyeli

Rock-Eval piroliz ve organik jeokimyasal analizlerinin yorumlanması ile kaynak kayaların hidrokarbon türetme potansiyeline ilişkin değerlendirme yapılmıştır. Bu kapsamda, kaynak kayaya ilişkin bazı terimler aşağıda açıklanmıştır:

- *Kaynak kaya*, ince taneli ve çoğunlukla koyu renkli olan, organik maddece zengin, yer yer pirit içeren kayadır.
- *Efektif kaynak kaya*, türettiği petrolü kaynak kayadan dışarı atan kayadır.
- *Potansiyel kaynak kaya*, yeterli miktarda organik maddeye sahip petrol türümüne uygun kerojen tipinde olan ancak ısısal olgunluğu yeterli olmadığı için düşük sıcaklıklarda bakteriyal gaz türeten veya petrol türetmek için yeterli ısısal olgunluk seviyesine ulaştığında efektif kaynak kaya olan kayadır.
- *Aktif kaynak kaya*, petrol penceresindeyken petrol türeten veya atan kayadır (Dow 1977).
- *İnaktif kaynak kaya,* petrol türetme potansiyeli olmasına rağmen petrol türetemeyen kaynak kayadır (Barker 1979).
- *Harcanmış (tükenmiş) petrol kaynak kayası,* aşırı olgun fazda petrolünü çok hızlı bir şekilde türeten ve türeyen petrolün de, kaynak kayadan göç etmeye zaman bulamadan ıslak ve kuru gaza dönüştüğü kaynak kayadır.

Bu çalışmada, kaynak kayanın HC türetme potansiyelleri; S_1 (mg HC/g kaya) ve S_2 (mg HC/g kaya) parametreleri (Peters ve Cassa 1994), S_1/TOC değerlerine göre kaynak kayadan petrol atım durumu (Smith 1994, Hunt 1996), HI-TOC (Jackson vd. 1985), S_2-TOC (Ghori 2000), Hidrokarbon Tip İndeksi (S_2/S_3 oranı) (Clementz 1979, Peters 1986) ve PY [Potansiyel Verim: S_1+S_2 (ppm/ mg HC/g kaya)] parametresi (Tissot ve Welte 1978), PY-TOC diyagramı (Ghori 2002) ve S_1-TOC (Hunt 1995) kullanılarak belirlenmiştir.

Rock-Eval piroliz analizinde, kaynak kayanın sıcaklık artışı ile başlayan dönüşümünde; ilk olarak serbest S_1 bitüm hidrokarbonu ve daha sonra kerojendeki diğer hidrokarbonlar S_2 türetilerek kaynak kayanın petrol potansiyeli ortaya çıkarılır **(**Peters ve Cassa 1994**).**

Genç ya da olgun olmayan sığ derinliklerde, 300 ^{o}C ye kadar olan düşük sıcaklıklarda ve aynı zamanda bakteri faaliyetleri neticesinde oluşan, kaynak kaya içerisindeki serbest bitüm (S_1), C_1-C_{33} aralığında değişen petrol ve gaz hidrokarbonlarıdır. Rock-Eval pirolizinden elde edilen S_1 piki, olgunlaşmamış sedimanlarda ekstrakt edilebilen organik maddeden daha azdır.

S_2 piki (mg HC/g kaya), kerojenin, C_{33}-C_{40} arasındaki ağır hidrokarbonların, resinlerin ve asfaltenlerin birincil parçalanmasından oluşurlar. Derinlik artıkça artan sıcaklık nedeniyle TOC sürekli olarak S_2 hidrokarbonlarına dönüşür ve TOC sürekli olarak azalır. Dolayısıyla kaynak kayaların gömülme derinliği arttıkça, TOC değeri başlangıçtaki değerlerine göre daha da azalır.

S_2 piki, olgunlaşma artıkça azalır. Kaynak kayada oluşan ve kayadan henüz atılmamış C_{33}-C_{40} ağır hidrokarbonları, resin ve asfaltenleri içeren S_2 hidrokarbonları, gömülmeye bağlı artan sıcaklığın etkisi ile parçalanmaya devam eder ve C_1–C_{33} aralığındaki serbest hidrokarbonlara yani S_1'e dönüşür.

Çizelge 3.17'de Peters ve Cassa (1994)'e göre piroliz analizlerinden temin edilen TOC, S_1 ve S_2 HC miktarlarına bağlı olarak petrol potansiyelleri verilmiştir.

Çizelge 3.17 Organik maddenin petrol potansiyelinin tespiti için kullanılan TOC ile S_1 ve S_2 değerleri (Peters ve Cassa 1994)

Organik Madde			**PETROL POTANSİYELİ**
ROCK-EVAL PİROLİZ		**TOC, wt %**	
S_1, mg HC/g kaya	**S_2, mg HC/g kaya**		
0 – 0,5	0 – 2,5	0 – 0,5	Zayıf
0,5 – 1,0	2,5 – 5,0	0,5 – 1,0	Orta
1,0 – 2,0	5,0 – 10,0	1,0 – 2,0	İyi
2,0 – 4,0	10,0 – 20,0	2,0 – 4,0	Çok iyi
> 4,0	> 20,0	> 4,0	Mükemmel

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü kayaç örneklerinin S_1 hidrokarbon değerlerinin ortalaması 2,02 mg HC/g kaya (0,02-6,11 mg HC/g kaya) olup

Peters ve Cassa (1994)'e göre örneklerin zayıftan mükemmele doğru değişen, genellikle iyi-mükemmel arasında petrol potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.18).

Çizelge 3.18 İncelenen numunelerin S_1'e göre petrol potansiyelleri (Peters ve Cassa 1994)

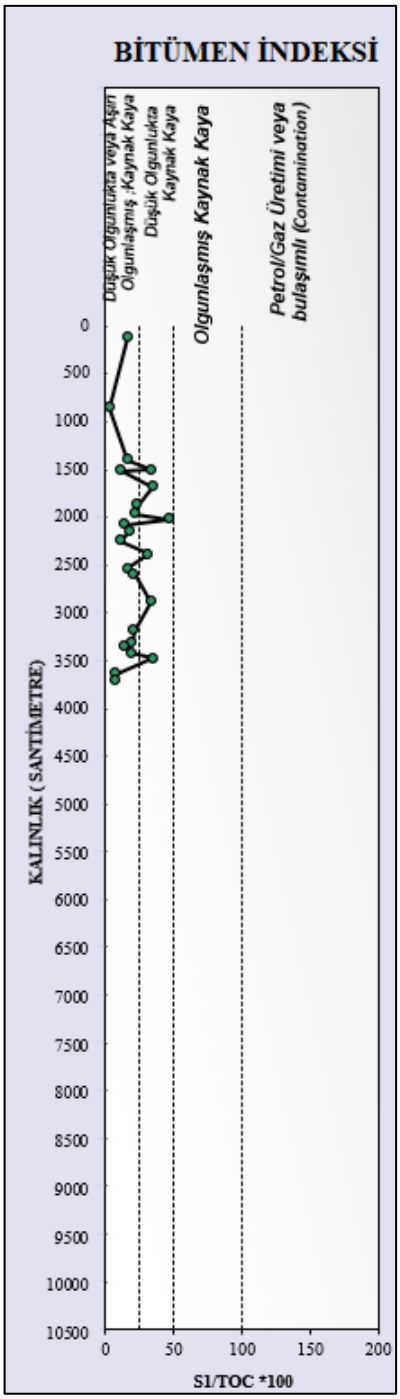
Örnek No	S_1, mg HC/g kaya	Petrol Potansiyeli (Peters ve Cassa 1994)
HB-1	0,15	Zayıf
HB-2	0,17	Zayıf
HB-4	2,06	Çok iyi
HB-5	0,52	Orta
HB-6	0,69	Orta
HB-7	0,68	Orta
HB-8A	4,23	Mükemmel
HB-8B	2,70	Çok iyi
HB-8C	2,02	Çok iyi
HB-8D	1,14	İyi
HB-10	3,62	Çok iyi
HB-11	0,20	Zayıf
HB-12	5,05	Mükemmel
HB-13	0,15	Zayıf
HB-14	5,34	Mükemmel
HB-15	1,46	İyi
HB-16	1,94	İyi
HB-17	1,98	İyi
HB-18	3,52	Çok iyi
HB-19A	6,11	Mükemmel
HB-19B	1,71	İyi
HB-20	0,02	Zayıf
HB-21	1,01	İyi

"Bitümen indeksi" (S_1/TOC), kaynak kayanın petrolü dışarı atmaya başladığı derinliğin tespit edilmesinde kullanılır. "Göç indeksi" olarak da anılır (Hunt 1996). "Bitümen indeksi", 0-0,1 değerlerin arasında iken kaynak kayadan dışarıya petrol atımı yok, 0,1-0,2 arasında iken kaynak kayadan dışarıya petrol atımı başlar, 0,2'den büyük ise kaynak kayadan dışarıya petrol atımı çok fazladır (Smith 1994 ve Hunt 1996). Bölgede incelenen örneklerin bitümen indeksi (S_1/TOC) verilerine göre, 23 adet numunenin 10 adedinin atım başlangıcında ve diğer 10 adedinin kaynak kayadan petrol atımının çok fazla olduğu ve 3 adedinde ise atımın olmadığı tespit edilmiştir (Çizelge 3.19). S_1 ve TOC değerleri baz alınarak yapılan "kaynak kayadan petrol atım durumu" değerlendirmesinde, ÖSK'da numunlerin tabandan tavana alınma seviyelerine göre değişkenlik gösterdiğinden doğrusal korelasyon kurulamamıştır.

Çizelge 3.19 İncelenen örneklerin "Bitümen İndeksi": S_1/TOC değerlerine göre kaynak kayadan petrol atım durumu (Smith 1994, Hunt 1996)

Örnek No	S_1 (mg HC/g kaya) / TOC (%)	Kaynak kayadan petrol atım durumu (Smith 1994, Hunt 1996)
HB-1	0,07	Atım yok
HB-2	0,08	Atım yok
HB-4	0,35	Atım çok fazla
HB-5	0,19	Atım başlangıcı
HB-6	0,14	Atım başlangıcı
HB-7	0,20	Atım başlangıcı
HB-8A	0,21	Atım çok fazla
HB-8B	0,34	Atım çok fazla
HB-8C	0,21	Atım çok fazla
HB-8D	0,17	Atım başlangıcı
HB-10	0,31	Atım çok fazla
HB-11	0,11	Atım başlangıcı
HB-12	0,18	Atım başlangıcı
HB-13	0,14	Atım başlangıcı
HB-14	0,47	Atım çok fazla
HB-15	0,22	Atım çok fazla
HB-16	0,24	Atım çok fazla
HB-17	0,35	Atım çok fazla
HB-18	0,12	Atım başlangıcı
HB-19A	0,34	Atım çok fazla
HB-19B	0,16	Atım başlangıcı
HB-20	0,03	Atım yok
HB-21	0,16	Atım başlangıcı

Şekil 3.11'de bölgede incelenen örneklerin [Bitümen İndeksi: (S_1/TOC)*100] grafiğine göre, daha önceki grafiklerde bitümlü marnlara ilişkin aşırı olgunlaşmış olduğuna dair herhangi bir durum söz konusu olmadığından, bitümlü kayaçların yüzeye yakın olması nedeniyle baskın olarak olgunlaşmamış nadir düşük olgunlukta kaynak kaya olduğu görülmektedir.



Şekil 3.11 Bölgede incelenen örneklerin [Bitümen İndeksi: S_1/TOC)*100] diyagramı (Smith 1994, Hunt 1996)

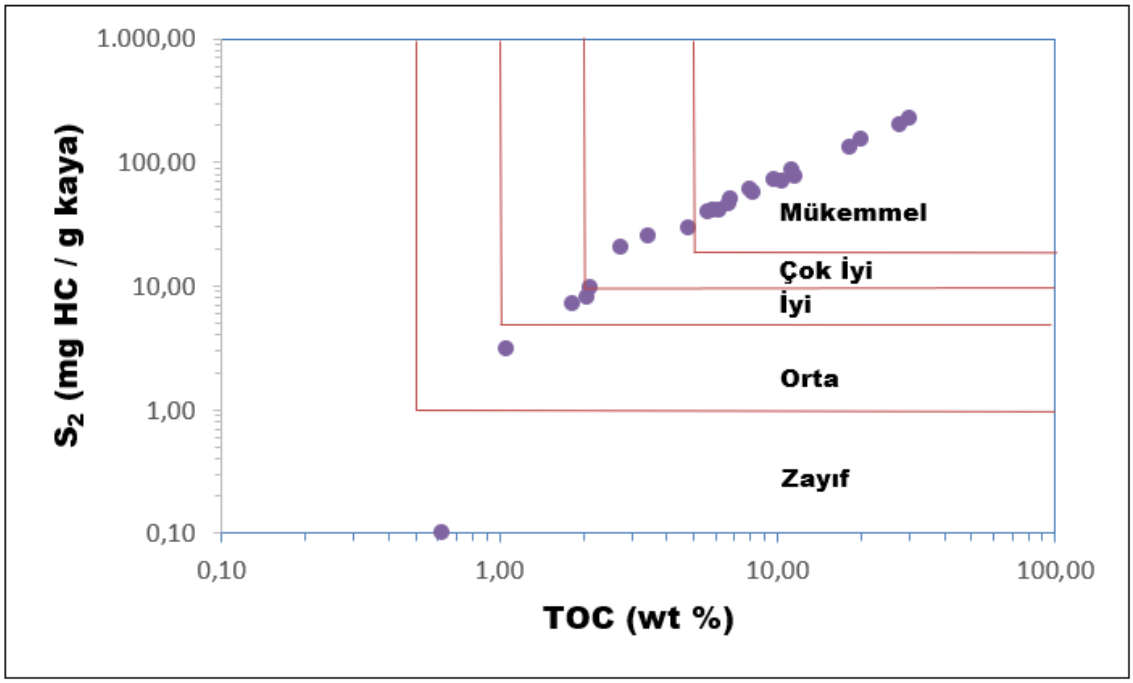
İncelenen bitümlü kayaçların S_2 hidrokarbonu değerlerinin ortalaması 63,51 mg HC/g kaya (0,10-229,56 mg HC/g kaya) olup çizelge 3.17'deki Peters ve Cassa (1994)'e göre örnekler baskın olarak mükemmel petrol potansiyelini işaret etmektedir (Çizelge 3.20).

Ayrıca, tüm örneklerde $S_2 > S_1$ olduğundan kaynak kayada herhangi bir kirlenme söz konusu değildir (Çizelge 3.1, 3.19 ve 3.20).

Çizelge 3.20 İncelenen numunelerin S_2'ye göre petrol potansiyelleri (Peters ve Cassa 1994)

Örnek No	**S_2, mg HC/g kaya**	**Petrol Potansiyeli (Peters ve Cassa 1994)**
HB-1	8,22	İyi
HB-2	9,67	İyi
HB-4	40,49	Mükemmel
HB-5	20,32	Mükemmel
HB-6	29,23	Mükemmel
HB-7	25,17	Mükemmel
HB-8A	151,46	Mükemmel
HB-8B	60,88	Mükemmel
HB-8C	71,46	Mükemmel
HB-8D	50,96	Mükemmel
HB-10	78,04	Mükemmel
HB-11	7,18	İyi
HB-12	203,60	Mükemmel
HB-13	3,07	Orta
HB-14	86,40	Mükemmel
HB-15	46,78	Mükemmel
HB-16	57,38	Mükemmel
HB-17	39,78	Mükemmel
HB-18	229,56	Mükemmel
HB-19A	130,68	Mükemmel
HB-19B	69,60	Mükemmel
HB-20	0,10	Zayıf
HB-21	40,80	Mükemmel

Örnekler Ghori (2000) S_2-TOC diyagramlarına göre değerlendirildiğinde ise bölgedeki bitümlü kayaçların iyi-mükemmel arasında, baskın olarak mükemmel kaynak kaya potansiyelinde olduğu görülmektedir (Şekil 3.12).



Şekil 3.12 İncelenen örneklerin S_2 ve TOC değerlerine göre kaynak kaya potansiyellerinin değerlendirilmesi (Ghori 2000)

Clementz (1979)'a ve Peters (1986)'ya göre Hidrokarbon Tip İndeksi (S_2/S_3 oranı), hidrokarbon tipi (petrol/gaz) belirlemede kullanılan bir parametredir. Çizelge 3.21'e göre incelenen analiz sonuçlarında Hidrokarbon Tip İndeksi: S_2/S_3 değerlerinin ortalaması 18,12 (0,07 – 31,26) olup örneklerin petrol türetme potansiyeline sahip olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.22).

Çizelge 3.21 S_2/S_3 oranlarına göre kaynak kayanın hidrokarbon tipi (Clementz 1979 ve Peters 1986)

Clementz vd. (1979)		**Peters (1986)**	
S_2/S_3	**HC Tipi**	**S_2/S_3[a]**	**HC Tipi**
0 – 2,5	Gaz	0 – 3	Gaz
2,5 – 5,0	Gaz ve Petrol	3 – 5	Gaz ve Petrol
> 5,0	Petrol	> 5	Petrol

[a] R_0 = % 0.6'da tahmin edilen değerlerdir

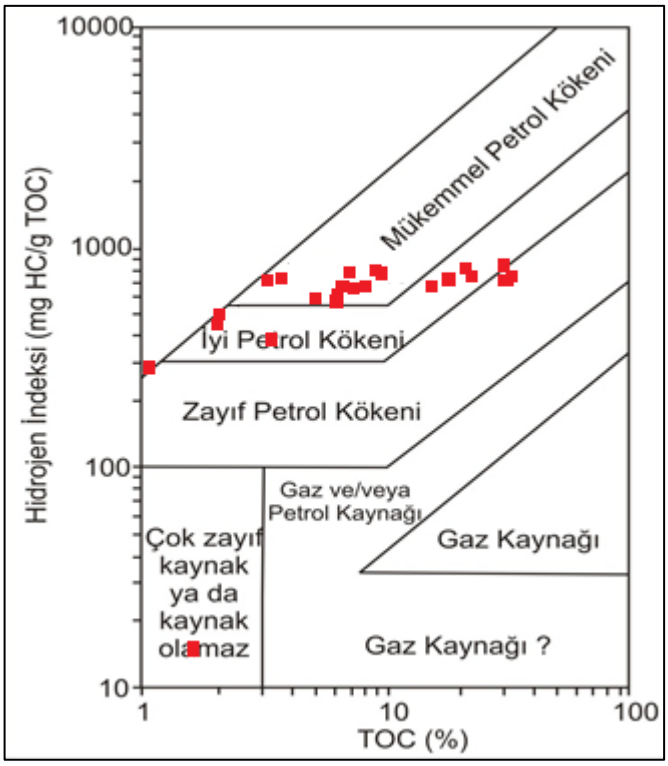
Çizelge 3.22 İncelenen numunelerin S_2/S_3 oranlarına göre hidrokarbon tipleri (Clementz 1979, Peters 1986)

Örnek No	S_2/S_3	HC Tipi (Clementz vd. 1979)	HC Tipi (Peters 1986)
HB-1	6,23	Petrol	Petrol
HB-2	6,20	Petrol	Petrol
HB-4	20,45	Petrol	Petrol
HB-5	31,26	Petrol	Petrol
HB-6	18,27	Petrol	Petrol
HB-7	27,36	Petrol	Petrol
HB-8A	24,91	Petrol	Petrol
HB-8B	22,63	Petrol	Petrol
HB-8C	27,38	Petrol	Petrol
HB-8D	23,48	Petrol	Petrol
HB-10	18,63	Petrol	Petrol
HB-11	6,53	Petrol	Petrol
HB-12	20,75	Petrol	Petrol
HB-13	3,01	Gaz ve Petrol	Gaz ve Petrol
HB-14	23,93	Petrol	Petrol
HB-15	17,79	Petrol	Petrol
HB-16	18,22	Petrol	Petrol
HB-17	20,83	Petrol	Petrol
HB-18	22,84	Petrol	Petrol
HB-19A	21,74	Petrol	Petrol
HB-19B	18,91	Petrol	Petrol
HB-20	0,07	Gaz	Gaz
HB-21	15,45	Petrol	Petrol

Bunun yanı sıra, incelenen örneklerin hidrokarbon türüm potansiyelini belirlemek için kullanılan HI (mg HC/g TOC)-TOC (wt %) (Jackson vd. 1985) diyagramında, bölgedeki bitümlü kayaç örneklerinin organik madde tipi, iyi-mükemmel petrol kökenine işaret etmektedir (Şekil 3.13).

Tissot ve Welte (1984)'e göre kaynak kayanın petrol türüm potansiyeline, Potansiyel Ürün (Jenetik Potansiyel), PY (ppm / mg HC/g kaya) S_1 ve S_2 hidrokarbonlarının toplamı ile ulaşılır. Bu potansiyel kerojenin miktarına ve türüne bağlı olarak, organik madde girdisiyle ve mikrobiyal degradasyon koşullarıyla ilişkilidir.

İncelenen bitümlü marn örneklerinin Jenetik Potansiyel değerlerinin ortalaması 65.535 ppm (120-233.080 ppm) olup Tissot ve Welte (1978)'e göre incelenen örnekler, iyi kaynak kaya potansiyelini göstermektedir (Çizelge 3.23, 3.24).



Şekil 3.13 Bölgedeki bitümlü marn örneklerinin HI –TOC diyagramı (Jackson vd. 1985)

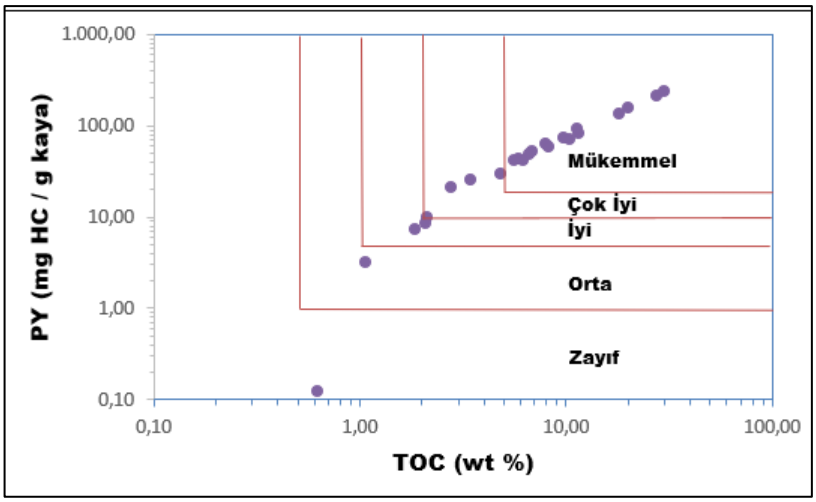
Çizelge 3.23 Potansiyel Ürün ile kaynak kaya potansiyelinin değerlendirilmesi (Tissot ve Welte 1978)

Potansiyel Ürün (ppm, mg)	**Kaynak Kaya Potansiyeli**
< 2000 ppm, <2 mg	Kaynak Kaya Potansiyeli Yok
2000 ppm – 6000 ppm, 2 mg- 6 mg	Orta Derecede Kaynak Kaya Potansiyeli
> 6000 ppm, > 6 mg	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli

Çizelge 3.24 İncelenen numunelerin Potansiyel Ürün değerleri ile kaynak kaya potansiyelleri arasındaki ilişki (Tissot ve Welte 1978)

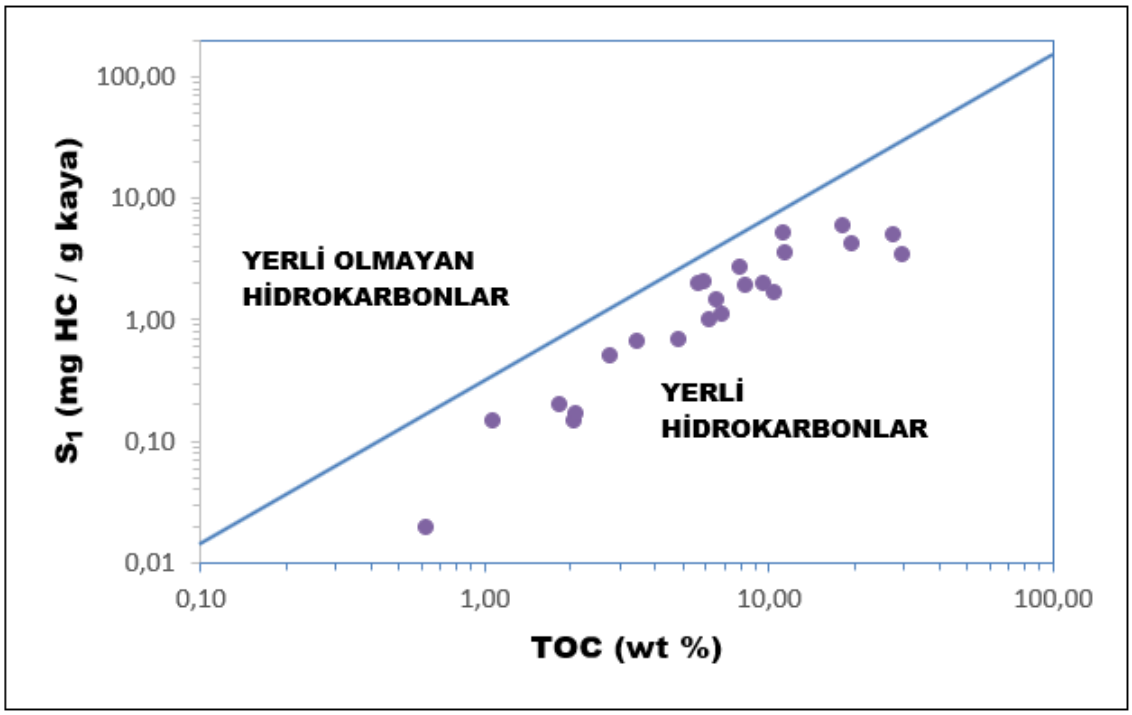
Örnek No	Potansiyel jenetik ürün (PY: S_1+S_2) (ppm)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Tissot ve Welte 1978)
HB-1	8.370	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-2	9.840	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-4	42.550	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-5	20.840	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-6	29.920	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-7	25.850	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-8A	155.690	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-8B	63.580	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-8C	73.480	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-8D	52.100	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-10	81.660	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-11	7.380	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-12	208.650	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-13	3.220	Orta Derecede Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-14	91.740	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-15	48.240	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-16	59.320	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-17	41.760	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-18	233.080	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-19A	136.790	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-19B	71.310	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli
HB-20	120	Kaynak Kaya Potansiyeli Yok
HB-21	41.810	İyi Kaynak Kaya Potansiyeli

İncelenen numuneler, PY (mg HC/g kaya)-TOC (wt %) diyagramında (Ghori 2002) değerlendirildiklerinde ise, iyi-mükemmel arasında baskın olarak mükemmel kaynak kaya potansiyelinde olduğu görülmektedir (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 İncelenen örneklerin PY-TOC diyagramındaki konumları (Ghori 2002)

Göç etmiş hidrokarbonları ve yerli hidrokarbonlardan ayırmak için kullanılan S_1 (mg HC/g kaya) - TOC (wt %) (Hunt 1995) diyagramına göre incelenen numunelerin ürettiği HC'ler yerli olup herhangi bir mekanik veya antropojenik yolla organik kirlenmeye maruz kalmadığı görülmektedir (Şekil 3.15).

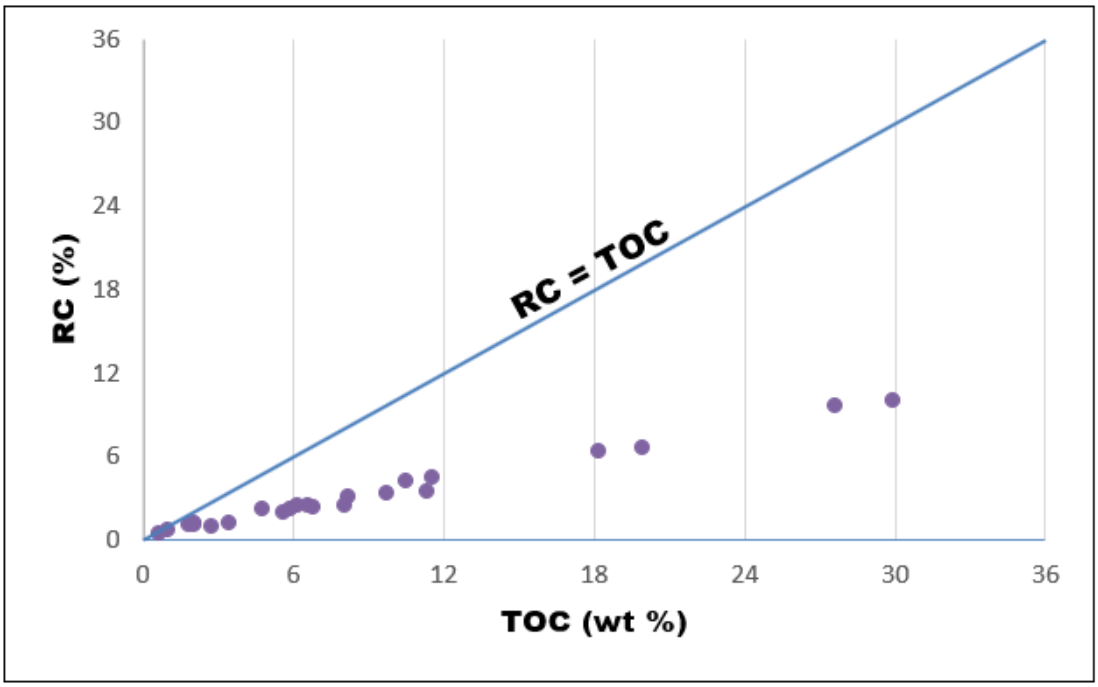


Şekil 3.15 Bölgeye ait bitümlü marn örneklerinin S_1 (mg HC/ g kaya) - TOC (wt %) diyagramı (Hunt 1995)

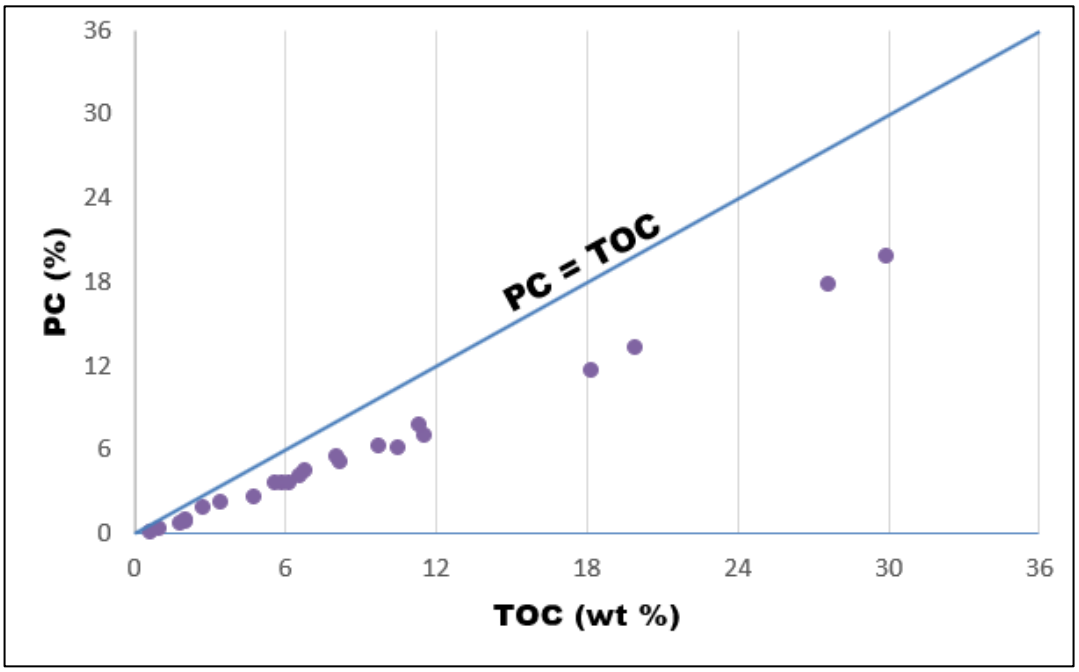
Johannes vd. (2006) göre, piroliz edilemeyen organik karbon olan TOC'yi içeren rezidüel karbon (RC), piroliz işlemi esnasında CO ve CO_2'den elde edilen organik karbonun (wt %) toplamıdır. Çizelge 3.1'de Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü marn örneklerinin %RC değerlerinin ortalaması %3,26 (0,54 – 9,99) olup incelenen bitümlü marn numunelerinin kalıntı karbon çizgisinde (TOC=RC) bulunmadığı ve dolayısıyla hala türüm potansiyelinde olduğu şekil 3.16'dan görülmektedir (English vd. 2004).

Piroliz Edilebilen Karbon (PC), TOC'nin piroliz edilebilen kısmıdır. Çizelge 3.1'de Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü marn numunelerinin %PC değerlerinin ortalaması %5,64 (0,36 – 19,88) olup bu numunelerin piroliz edilebilen

karbon çizgisine yakın bulunduğu (TOC=PC) ve hala türüm potansiyelinde olduğu şekil 3.17'de görülmektedir (English vd. 2004).



Şekil 3.16 İncelenen örneklerin RC (%) - TOC (%) diyagramı (English vd. 2004)



Şekil 3.17 İncelenen örneklerin PC (%) – TOC (%) diyagramı (English vd. 2004)

3.2.2 Modified Fischer Assay (MFA) analizi

Çalışma alanından alınan 6 adet bitümlü marn örneği, 10-60 mesh aralığında öğütülerek petrol, su ve gaz içeriğinin retortlama yöntemi ile tespit edilmesi amacıyla ASTM D 3904 standardına göre; ilk olarak örnekler 10-30 mesh aralığına giren kısımdan 100 gram alınıp retort kabına yerleştirilmiş, ardından yakma odasına yerleştirilen retort kaplarındaki numuneler sızdırmaz, oksijensiz ortamda, ısıtma profili 30 ^{o}C'de 10 dakika, daha sonra 500 ^{o}C'ye kadar 12 ^{o}C/dakika artışla ilerleme ve 500 ^{o}C'de 40 dakika bekleme şeklinde programlanan ve 1 örnek için toplam 90 dakika süren Modified Fischer Assay (MFA) yöntemi ile analiz edilmiştir. Bu yöntemle, organik maddenin (TOC, %) içeriğindeki bitüm (S_1) ve kerojendeki (S_2) petrol ve gaz hidrokarbonlarının miktarını (Modified Fischer Assay verimi) petrol içeriği %, varil/ton, litre/ton cinsinden tespit edilmektedir.

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda Modified Fischer Assay (MFA) yöntemi ile analizi yapılan 6 adet bitümlü marn örneğinin petrol içeriği %3,22 - %21,57 arasında (ortalama %12,6) olup elde edilebilecek sentetik petrolün ekonomik olarak değerlendirilmesinde bu değerler; Hou (1984)'e göre orta-çok yüksek ekonomik arasında baskın olarak çok yüksek ekonomik, Snape (1995)'e göre orta-oldukça ekonomik arasında baskın olarak oldukça ekonomik ve Committee Office of Mineral Resources in China (1987), Liu vd. (2006) ve Tao vd. (2010)'a göre iyi-çok iyi ekonomik arasında baskın olarak çok iyi ekonomik potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Çizelge 3.25 ve 3.26).

Çizelge 3.25 Bazı araştırmacılara göre Fischer Assay verimine (petrol içeriği) ilişkin ekonomik değerlendirme kriterleri

Hou (1984)		**Snape (1995)**		**Hou (1984), Committee Office of Mineral Resources in China (1987), Liu vd. (2006) ve Tao vd. (2010)**	
FİSHER ASSAY VERİMİ (%)	**EKONOMİK DEĞERLENDİRME**	**FİSHER ASSAY VERİMİ (%)**	**EKONOMİK DEĞERLENDİRME**	**FİSHER ASSAY VERİMİ (%)**	**EKONOMİK DEĞERLENDİRME**
< %4,0	Ekonomik Değil	**< %4,0**	Ekonomik Değil	**< %3,5**	Zayıf
%4,0-%10,4	Orta ekonomik	**%4,0-%13,8**	Orta ekonomik	**%3,5-%5,0**	Orta
%10,4-%13,8	Yüksek ekonomik	**%13,8-%23,6**	Oldukça ekonomik	**%5,0-%10,0**	İyi
> %13,8	Çok yüksek ekonomik	**> %23,6**	Çok yüksek ekonomik	**> %10,0**	Çok iyi

Çizelge 3.26 İncelenen örneklerde bazı araştırmacılara göre Modified Fischer Assay verimine ilişkin ekonomik değerlendirme kriterleri

Örnek No	**MFA verimi Petrol içeriği (% w/w)**	**Hou (1984)'e göre Ekonomik Değerlendirme**	**Snape (1995)'e göre Ekonomik Değerlendirme**	**Hou (1984), Committee Office of Mineral Resources in China (1987), Liu vd. (2006) ve Tao vd. (2010)'a göre Ekonomik Değerlendirme**
HB-8A	21,57	Çok yüksek ekonomik	Oldukça ekonomik	Çok iyi ekonomik
HB-10	3,22	Ekonomik Değil	Ekonomik Değil	Zayıf ekonomik
HB-12	14,66	Çok yüksek ekonomik	Oldukça ekonomik	Çok iyi ekonomik
HB-14	5,38	Orta ekonomik	Orta ekonomik	İyi ekonomik
HB-18	21,28	Çok yüksek ekonomik	Oldukça ekonomik	Çok iyi ekonomik
HB-19A	9,48	Orta ekonomik	Orta ekonomik	İyi ekonomik

Bölgede analizi yapılan örneklerin çizelge 3.27 ve 3.28 ile şekil 3.18'de Modified Fischer Assay (MFA) verimi (petrol içeriği) (L/ton) - TOC (%) ilişkisi değerlendirildiğinde; organik madde içeriği bakımından mükemmel kaynak kayadan çok iyi ekonomik potansiyelde petrol içeriği elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, MFA (L/ton)-TOC (%) regresyon analizinde 0,72 değeri hesaplanmış olup bu parametrelerin çok kuvvetli pozitif korelasyonu olduğu görülmüştür. Genel olarak TOC (%) arttıkça MFA verimi de (L/ton) artmaktadır.

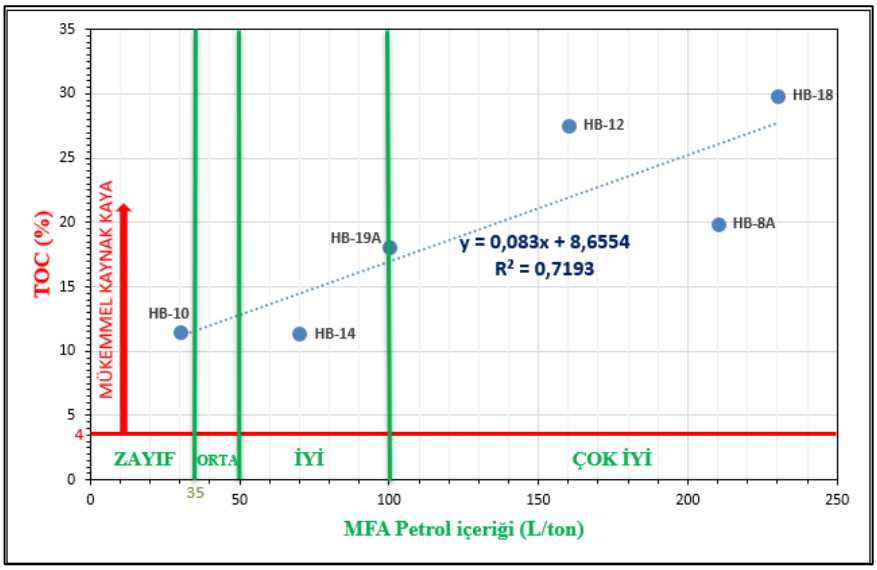
Çizelge 3.27 Fischer Assay verimine (L/ton) ilişkin ekonomik değerlendirme kriterleri (Hou 1984, Committee Office of Mineral Resources in China 1987, Liu vd. 2006 ve Tao vd. 2010)

FİSHER ASSAY VERİMİ Petrol içeriği (L/ton)	**EKONOMİK DEĞERLENDİRME**
< 35	Zayıf
35-50	Orta
50-100	İyi
> 100	Çok iyi

Çizelge 3.28 Modified Fischer Assay verimi (L/ton)-TOC (%) verilerine ilişkin değerlendirme

Örnek No	**(1) MFA verimi Petrol içeriği (L/ton)**	**(2) TOC (%)**	**DEĞERLENDİRME**
HB-8A	210	19,92	Mükemmel kaynak kaya - Çok iyi ekonomik
HB-10	30	11,53	Mükemmel kaynak kaya - Zayıf ekonomik
HB-12	160	27,56	Mükemmel kaynak kaya - Çok iyi ekonomik
HB-14	70	11,35	Mükemmel kaynak kaya - İyi ekonomik
HB-18	230	29,87	Mükemmel kaynak kaya - Çok iyi ekonomik
HB-19A	100	18,13	Mükemmel kaynak kaya - Çok iyi ekonomik

(1) MFA verimi Petrol içeriği (L/ton) değerlendirmesi çizelge 3.27'ye göre yapılmıştır (Hou 1984, Committee Office of Mineral Resources in China 1987, Liu vd. 2006 ve Tao vd. 2010).
(2) TOC (%) değerlendirmesi çizelge 3.2 ve 3.3'e göre yapılmıştır **(**Peters ve Cassa 1994).



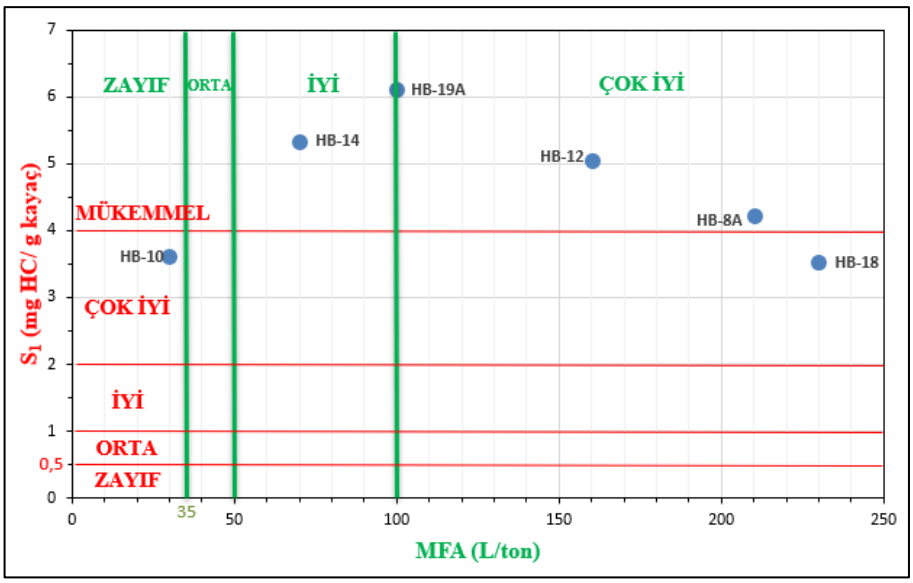
Şekil 3.18 MFA petrol içeriği (L/ton)-TOC (%) diyagramı

İncelenen örneklerin çizelge 3.27 ve 3.29 ile şekil 3.19'da MFA verimi (petrol içeriği) (L/ton) - S_1 (mg HC/ g kayaç) ilişkisi değerlendirildiğinde; mükemmel petrol potansiyeline sahip kaynak kayadan çok iyi ekonomik seviyede petrol içeriği elde edilebileceği tespit edilmiştir. MFA verimi (L/ton) arttıkça genel olarak organik madde içerisinde bitüm olarak çok düşük miktarda (Organik maddenin %5-%15) S_1 (mg HC / g kayaç) olması nedeniyle S_1 değerinin azaldığı görülmüştür.

Çizelge 3.29 Modified Fischer Assay verimi (L/ton)-S_1 (mg HC/ g kayaç) verilerine ilişkin değerlendirme

Örnek No	(1) MFA verimi Petrol içeriği (L/ton)	(2) S_1 (mg HC/ g kayaç)	DEĞERLENDİRME
HB-8A	210	4,23	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik
HB-10	30	3,62	Çok iyi petrol potansiyeli – Zayıf ekonomik
HB-12	160	5,05	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik
HB-14	70	5,34	Mükemmel petrol potansiyeli – İyi ekonomik
HB-18	230	3,52	Çok iyi petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik
HB-19A	100	6,11	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik

(1) MFA verimi Petrol içeriği (L/ton) değerlendirmesi çizelge 3.27'ye göre yapılmıştır (Hou 1984, Committee Office of Mineral Resources in China 1987, Liu vd. 2006 ve Tao vd. 2010).
(2) S_1 (mg HC/ g kayaç) değerlendirmesi çizelge 3.17 ve 3.18'e göre yapılmıştır (Peters ve Cassa 1994).



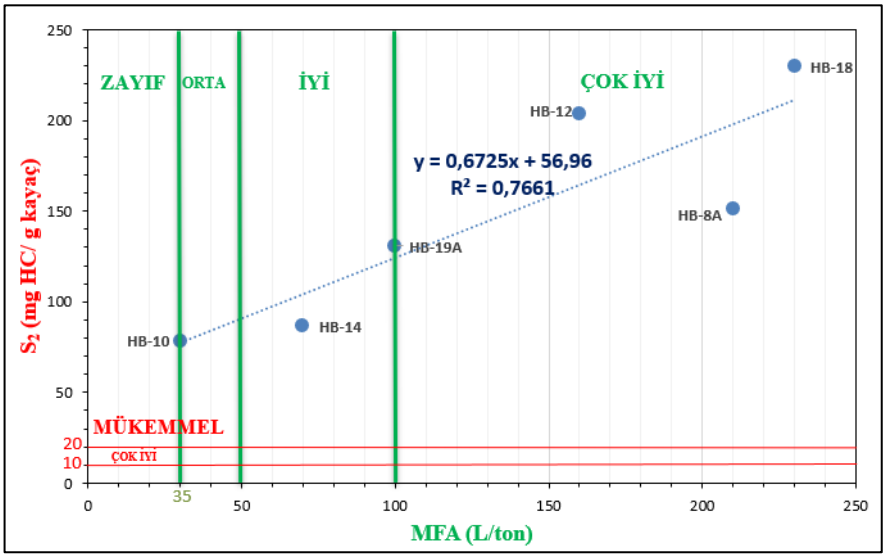
Şekil 3.19 MFA petrol içeriği (L/ton)-S_1 (mg HC/ g kayaç) diyagramı

Bölgede analizi yapılan örneklerin çizelge 3.27 ve 3.30 ile şekil 3.20'de MFA verimi (petrol içeriği) (L/ton) - S_2 (mg HC/ g kayaç) ilişkisi değerlendirildiğinde; mükemmel petrol potansiyeline sahip kaynak kayadan çok iyi ekonomik seviyede petrol içeriği elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, MFA (L/ton)- S_2 (mg HC/ g kayaç) regresyon analizinde 0,77 değeri hesaplanmış olup bu parametrelerin çok kuvvetli pozitif korelasyonu olduğu görülmüştür. Genel olarak S_2 (mg HC/ g kayaç) arttıkça MFA (L/ton) verimi de artmaktadır.

Çizelge 3.30 Modified Fischer Assay verimi (L/ton)-S_2 (mg HC/ g kayaç) verilerine ilişkin değerlendirme

Örnek No	(1) MFA verimi Petrol içeriği (L/ton)	(2) S_2 (mg HC/ g kayaç)	DEĞERLENDİRME
HB-8A	210	151,46	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik
HB-10	30	78,04	Mükemmel petrol potansiyeli – Zayıf ekonomik
HB-12	160	203,60	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik
HB-14	70	86,40	Mükemmel petrol potansiyeli – İyi ekonomik
HB-18	230	229,56	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik
HB-19A	100	130,68	Mükemmel petrol potansiyeli – Çok iyi ekonomik

(1) MFA verimi Petrol içeriği (L/ton) değerlendirmesi çizelge 3.27'ye göre yapılmıştır (Hou 1984, Committee Office of Mineral Resources in China 1987, Liu vd. 2006 ve Tao vd. 2010).
(2) S_2 (mg HC/ g kayaç) değerlendirmesi çizelge 3.17 ve 3.20'ye göre yapılmıştır (Peters ve Cassa 1994).



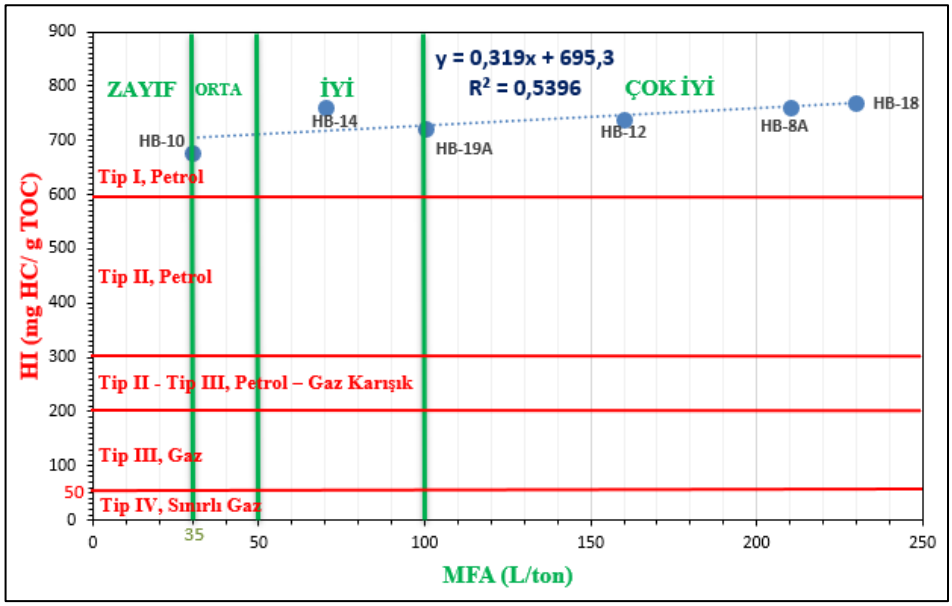
Şekil 3.20 MFA petrol içeriği (L/ton)-S_2 (mg HC/ g kayaç) diyagramı

İncelenen örneklerin çizelge 3.27 ve 3.31 ile şekil 3.21'de MFA verimi (petrol içeriği) (L/ton) - HI (mg HC/ g TOC) ilişkisi değerlendirildiğinde; petrol türetecek potansiyele sahip Tip I kerojenden çok iyi ekonomik seviyede petrol içeriği elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, MFA (L/ton)- HI (mg HC/ g TOC) regresyon analizinde 0,54 değeri hesaplanmış olup bu parametrelerin kuvvetli pozitif korelasyonu olduğu görülmüştür. Genel olarak HI (mg HC/ g TOC) arttıkça MFA (L/ton) verimi de artmaktadır.

Çizelge 3.31 Modified Fischer Assay verimi (L/ton)-HI (mg HC/ g TOC) verilerine ilişkin değerlendirme

Örnek No	(1) MFA verimi Petrol içeriği (L/ton)	(2) HI (mg HC/ g TOC)	DEĞERLENDİRME
HB-8A	210	760	Tip I/Petrol – Çok iyi ekonomik
HB-10	30	677	Tip I/Petrol – Zayıf ekonomik
HB-12	160	739	Tip I/Petrol – Çok iyi ekonomik
HB-14	70	761	Tip I/Petrol – İyi ekonomik
HB-18	230	769	Tip I/Petrol – Çok iyi ekonomik
HB-19A	100	721	Tip I/Petrol – Çok iyi ekonomik

(1) MFA verimi Petrol içeriği (L/ton) değerlendirmesi çizelge 3.27'ye göre yapılmıştır (Hou 1984, Committee Office of Mineral Resources in China 1987, Liu vd. 2006 ve Tao vd. 2010).
(2) HI (mg HC/ g TOC) değerlendirmesi çizelge 3.6 ve 3.7'ye göre yapılmıştır (Peters ve Cassa 1994).



Şekil 3.21 MFA petrol içeriği (L/ton)-HI (mg HC/ g TOC) diyagramı

Seyitömer Havzası bitümlü kayaçlarına ilişkin olarak; Ünalan (1978)'e göre petrol içeriğinin 30-38 litre/ton ve Şener vd. (1995)'e göre petrol içeriğinin %5 (54,3 L/ton) olduğu, Şengüler (1999)'a göre yoğunluğu 0,92 gr/ml olarak elde edilen sentetik petrolün 22 API graviteli ağır petrole eşdeğer olduğu, Hepbaşlı (2004)'e göre petrol içeriğinin %4-5,9 (56 kg/ton) olduğu, Kök vd. (2008)'e göre yerinde yakma metodu ile 4,46 L/ton sentetik petrol elde edilebileceği ortaya konmuştur.

Ayrıca Ekinci (2006), Seyitömer Havzası'na ilişkin yapılan birçok çalışmayı da derleyerek özetle; Fischer Assay (FA) analiz sonuçlarına göre bitümlü şeylden %2,41 petrol, %1,51 gaz ve %88,67 artık (residual) elde edildiğini, yani düşük petrol içeriği var iken yüksek kül miktarı olduğunu, Tip I kerojene sahip bitümlü şeylin temsili damıtma sonrası; %14 nafta, %21,5 kerosen, %14,5 hafif gaz-petrol, %29 atmosferik gaz-petrol, %18 vakum damıtma ve %2 artık elde edildiğini, bitümlü şeyl piroliz edildiğinde FA yüzdesinin 7 gpt (26,5 L/ton) içerdiğini yani sentetik petrol üretimi açısından ekonomik olmayan bir potansiyel olduğunu belirtmiştir.

Şengüler (1999), bölgedeki organik jeokimyasal analizler neticesinde, 5 metrelik ekonomik bitümlü marn zonunda ısıl değer (800-1.000 kcal/kg) ile TOC değerlerinin en yüksek olduğu seviyelerde yer yer sentetik petrol eldesine uygun seviyeleri işaret etmesine rağmen bu düzeylerin yanal devamlılığının homojen olmaması, bölgede genel olarak yeterli kalınlığın olmaması (2 metreyi geçmediği) ve bölgenin %75'inden fazlasında ısıl değerinin 750 kcal/kg'dan az olması nedenleriyle bitümlü kayaçların sentetik petrol eldesi için ekonomik olmamasından dolayı söz konusu potansiyelin akışkan yataklı yakma sistemlerinde %20 bitümlü marn ve %80 linyit ile birlikte katı yakıt olarak değerlendirilmesini önermiştir.

Bitümlü kayaçlarda, Fischer Assay petrol içeriği değerleri, density (yoğunluk) logu ile ters, sonic logu ile doğru orantılıdır. Yani düşük density ve yüksek sonik loglarında yüksek petrol içeriği görüleceği şeklinde yorumlama yapılabilir (CPH 2019). MFA veya FA yöntemleri ile yüksek TOC değerlerindeki bitümlü kayaçlarda yapılan deneylerde yüksek petrol içeriği gözlenmiştir (Stromquist vd. 1984). Ülkemizde bitümlü kayaçların potansiyelini belirlemek amacıyla açılacak kuyularda, density-sonic loglarının alınması

ve Rock-Eval piroliz analizleri sonucunda elde edilen yüksek TOC, S_2 ve HI değerleri ile hangi seviyelerde Modified Fischer Assay analizi yapılacağı konusunda yardımcı olacağı düşünülmektedir.

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki baskın olarak marn litolojisindeki bitümlü kayaçlardan alınan 6 adet örnekte yapılan Modified Fischer Assay analizinde petrol içeriği ortalama %12,6 (w/w) (%3,22-%21,57) yani ortalama 133 L/ton (30 L/ton -230 L/ton) değerleri bulunmuş olup Hou (1984), Committee Office of Mineral Resources in China (1987), Liu vd. (2006) ve Tao vd. (2010)'a göre çizelge 3.25-3.31 ile şekil 3.18-3.21 göre çok iyi ekonomik sentetik petrol eldesi potansiyeli olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma sahasındaki bitümlü marnların ısıl değerinin 800-1.000 kcal/kg (Şengüler 1999) ve bu tez kapsamında Modified Fischer Assay analizinde incelenen örneklerin petrol içeriğinin ise ortalama %12,6 olduğu göz önüne alındığında, Hufnagel (1989)'a göre bitümlü kayaçların ekonomik ve teknolojik kullanımında kabul edilen uluslararası minimum petrol içeriği sınırının %4 ve ısıl değerin ise 750 kcal/kg olması gerektiği kriterlerinin de üzerinde şartlar sağlandığından, bölgedeki bitümlü kayaçların çok iyi sentetik petrol eldesi potansiyeline sahip olduğu anlaşılmıştır.

Ayrıca, bu tez kapsamında analizi yapılan örneklerin MFA petrol içeriğinin, geçmiş yıllarda Seyitömer Havzası genelinde farklı lokasyonlarda yapılan FA petrol içeriklerinin 2 katından daha yüksek çıkması, ÖSK'sı yapılan Höyük Panosu civarının sentetik petrol eldesi açısından Seyitömer Havzası'ndaki en yüksek potansiyele sahip sahalardan bir tanesi olduğu değerlendirilmektedir.

3.2.3 Özütleme analizi

İnce taneli sedimanter kayaçlarda, kloroform ve metanol gibi organik çözücülerde çözünen organik madde olan bitüm (S_1), sübsidans ve ısısal olgunlukla kayadan dışarıya atılamayan, yerli organik bileşikleri temsil eder (Noble 1991).

TOC değeri %1-2'den yüksek olan bitümlü kayaçlarda bitüm (S_1) analizi yapılması, daha verimli sonuçlar ortaya koymaktadır. TOC değeri çok düşük olan kaynak kayaların ekonomik değerde petrol içermemesi nedeniyle, TOC değeri düşük olan bitümlü kayaçların organik madde miktarı, tipi ve olgunluğu özütleme analizlerine ihtiyaç duyulmaksızın, Rock Eval piroliz analizleri ile kolay bir şekilde elde edilebilmektedir (Tissot ve Welte 1984, Noble 1991).

Özütleme analizinde, ekstraksiyon düzeneği ile bitümlü marn içerisindeki serbest hidrokarbonlardan oluşan bitüm (S_1), marndan çözücü damıtma ile ayrıştırılmakta ve ayrıştırılan doymuş hidrokarbonlar ve aromatikler, GC ile GC-MS analizleri için hazırlanmaktadır.

Çalışma alanından alınan 3 adet bitümlü marn örneği içindeki sıvı hidrokarbonun damıtılması amacıyla özütleme analizi yapılmıştır. Özütleme analizleri ile HB-7 bitümlü marn numunesinden toplam özüt miktarı 0,0171 gram / 459 ppm, HB-12 bitümlü marn numunesinden toplam özüt miktarı 0,1769 gram / 6.015 ppm ve HB-18 bitümlü marn numunesinden toplam özüt miktarı 0,0633 gram / 2.443 ppm elde edilmiştir. MFA petrol veriminde ise HB-12 numunesinde petrol içeriği %14,66 iken HB-18 numunesinde %21,28 olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla özütleme analizi verileri (HB-12 > HB-18) ile MFA veriminin (HB-18 > HB-12) doğru orantılı olmadığı görülmüştür.

3.2.4 Gaz kromatografi incelemeleri

Çizelge 3.32'de görüleceği üzere HC bileşiklerinin genel dağılımları, organik madde tipi, ısısal olgunluğu, biyolojik bozunma ve petrol ya da bitümün ilişkili olduğu sedimanın çökelme ortamı hakkında pik boyları ve dağılımlarına bakılarak bilgi almak amacıyla çalışma alanından alınan 3 adet bitümlü marn numunesinde, gaz kromatografi analizi yaptırılmıştır.

Bu analizle n-alkan dağılımları, Pr (Pristan) / Ph (Fitan) oranı, Karbon Tercih İndeksi (CPI) ve izoprenoid / n-alkan oranı hesaplanarak yorumlamaya gidilmiştir. Bu çalışmada, gaz kromatogramlarındaki n-alkan dağılımlarından faydalanılarak, Pristan (Pr) / Fitan (Ph) oranı (Didyk vd. 1978, Tissot ve Welte 1984), Karbon Tercih İndeksi

(CPI) indeksi (Bray ve Evans 1961), Pr/Ph –CPI (Akinlua ve Smith 2009), Pr/Ph –CPI (Akinlua vd. 2007), Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} (Petersen vd. 2001, Sarı vd. 2004, Chaula vd. 1987) diyagramları kullanılarak yorumlanmıştır.

Çizelge 3.32 Depolanma ortamının belirteci olarak kullanılan halkasız biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek oranda olduğu varsayılmıştır) (Peters ve Moldowan 1993)

Bileşen	**Biyolojik Köken**	**Ortam**
nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}	Alg	Göl, deniz
nC_{15}, nC_{17}, nC_{19}	Gloeocapsamorpha prisca (?)	Ordovisyen
nC_{27}, nC_{29}, nC_{31}	Yüksek bitki	Karasal
nC_{23}-nC_{31} (tek)	Denizel olmayan alg	Göl
2-metildokosan	Bakteri	Aşırı tuzlu
Pristan/fitan (düşük)	Phototrop, Archaebacteria	İndirgen-anoksik, yüksek tuzluluk
2, 6, 10, 15, 19-pentametileikosan	Archaebacteria	Aşırı tuzlu
2, 6, 10, trimetil-7-(3-metil-butil)-dodekan	Yeşil alg	Aşırı tuzlu
Botryococcan	Yeşil alg (Botryococcus branuii)	Göl/acı su
16-dimetil-Botryococcan	Yeşil alg (Botryococcus branuii)	Göl/acı su
Orta-zincirli monometil alkanlar	Cyanobacteria	Sıcak kaynaklar, deniz

3.2.4.1 n-Alkan dağılımları

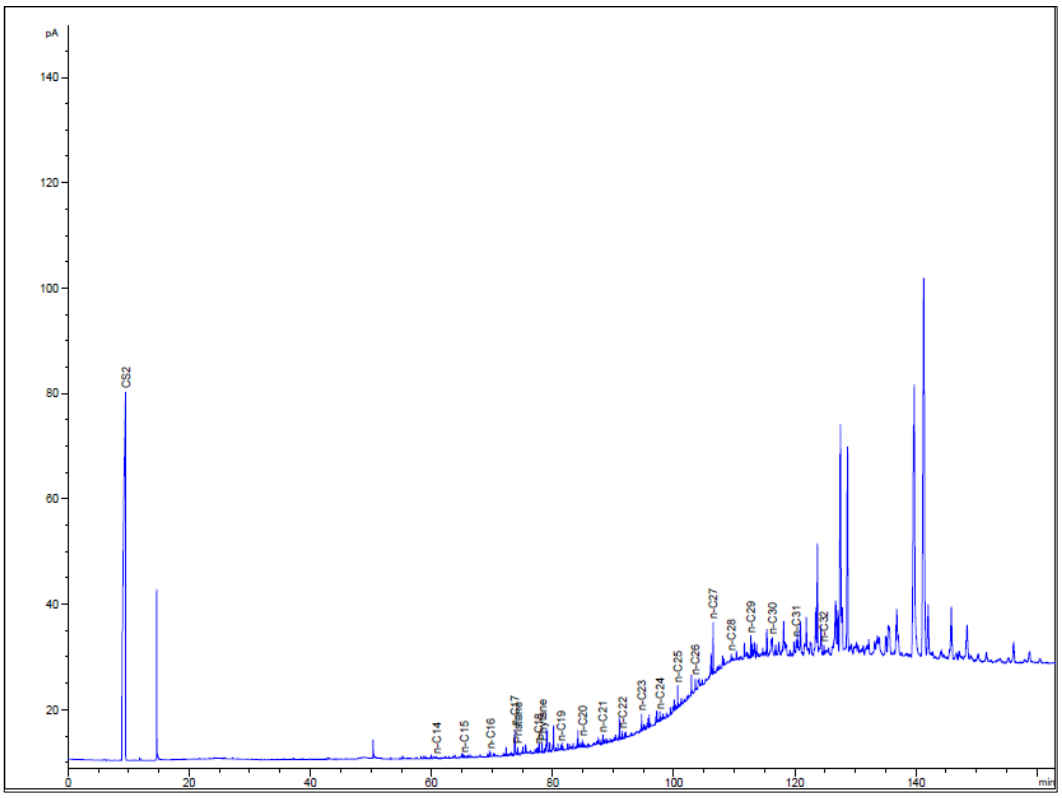
Gaz kromatogramındaki n-alkanların dağılımı çökelme ortamı, organik madde tipi, biyolojik bozunma ve ısısal olgunluk hakkında bilgi vermektedir.

Çizelge 3.32'de bileşen, biyolojik köken ve çökelim ortamına göre yapılan sınıflandırmaya göre, şekil 3.22-3.24'deki gaz kromatogramlarında C_{23}, C_{25}, C_{27} ve C_{29} piklerinin yüksek olduğu görülmekte olup karasal yüksek bitki ve denizel olmayan alg içeren göl ortamına işaret etmektedir (Peters ve Moldowan 1993). Ayrıca bölgeden alınan rastgele seçilmiş 5 adet bitümlü marn örneklerinde yapılan organik fasiyes incelemesinde, yeşil alg türü olan Botryococcus branuii tatlı su algi görülmesi, yine tatlı sulu göl ortamını ortaya koymaktadır. Dolayısıyla Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü kayaçların çökelim ortamı, mevsimsel olarak yağışlar ile birlikte karasal ortamdan taşınan yüksek bitkilerin etkisi altında kalan tatlı sulu gölsel ortamı yansıtmaktadır.

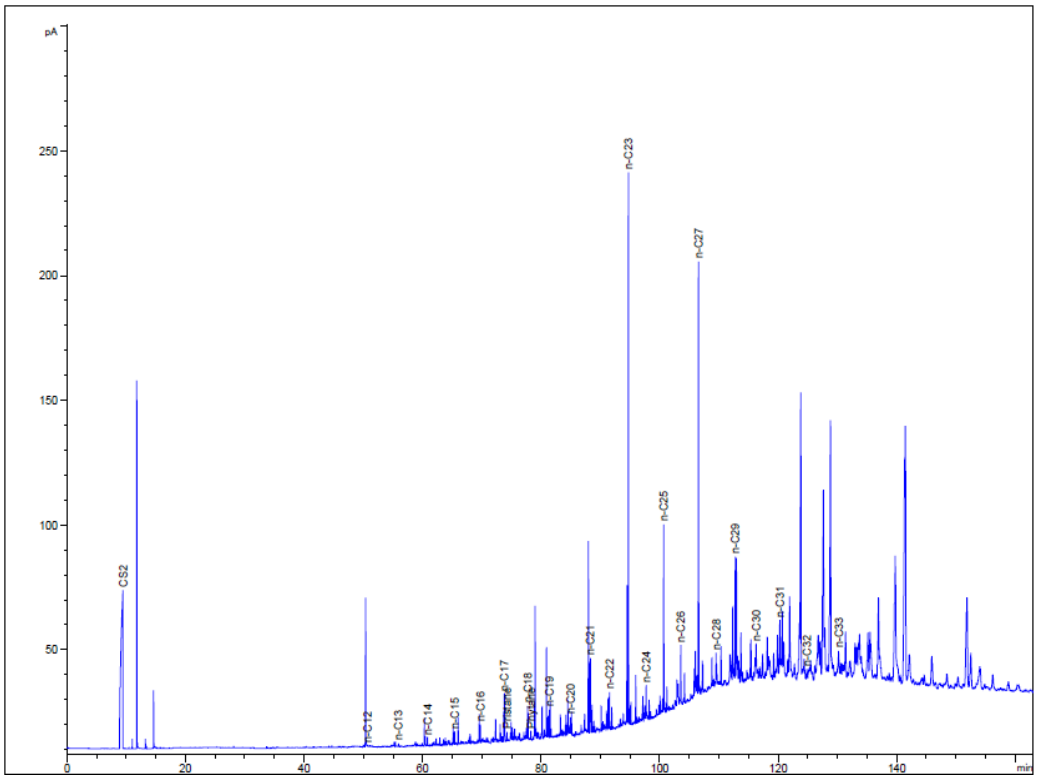
Kromatogramlarda normal alkan dağılımlarındaki maksimumların C_{14}-C_{18} aralığında gözlenmesi durumunda, kaynak kayayı türeten organik madde tipinin baskın olarak

algal ve bakteriyel olduğunu vurgular (Bourbonniere ve Meyers 1996, Peters vd. 2005, Varandas da Silva vd. 2008). GC'deki dağılımlarda, C_{27}, C_{29} ve C_{31} gibi yüksek moleküler ağırlıklı tek karbon numaralı n-alkanların (C_{25}-C_{33}) pikleri baskın ise, gaz kromatogramlarındaki çift merkezli (biomodal) ya da nC_{23}-nC_{30} dizisine doğru çarpık bir n-alkan dağılımı varsa, karasal yüksek bitki kaynağını göstermektedir (Tissot ve Welte 1984, Waples 1985). Kısa zincirli n-alkanlar ($<C_{20}$) baskın olarak denizel alg ve mikroorganizmalarda yer alır (Moldowan vd. 1985).

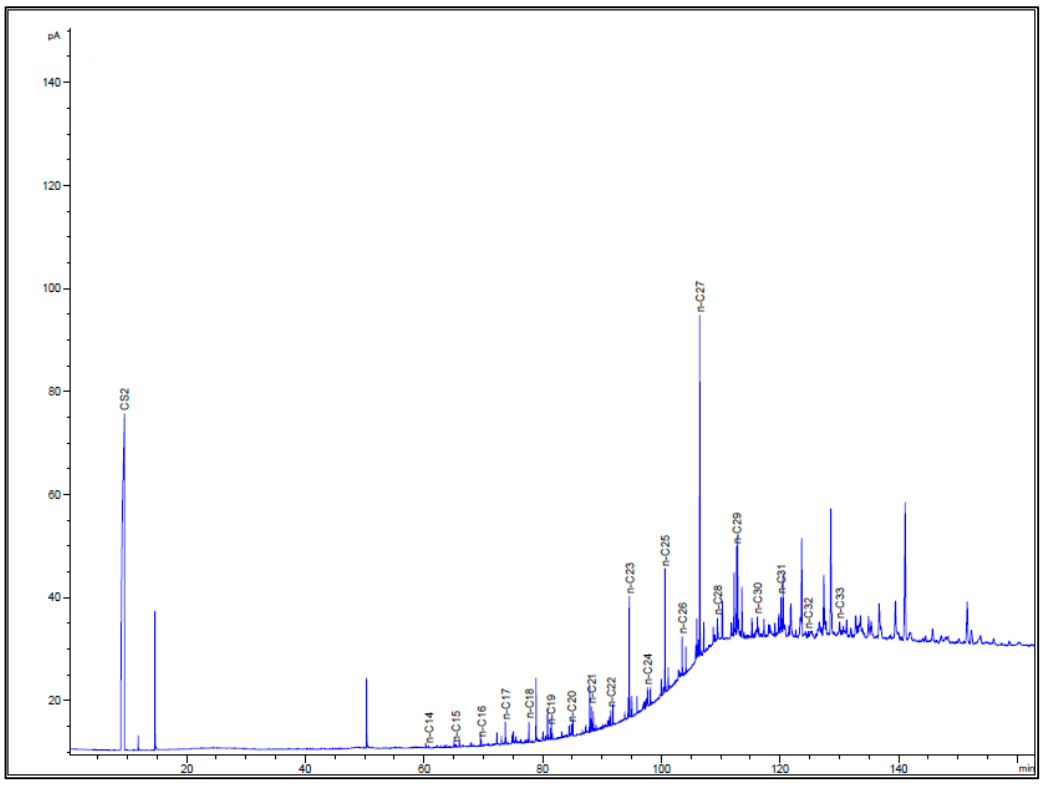
Bölgeye ait örneklerin gaz kromatogramları şekil 3.22, 3.23 ve 3.24'te verilmiştir.



Şekil 3.22 HB-7 no.lu örneğe ait gaz kromatogramı



Şekil 3.23 HB-12 no.lu örneğe ait gaz kromatogramı



Şekil 3.24 HB-18 no.lu örneğe ait gaz kromatogramı

Yukarıdaki bilgilere ve şekil 3.22, 3.23 ve 3.24'teki grafik verilerine göre, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü marn örneklerinin çoğunda unimodal n-alkan dağılımı görülmekle beraber yüksek moleküler ağırlıklı tek karbon numaralı n-alkanların (C_{25}-C_{33}) piklerinin baskın olması nedeniyle karasal bitki kaynağına işaret etmektedir. C_{20}-C_{33} arasındaki karbonların dağılımı, C_{20}'den önceki karbon dağılımından daha yüksek pik değerler vermesi nedeniyle karasal ortamları yani Tip I'i ve Tip III'ü yansıtırken, tersi durum (C_{20}'den daha küçük n-alkanların daha baskın olması durumu) ise Tip II kerojeni yansıtır. Bölgedeki bitümlü kayaçların piroliz analiz verilerinden elde edilen şekil 3.5-3.7'deki diyagramlarda genel olarak baskın Tip I kerojeni görülmesi ile gaz kromatogramlarından yorumlanan Tip I kerojeni örtüşmektedir.

Yine $\sum(nC_{21}\text{-}nC_{31}) / \sum(nC_{15}\text{-}nC_{20})$ oranı >1 ise mumsuluk derecesi artar yani karasal organik madde girdisine işaret eder. Bu oran, gaz kromatogramlarında HB-7 numunesinde 7,38, HB-12 numunesinde 12,29 ve HB-18 numunesinde 14,99 hesaplanmış olup bu değerlerin >1 olması, karasal organik madde girdisini vurgulamaktadır.

Karasal ortam kaynağı / su ortamı kaynağı n-alkanları oranı (TAR), yani tek karbon numaralı $C_{27}+C_{29}+C_{31}$ uzun zincirli n-alkanların toplamının, $C_{15}+C_{17}+C_{19}$ kısa zincirli tek karbon numaralı n-alkanların toplamına oranının 1'den büyük olması durumu, yüksek bitkili karasal ortam kaynağını yansıtır (Rieley vd. 1991, Bourbonniere ve Meyers 1996, Jaffe vd. 2001). Bölgede incelenen örneklerde gaz kromatogramlardaki TAR değerleri HB-7 için 6,7, HB-12 için 7,7 ve HB-18 için 13,5 hesaplanmış olup bu değerlerin 1'den büyük olması, yine karasal yüksek bitki girdisine işaret etmektedir.

$n\text{-}C_{17}/n\text{-}C_{31}$ oranının 1'den küçük olması durumu karasal organik madde girdisine işaret eder (Koralay 2018). Gaz kromatogramlarında HB-7 numunesinde $n\text{-}C_{17}/n\text{-}C_{31}$ oranı 0,34, HB-12 numunesinde $n\text{-}C_{17}/n\text{-}C_{31}$ oranı 0,62 ve HB-18 numunesinde $n\text{-}C_{17}/n\text{-}C_{31}$ oranı 0,43 hesaplanmış olup bu değerler karasal organik madde girdisine işaret etmektedir.

C_{20}-C_{30} dizisindeki çift karbon numaralı n-alkanların baskınlığı durumu, özellikle anoksik karbonat ya da evaporitler ile ilişkili olduğuna işaret etmektedir (Tissot ve Welte 1984, Moldowan vd. 1985, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995, Behrens vd. 1998, Palacas 1984). Buna göre incelenen örneklerde, C_{20}-C_{30} dizisindeki çift karbon numaralı n-alkanların baskın olmaması sebebiyle, örneklerin anoksik karbonat ya da evaporitler ile ilişkili olmadığı değerlendirilmiştir.

3.2.4.2 Pristan/Fitan oranı (Pr/Ph)

Fototropik organizmalardaki klorofilin yan zinciri olan fitil (phytyl)'den türeyen pristan ve fitan oranı (Pr/Ph) kullanılarak çökelme ortamının redoks potansiyeli hakkında yorum yapılabilmektedir.

Anoksik ortamda sedimandaki fitilin yan zinciri koparak fitolü ve fitol'de indirgenerek fitanı oluştururken, oksik koşullarda ise fitol, pristana indirgenmektedir (Peters ve Moldowan 1993). Dolayısıyla çökelme ortamının redoks potansiyelini yansıtan Pr/Ph<1 ise ve özellikle yüksek porfirin ve sülfür içeriğine sahipse, anoksik depolanmaya işaret ederken, Pr/Ph>1 durumu ise oksik ortam şartlarını göstermektedir (Didyk vd. 1978).

Ayrıca, Pr/Ph oranı kaynak kayanın paleoortamı ve olgunluğuna ilişkin fikir vermektedir. Düşük ısısal olgunluğa sahip örneklerin varlığında, Pr/Ph oranının paleoortamı belirlemede kullanılmaması önerilmektedir (Volkman ve Maxwell 1986). Isısal olgunluğu petrol türetme aralığında ise Pr/Ph>3,0 oksik şartlar altında karasal organik madde girdisine işaret etmekte ve Pr/Ph<0,6 ise anoksik ve yaygın olarak çok tuzlu ortamları göstermektedir. 0,8<Pr/Ph< 2,5 değerlerinde ise başka destekleyici veri olmaksızın bu oranın paleoortam belirleyici olarak kullanılmamasını önermişlerdir (Peters ve Moldowan 1993).

Didyk vd. (1978) ve Tissot ve Welte (1984), Ph (Fitan) miktarının yüksek ve Pr/Ph<1,0 olması durumunda çökelme ortamının indirgen/anoksik olduğunu, Pr (Pristan) miktarının yüksek ve Pr/Ph>1,0 olması durumunda ise organik maddenin depolanma ortamının yükseltgen/oksijenli ortam olduğunu ileri sürmüşlerdir.

Yukarıdaki bilgilere ve şekil 3.22, 3.23 ve 3.24'deki grafik verilerine göre, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü marnlara ait HB-7 ve HB-12 no.lu örneklerin Pr/Ph oranlarının 1'den küçük olması nedeniyle çökelme ortamı redoks koşulunun indirgen/anoksik olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.33). HB-18 no.lu bitümlü marn örneğinin ise gaz kromatogramında, pristan ve fitan pik değerleri olmadığından değerlendirmeye alınamamıştır.

Çizelge 3.33 Bölgede incelenen örneklerin Pr/Ph değerleri ve buna ilişkin redoks koşulları (Didyk vd. 1978, Tissot ve Welte 1984)

Örnek No	Pr/Ph	Redoks Koşulları
HB-7	0,87	Anoksik/İndirgen
HB-12	0,68	Anoksik/İndirgen

3.2.4.3 Karbon tercih indeksi (CPI)

n-alkan tarafından tek ya da çift sayılı karbon egemenliğini temsil eden Karbon Tercih İndeksi (CPI), tek karbon numaralı n-alkanların, çift numaralı n-alkanlara oranına göre organik madde tipine, çökelme ortamına ve ısısal olgunluğuna ilişkin değerlendirme yapılabilmektedir.

Bu çalışmada, CPI'in hesaplanmasında Bray ve Evans (1961)'in aşağıdaki formülü kullanılmıştır:

$$\mathbf{CPI_{(16\text{-}24)}} = (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19} + nC_{21} + nC_{23}) / (nC_{16} + nC_{18} + nC_{20} + nC_{22} + nC_{24})$$

CPI>1 ise tek sayılı ya da CPI<1 çift sayılı karbon egemenliğini göstermekte ve olgunlaşmamış petrol ya da bitüm örneklerini vurgulamaktadır. Bitümlerde genel olarak, tek sayılı n-alkan egemenliği olduğu düşünülmektedir (Sarı 2014). Olgunluk derecesinin artması sonucunda CPI değeri 1'e yaklaşmaktadır (Waples 1985). Ancak, CPI değerinin 1 ya da 1'e yakın bir değerde olması, bu numunelerin her zaman olgun safhada olduğu anlamına gelmemektedir (Peters ve Moldowan 1993). CPI değerinin 1'den düşük olduğu durumlar nadir görülmekte olup bu değerler tipik olarak karbonat ya da çok tuzlu ortamlarla ilişkili petrol ile bitümlerde görülmektedir (Tissot ve Welte

1984, Peters ve Moldowan 1993). Olgunlaşmamış ya da düşük olgunluktaki numunelerdeki yüksek CPI değeri, yüksek karasal bitkilerden türeyen karasal organik madde girdisine işaret eder (Tran ve Philippe 1993). CPI değeri 2,5-10 arasında ise karasal bitki organik madde girdisini, CPI'nin 1'e yakın değerlerde olması ise denizel ortamlardaki mikroorganizma, mercan vb. girdiyi yansıtır (Commendatore vd. 2012, Kanzari vd. 2014, Kennicutt vd. 1987).

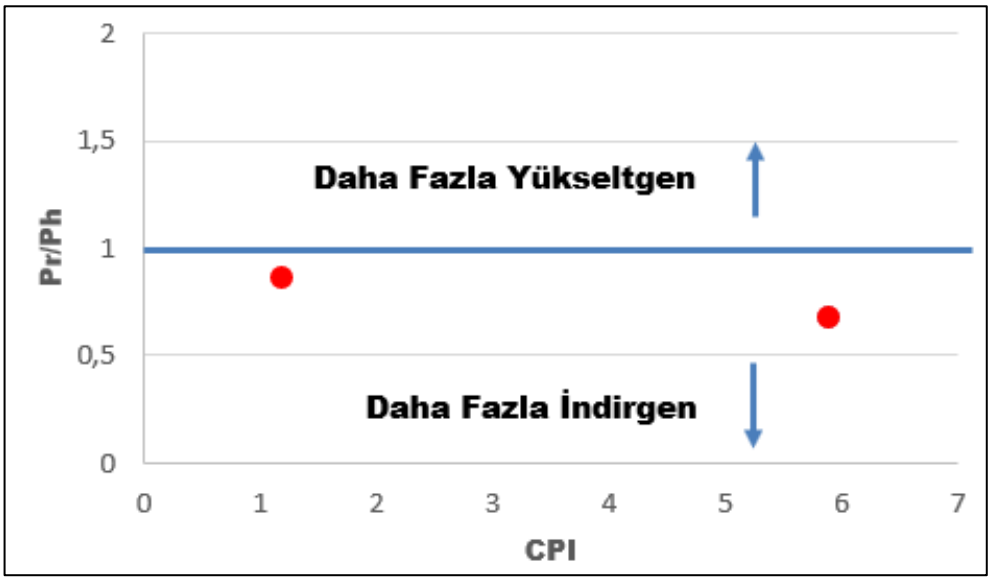
Bozcahüyük bölgesine ait bitümlü marn örneklerinin CPI değerleri; HB-7'de CPI:1,18, HB-12'de CPI:5,88 ve HB-18'de CPI:3,06 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler incelendiğinde, HB-7 denizel organizmalardan türemiş organik maddeye, HB-12 ve 18 ise çizelge 3.34'de görüleceği üzere yüksek karasal bitkilerden türeyen karasal organik madde girdisine işaret etmektedir. Ayrıca, incelenen örneklerin CPI>1 ise tek sayılı karbonların baskın olmasının yanı sıra HB-12 ve 18 no.lu örneklerin CPI değerlerinin yüksek olması olgunlaşmamış safhada olduğunu vurgulamaktadır. HB-7 bitümlü marn örneğinde denizel etkinin görüldüğü bunun üzerine çökelim gösteren HB-12 ve HB-18 bitümlü marn seviyelerinde ise yüksek bitkilerden türeyen karasal organik madde girdisinin olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.34 CPI değerlerinin karasal bitkiler ve denizel organizmalarda dağılımı (Bray ve Evans 1961 ve Koons vd. 1965'den değiştirilerek)

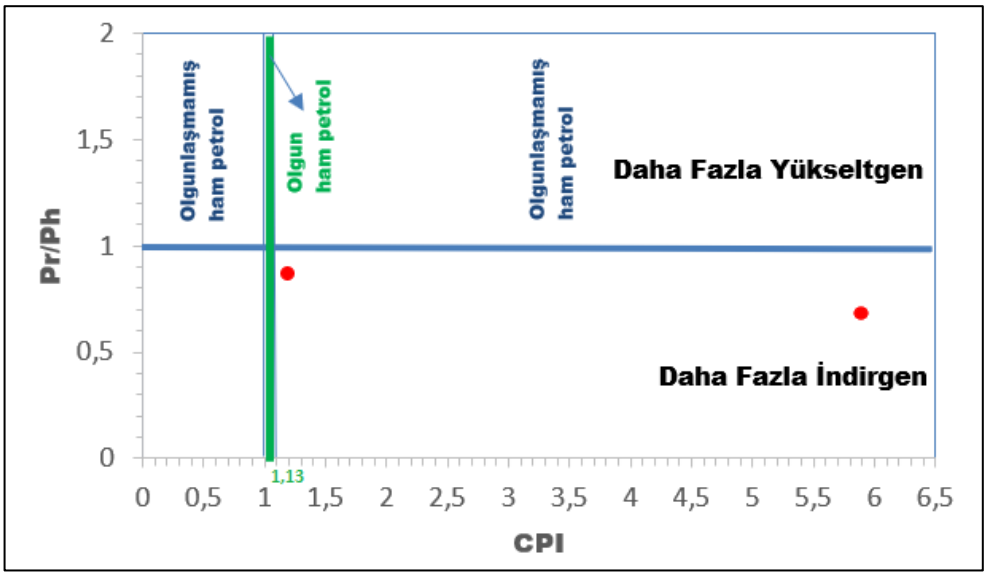
Kıtasal Bitkiler	**CPI**	**Denizel Organizmalar**	**CPI**
Karasal Bitkilerde	4,0-7,0	Sponges	1,2
Kıyı Açığı Sedimentlerde	2,5-5,5	Coral	1,1
		Plankton	1,1
		Derin Deniz Sedimentleri	1,0

Bölgeye ait örnekler Pr/Ph - CPI (Akinlua ve Smith 2009) ve Pr/Ph - CPI (Akinlua vd. 2007) diyagramlarında değerlendirildiğinde, şekil 3.25'te HB-7 ve HB-12 bitümlü marn örneklerinin her ikisinin de indirgen ortamda yer aldığı ve şekil 3.26'da da olgunlaşmamış seviyelerde olduğu görülmektedir. Çizelge 3.1'deki HB-7 ve HB-12'nin

sırasıyla 27 mg HC/g TOC ve 36 mg HC/g TOC gibi düşük OI değerlerine sahip olması nedeniyle indirgen redoks koşullarında anoksik ortamda organik maddenin bozunmaya uğramadan çökelebildiğini göstermektedir.



Şekil 3.25 İncelenen örneklerin Pr/Ph – CPI diyagramındaki konumları (Akinlua ve Smith 2009'dan değiştirilerek)



Şekil 3.26 İncelenen örneklerin petrollerin olgunlaşma düzeyi ile ilişkilendirilmiş Pr/Ph–CPI diyagramındaki konumları (Akinlua vd. 2007'den değiştirilerek)

3.2.4.4 İzoprenoid/n-alkan oranları

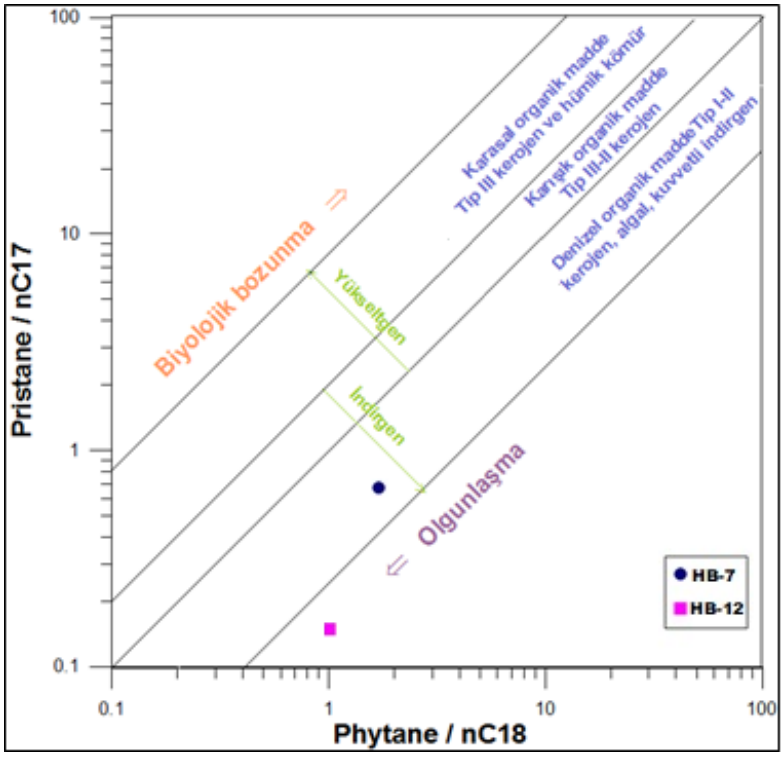
İzoprenoid/n-alkan oranlarında, gaz kromatogramlarındaki izoprenoidlere en yakın n-alkanlar kullanılmaktadır. Pristan, nC_{17} ile, fitan ise nC_{18} ile çift pikler gibidir. Bu oranlar, petrol korelasyonlarında kullanılabilmektedir. Yüksek pristan içeren örnekler, oksitleyici yükseltgen bir kaynağı, yüksek fitan içeriği ise anoksikliği işaret eden indirgeyici bir kaynağı yansıtmaktadır.

Olgunluğun artması ile izoprenoid/n-alkan oranı, kırılma ile kerojenden daha çok n-alkan serbest kalması nedeniyle azalmaktadır (Tissot ve Welte 1984, Hunt 1995). Bu oran, biyolojik bozunmaya uğramamış petrol ve bitüm örnekleri için olgunluğun bir ölçütü olarak kullanılabilmektedir. Ayrıca Pr/nC_{17}–Ph/nC_{18} diyagramı incelenerek, kaynak kaya litolojisinin ve çökelme ortamının değerlendirmesi yapılabilmektedir (Şekil 3.27 ve 3.28).

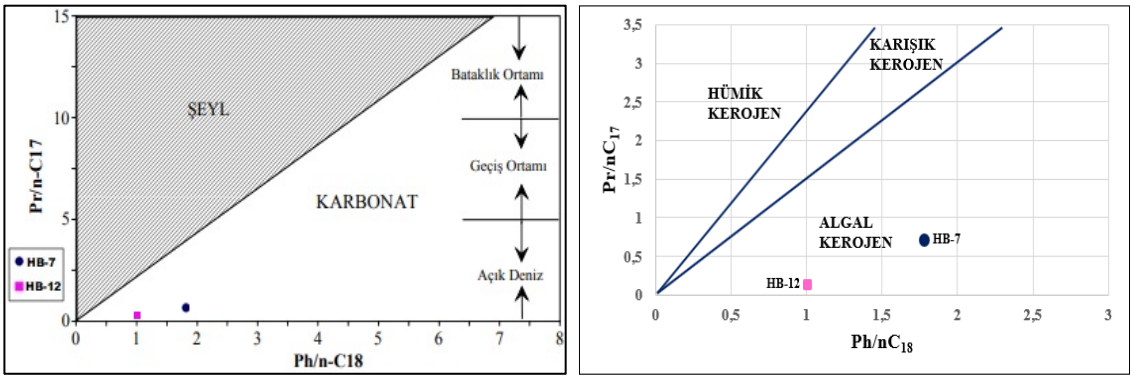
Bozcahüyük bölgesine ait bitümlü marn örneklerinin Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} diyagramında, her iki örneğinde indirgen ortamda çökeldiği ve HB-12 örneğinin ise HB-7 örneğine göre daha olgun olduğu ve Tip I-II kerojen-algal-denizel organik madde olduğu görülmektedir (Çizelge 3.35, Şekil 3.27). Ayrıca örneklerin, bu diyagram üzerinde farklı alanlarda birbirinden uzakta yer alması nedeniyle bunların kökensel olarak ilişkili olmadığı değerlendirilebilmektedir (Şekil 3.27). Şekil 3.28'teki Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} diyagramlarında, Sarı vd. (2004)'e göre çökelim ortamlarının yorumlandığı (a)'da her iki bitümlü marn örneğinin de karbonat kökenli açık deniz ortamında çökeldiği görülmüşken, Chaula vd. (1987)'ye göre kerojen tayinlerinin yapıldığı (b)'de ise algal kerojen olduğu yani Tip I gölsel ortamı yansıttığı belirlenmiştir.

Çizelge 3.35 İncelenen örnekler için hesaplanan gaz kromatografi parametreleri

Örnek No	**Pr/nC_{17}**	**Ph/nC_{18}**
HB-7	0,70	1,82
HB-12	0,15	1,00



Şekil 3.27 İncelenen örneklerin Pr/n-C_{17}-Ph/n-C_{18} diyagramındaki konumları (Petersen vd. 2001'den değiştirilerek)



(a) (b)

Şekil 3.28 İncelenen örneklerin Pr/nC_{17}-Ph/nC_{18} diyagramları (a) Çökelim ortamı (Sarı vd. 2004) ve (b) Kerojen tayini (Chaula vd. 1987)

3.2.5 Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi analizi (GC-MS)

Sedimanter organik maddenin organik jeokimyasal bileşenlerinin ortaya çıkarılarak değerlendirilebilmesi için GC-MS analiz yöntemi kullanılmaktadır (Noble 1991). Biyolojik fosillerin yani biyomarker olarak tanımlanan iz organik maddelerin

dağılımlarınının ortaya çıkarılması, moleküllerin jeokimyasal olarak ayrılması ve karmaşık moleküllerin ölçülmesi ile kaynak kayanın tipi, karasal, denizel ve gölsel çökelim ortamları, oksik/anoksik durumu, tatlı su/denizel tuzlu su kimyası, şeyl ve karbonat litolojisi, kaynak kayanın yaklaşık yaşı, olgunluğu ve biyolojik bozunma derecesi hakkında bilgi alınabilmektedir (Tissot ve Welte 1984, Noble 1991, Pratt vd. 1992, Ediger ve Soylu 1993, Hunt 1995, Lopez vd. 1998, Peters vd. 2005).

Kaynak kayada ve kaynak kayadan türeyen petrolde yer alan biyomarkerler; sedimantasyon ile gömülme derinliğine bağlı olarak artan sıcaklık etkisi neticesinde olgunlaşma, biyolojik bozunma parametreleri ve çökelim ortam koşulları baz alındığında, organik madde içeriğinin ve kerojen tipinin değişkenliklerini iz organik madde özelliği ile taşırlar. Bu biyomarkerlerin türlerine, kökenine ve doygun bileşenlerinin populasyon miktarlarına göre çökelme ortamlarına, denizel-gölsel su kimyasına ve sedimentasyon litolojisine ilişkin ayrıca yorum yapılabilmektedir (Çizelge 3.36 - 3.38).

Makro ya da mikro fosil olarak kullanılabilen biyomarkerler, oluştukları canlı organizmadaki organik moleküller çok az değişim göstererek veya hiç değişmeden sedimana katılan organik bileşikli karbon strüktürleridir (Tissot ve Welte 1984, Noble 1991, Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995).

Bazı biyomarkerler gömülmeye bağlı ısısal reaksiyonlar neticesinde dönüşüme uğramaktadır. Bu dönüşüm oranı, hem biyomarkerlerin çökeldiği ortamdaki sıcaklıktan hem de biyomarkerlerin bu sıcaklığa maruz kalma sürelerinden etkilenmesi nedeniyle biyomarkerler olgunlaşma ve ısısal sürecin tanımlanmasında organik iz olarak kullanılmaktadır (Waples ve Machihara 1991).

Çizelge 3.36 Biyolojik girdi ve depolanma ortamının belirteci olarak kullanılabilen halkalı biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek kosantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters ve Moldowan 1993)

BİLEŞEN	BİYOLOJİK KÖKEN	ORTAM
Doygunlar		
C_{15}-C_{23} (tek) siklohekzil	Gloeocapsamorpha prisca (?)	Deniz (~Ordovisyen)
β-karotan	Bakteri	Kurak, aşırı tuzlu
Fillokladanlar	Kozalak	Karasal
C_{27}-C_{29} steran	Alg (C_{27}), alg ve yüksek bitki (C_{29})	Değişken
C_{30} 24-n-propilkolestan (4-desmetil)	Chrysophyte alg	Deniz
4-metilsteran	Dinoflgellatlar/ bazı bakteriler	Göl ya da deniz
Diasteren	Alg ya da yüksek bitki	Kilce zengin kayalar
Dinosteran	Dinoflagellatlar	Deniz, Triyas ya da daha genç
25, 28, 30-trinorhopan	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling (?)
28, 30-bisnorhopan	Bakteri (?)	Anoksik deniz, upwelling (?)
C_{35} 17α, 21β (H)- hopan	Bakteri	İndirgen-anoksik
2-metilhopan	Bakteri	Karbonat kaya
23, 28-bisnorlupan	Yüksek bitki (?)	Karasal
4β (H)-eudesman	Yüksek bitki	Karasal
Gamaseran	Protozoa (?), bakteri	Aşırı tuzlu
18α (H)-oleanan	Yüksek bitki (angiosperm)	Kretase ya da daha genç
Hekzahidrobenzohopan	Bakteri	Anoksik, karbonat-anhidrit
Pregnan, homopregnan	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
C_{24} tetrasikli terpan	Bilinmiyor	Aşırı tuzlu
Squalene	Archaebakteri	Aşırı tuzlu
Norhopan (C_{29} hopan)	Değişken	Karbonat/evaporit
C_{31}-C_{40} baş-baş izopirenoidler	Methanojen	Tanımlanmamış
C_{19}-C_{30} trisiklik terpan	Tasmanites (?)	Tanımlanmamış
Aromatikler		
Benzotiyofen, alkildibenzotiyofen	Bilinmiyor	Karbonat/evaporit
Aril izopirenoid (1-alkil, 2, 3, 6, trimetilbenzen)	Yeşil sülfür bakterisi	Aşırı tuzlu
Trimetilated 2-metil-2-trimetildesilkroman	Bilinmiyor	Tuzlu

Çizelge 3.37 Değişik tipte organik madde girdisinden oluşan petrol ve bitümlerin bazı tipik karakteristikleri (Peters ve Moldowan 1993)

KARAKTERİSTİK	DENİZEL	KARASAL (Yüksek bitki)	GÖLSEL (Algal)
Biyomarker olmayan parametreler			
Sülfür	Yüksek	Düşük	Düşük
C_{21}-C_{35} n-alkanlar (Yüksek C_{27}, C_{29}, C_{31})	Düşük	Yüksek	Yüksek
Biyomarker parametreler			
Pristan/Fitan	≤2	≥3	~1-3
Pristan/nC_{17}	Düşük (<0,5)	Yüksek (>0,6)	-
4-metil steran	Orta	Düşük	Yüksek
C_{27}-C_{29} steran	Yüksek C_{28}	Yüksek C_{29}	Düşük C_{28}
C_{30} steran (24-n-propilkolestanlar)	Mevcut	Yok ya da düşük	Yok
Steran/hopan	Yüksek	Düşük	Düşük
Bisikliksesquiterpan (Örneğin: Eudesman)	Düşük	Yüksek	Düşük
Trisiklik diterpan (Örneğin: primaran, izoprimaran ya da abietan iskeletleri)	Düşük	Yüksek	Düşük
Lupan, bisnorlupan	Düşük	Yüksek	Düşük
Oleanan	Düşük ya da yok	Yüksek	Düşük
Botryococcan	Yok	Yok	Yüksek (Nadir)
V/(V+Ni)	Yüksek-düşük	Düşük ya da yok	Düşük ya da yok

Çizelge 3.38 Karbonat ve şeyl kaynak kayalarından türeyen petrollerin bazı karakteristik özellikleri (Peters ve Moldowan 1993)

KARAKTERİSTİK	ŞEYL	KARBONAT
Biyomarker olmayan parametreler		
API, gravity	Orta-yüksek	Düşük-orta
Sülfür, % wt	Değişken	Yüksek
Tiyofenik sülfür	Düşük	Yüksek
Doygun/aromatik	Orta-yüksek	Düşük-orta
Naften/parafin	Orta-düşük	Orta-yüksek
CPI (C_{22}-C_{32})	≥1	≤1
Biyomarker parametreler		
Pristan/Fitan	Yüksek (≥1)	Düşük (≤3)
Fitan/nC_{18}	Düşük (≥0,3)	Yüksek (≤0,3)
Steran	C_{27}<C_{29}	C_{27}>C_{29}
Steran/17α(H)-hopan	Yüksek	Düşük
Diasteran/steran	Yüksek	Düşük
C_{24} Tetra-/C_{26} tirisikli diterpan	Düşük-orta	Orta-yüksek
C_{29}/C_{30} hopan	Düşük	Yüksek (>1)
C_{35}-homohopan indeksi	Düşük	Yüksek
Hekzahidrobenzohopan ve benzohopan	Düşük	Yüksek
Dia/(reg+dia) MA-streoid	Düşük	Yüksek
Ts/(Ts+Tm)	Yüksek	Düşük
C_{29} MA-steroid	Düşük	Yüksek

Karada ve suda yaşayan fotosentetik alg ve yüksek bitki gibi biyotalar için steranlar karakteristik iken, triterpanlar bakteriyel kökene sahiptir. Bozcahüyük bölgesinde bitümlü marnlardan alınan 3 adet örnekte, GC-MS analizleri yapılmıştır. Kromatogramlardaki iyon fragmentogramı triterpan için m/z 191 ve steran için m/z 217 pik tanımlamaları çizelge 3.39 ve 3.40'da yapılmıştır.

Çizelge 3.39 m/z 191 Kromatogramlarındaki iyon fragmentogramı triterpan pik tanımlamaları

BİLEŞEN NO	**BİLEŞEN ADI**
1	C_{19} Trisiklik Terpan
2	C_{20} Trisiklik Terpan
3	C_{21} Trisiklik Terpan
4	C_{22} Trisiklik Terpan
5	C_{23} Trisiklik Terpan
6	C_{24} Trisiklik Terpan
7	C_{25} (22S+22R) Trisiklik Terpan
8	C_{24} Tetrasiklik Hopan (SECO)
9	C_{26} 22 (S) Trisiklik Terpan
10	C_{26} 22 (R) Trisiklik Terpan
11R	C_{28} Trisiklik Terpan (R)
11S	C_{28} Trisiklik Terpan (S)
12R	C_{29} Trisiklik Terpan (R)
12S	C_{29} Trisiklik Terpan (S)
13	C_{27} 18α (H)-22, 29, 30-Trisnorneohopan (Ts)
14	C_{27} 17α (H)-22, 29, 30-Trisnorhopan (Tm)
15	17α (H)-28, 30-Bisnorhopan
16	C_{30} Trisiklik Terpan
17	17α (H)-28, 30-Bisnorhopan
18	C_{29} 17α (H)-21β (H)-30-Norhopan
19	C_{29} TS (18α (H)-30-Norhopan)
20	C_{30} (17α (H)-Diahopan)
21	C_{29} 17β (H)-21α (H)-30-Normoretan
22	Olenan
23	C_{30} 17α (H)-21β (H)-Hopan
24	C_{30} 17β (H)-21α (H)-Moretan
25	C_{31} 17α (H)-21β (H)-30-Homohopan (22S)
26	C_{31} 17α (H)-21β (H)-30-Homohopan (22R)
27	Gamaseran
28	Homomoretan
29	C_{32} 17α (H)-21β (H)-30, 31-Bishomohopan (22S)
30	C_{32} 17α (H)-21β (H)-30, 31-Bishomohopan (22R)
31	C_{33} 17α (H)-21β (H)-30, 31, 32-Trihomohopan (22S)
32	C_{33} 17α (H)-21β (H)-30, 31, 32-Trihomohopan (22R)
33	C_{34} 17α (H)-21β (H)-30, 31, 32, 33-Tetrakishomohopan (22S)
34	C_{34} 17α (H)-21β (H)-30, 31, 32, 33-Tetrakishomohopan (22R)
35	C_{35} 17α (H)-21β (H)-30, 31, 32, 33, 34-Pentakishomohopan (22S)
36	C_{35} 17α (H)-21β (H)-30, 31, 32, 33, 34-Pentakishomohopan (22R)

Çizelge 3.40 m/z 217 Kromatogramlarındaki iyon fragmentogramı steran pik tanımlamaları

BİLEŞEN NO	BİLEŞEN ADI
1	C_{27} 13β (H)-17α (H)-Diasteran (20S)
2	C_{27} 13β (H)-17α (H)-Diasteran (20R)
3	C_{27} 13α (H)-17β (H)-Diasteran (20S)
4	C_{27} 13α (H)-17β (H)-Diasteran (20R)
5	C_{28} 13β (H)-17α (H)-Diasteran (20S)
6	C_{28} 13β (H)-17α (H)-Diasteran (20R)
7	C_{26} 13α (H)-17β (H)-Diasteran (20S)
8	C_{27} 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)+ C_{28} 13α (H)-17β (H)-Diasteran (20S)
9	C_{27} 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)+ C_{29} 13β (H)-17α (H)-Diasteran (20S)
10	C_{27} 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)+ C_{28} 13α (H)-17β (H)-Diasteran (20R)
11	C_{27} 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
12	C_{29} 13β (H)-17α (H)-Diasteran (20R)
13	C_{28} 13α (H)-17β (H)-Diasteran (20S)
14	C_{28} 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
15	C_{28} 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)+ C_{29} 13α (H)-17β (H)-Diasteran (20R)
16	C_{28} 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
17	C_{28} 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
18	C_{29} 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
19	C_{29} 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)
20	C_{29} 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
21	C_{29} 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)
22	C_{30} 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20S)
23	C_{30} 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20R)
24	C_{30} 5α (H), 14β (H), 17β (H)-Steran (20S)
25	C_{30} 5α (H), 14α (H), 17α (H)-Steran (20R)

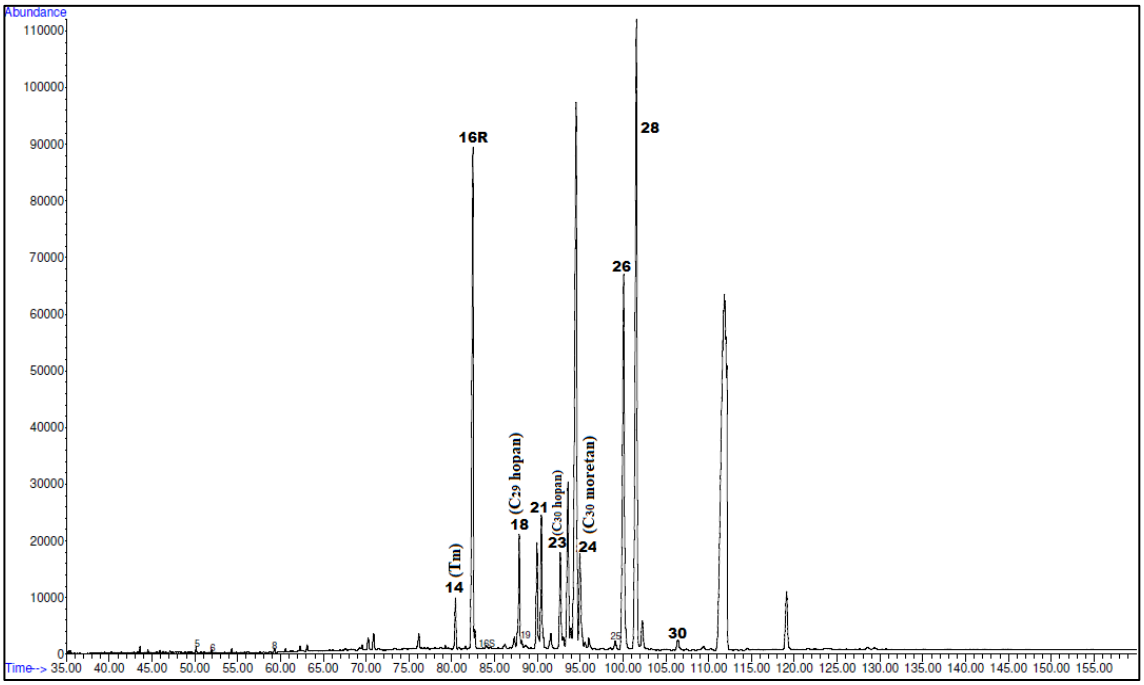
Kara Gülbay (2004) çalışmasında, m/z 191 (triterpan) ve m/z 217 (steran) kütle kromatogramlarını kullanarak biyomarker parametrelerinin hesaplanmasına ilişkin çizelgeyi hazırlamıştır (Çizelge 3.41).

Çizelge 3.41 m/z 191 (triterpan) ve m/z 217 (steran) GC-MS değerleri ile hesaplanan biyomarker verileri (Kara Gülbay 2004)

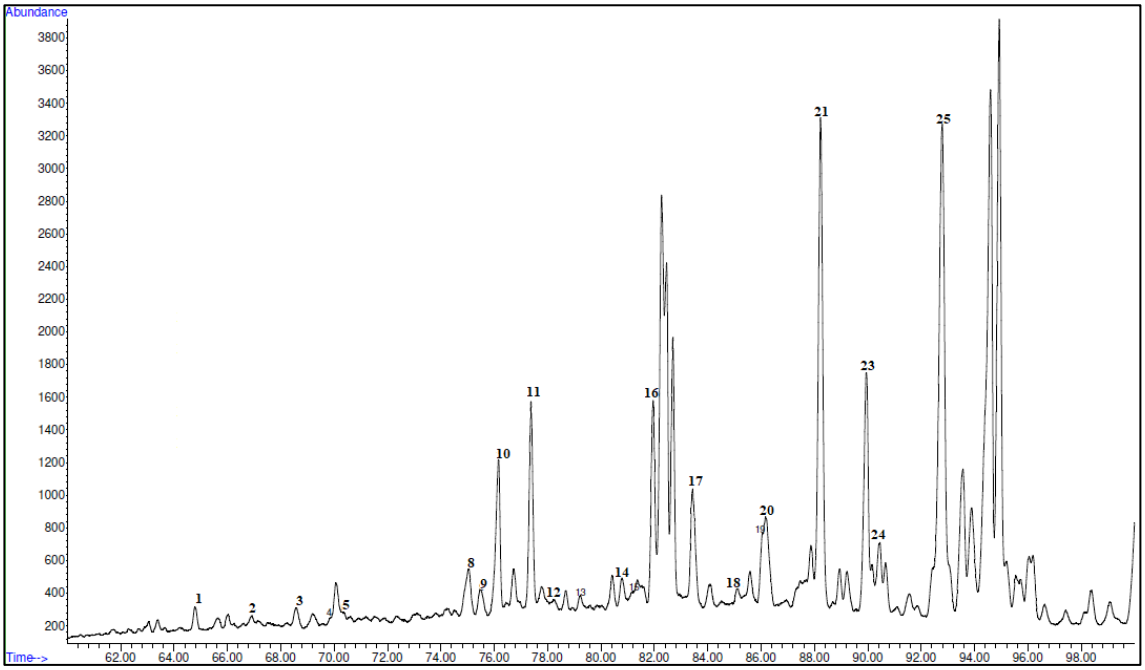
Organik Fasiyes ve Çökelim Ortamı Parametreleri	Olgunluk Parametreleri
Homohopan İndeksi [$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$]	20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29})
Gamaserane İndeksi [Gamaserane/C_{30} Hopan]	
Oleanan İndeksi [(Oleanan/C_{30} Hopan)*100]	
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	ββ/(ββ+αα) Steran Oranı (C_{29})
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı	
C_{27}, C_{28}, C_{29} Steran Bollukları	
Diasteran/Steran Oranı	22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{31})
Steran/Hopan Oranı	
C_{23} Tricyclic Terpan / (C_{23} Tricyclic Terpan+C_{30} Hopan)	Ts/(Ts+Tm)
C_{29} Tricyclic Terpan / (C_{29} Tricyclic Terpan+C_{30} Hopan)	
$(C_{19}+C_{20})/C_{23}$ Tricyclic Terpan	Moretan/Hopan Oranı
C_{25}/C_{26} Tricyclic Terpan	

Homohopan İndeksi [$C_{35}/(C_{31}-C_{35})$]: C_{31}-C_{35} 17α(H), 21β(H)-22S+22R= [(35+36)/(25+26+29+30+31+32+33+34+35+36)]*100 Piklerinin yüksekliği (m/z 191)
C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı: C_{24}-C_{35} 17α(H), 21β(H)-22S+22R= [(35+36)/(33+34)] Piklerinin yüksekliği (m/z 191)
Diasteran/Steran Oranı: C_{27} 13β(H), 17α(H)-(20S+20R) Diasteran C_{27} 5α(H), 14α(H), 17α(H)-(20S+20R) Steran= [(1+2)/(8+11)]*100 Piklerinin yüksekliği (m/z 217)
Steran/Hopan Oranı: C_{27}-C_{29} 5α(H), 14α(H), 17α(H)- 5α(H), 14β(H), 17β(H)-Steran (20S+20R), C_{29}-C_{30} 17α(H)- 21β(H) Hopan, C_{31}-C_{33} 17α(H), 21β(H)-(22S+22R) Homohopan= [(8+9+10+11+14+15+16+17+18+19+20+21) (m/z 217) / (18+23+25+26+29+30+31+32) (m/z 191) piklerinin yüksekliği
Steran Oranı 20S(20S+20R): C_{29} 5α(H), 14α(H), 17α(H)= [18/(18+21)] piklerinin yüksekliği (m/z 217)
Steran Oranı ββ/(ββ+αα): C_{29} 5α(H), 14α(H), 17α(H)-(20S+20R), C_{29} 5α(H), 14β(H), 17β(H)-(20S+20R)=[(19+20)/(18+19+20+21)] piklerinin yüksekliği (m/z 217)
Homohopan İndeksi 22S/(22S+22R): C_{31} 17α(H), 21β(H)= [25/(25+26)] piklerinin yüksekliği (m/z 191)
Moretan/Hopan Oranı: C_{30} Moretan ve Hopan= (24/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)
TE: Tayin edilemedi

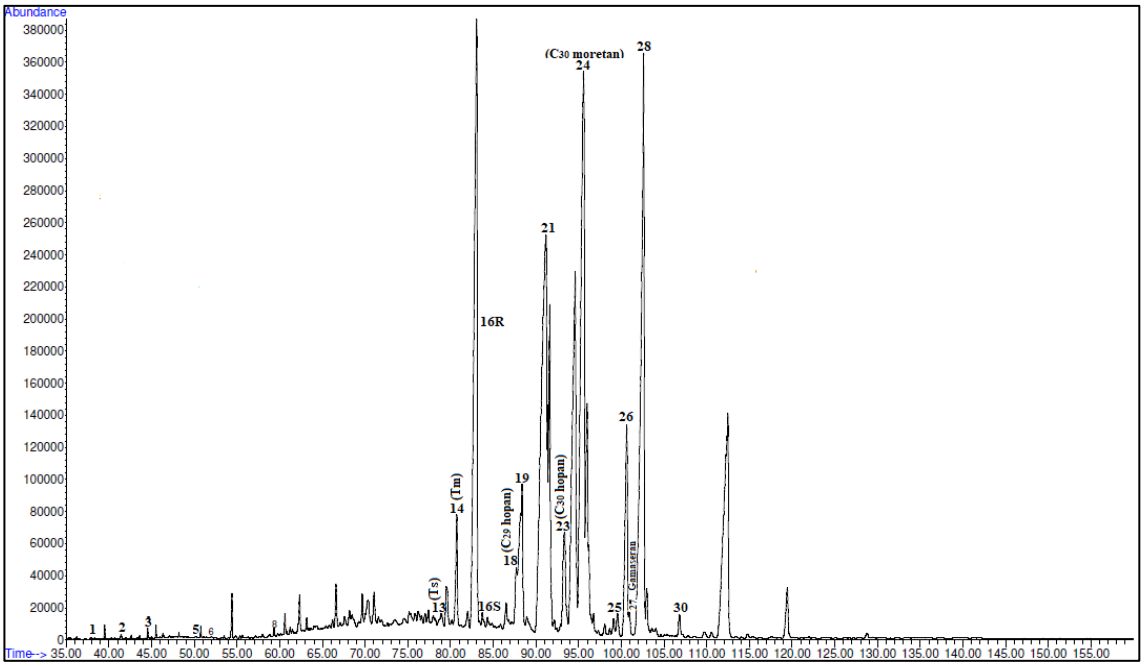
Bu tez kapsamında, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü marnlardan alınan HB-7, HB-12 ve HB-18 örneklerinde yapılan m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarında triterpan ve steran dağılımları (Şekil 3.29-3.34) kullanılarak biyomarker parametrelerinin hesaplanması ile (Çizelge 3.42 ve 3.43) bölgedeki organik maddenin çökelim ortamı ve olgunlaşma parametreleri değerlendirilmiştir.



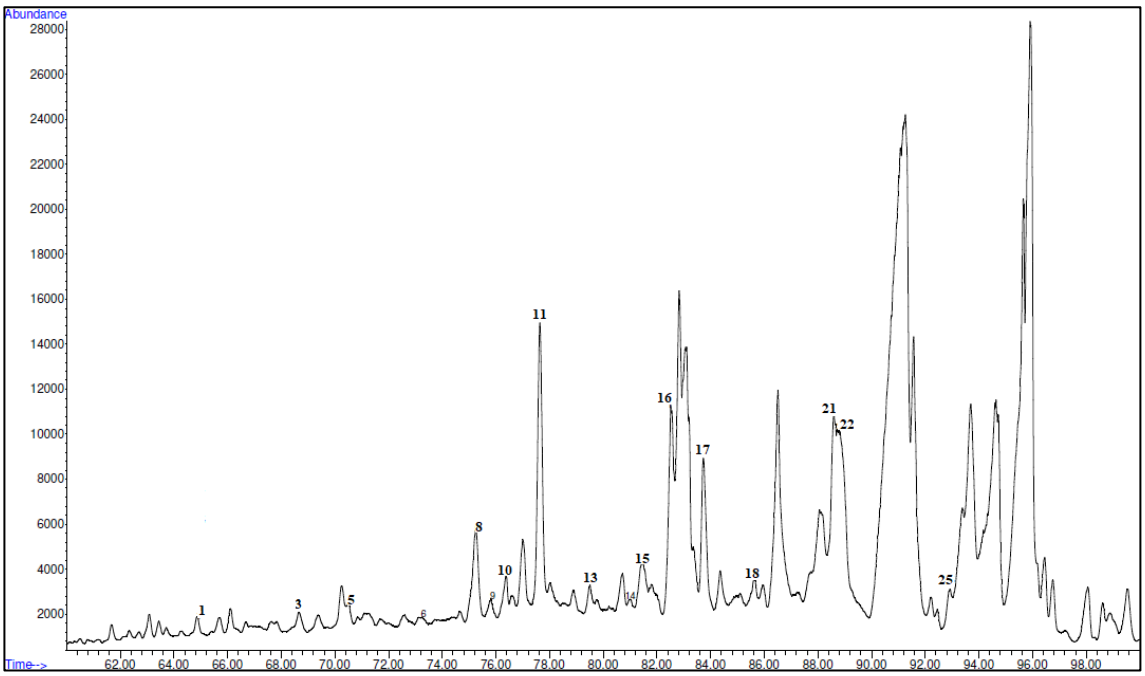
Şekil 3.29 Bölgeden alınan HB-7 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 191 kromatogramı



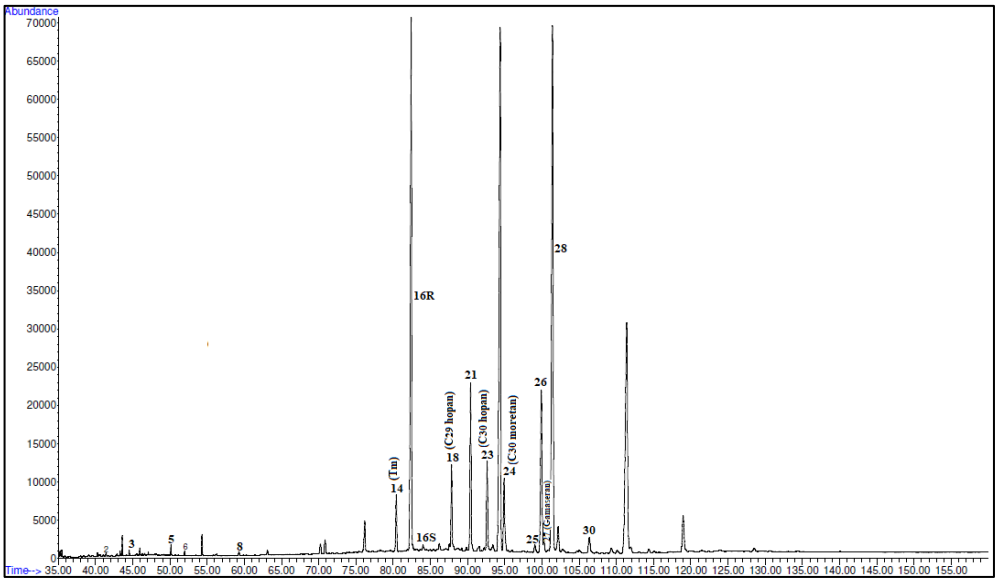
Şekil 3.30 Bölgeden alınan HB-7 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 217 kromatogramı



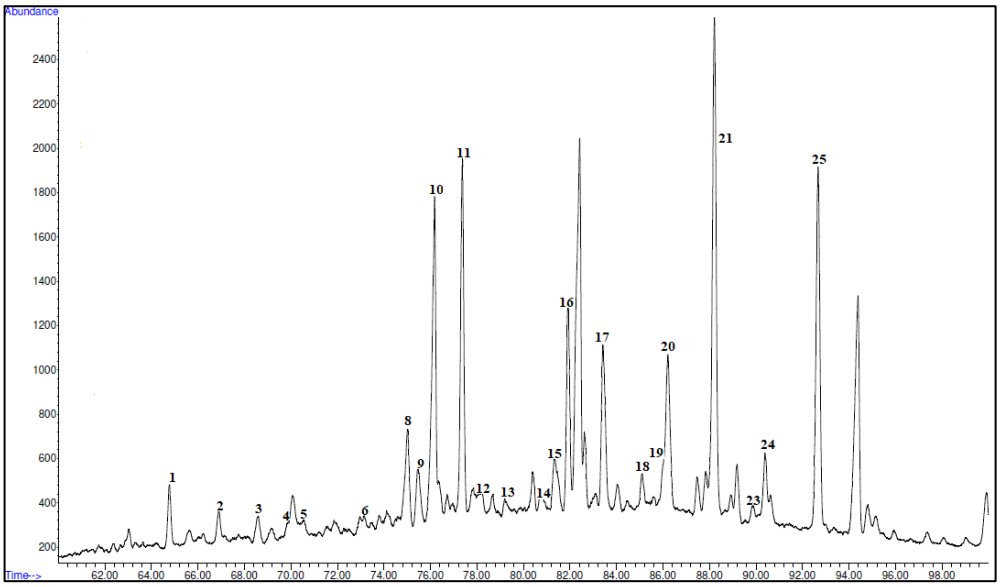
Şekil 3.31 Bölgeden alınan HB-12 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 191 kromatogramı



Şekil 3.32 Bölgeden alınan HB-12 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 217 kromatogramı



Şekil 3.33 Bölgeden alınan HB-18 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 191 kromatogramı



Şekil 3.34 Bölgeden alınan HB-18 bitümlü marn numunesinin GC-MS m/z 217 kromatogramı

3.2.5.1 Organik fasiyes ve çökelme ortamına ilişkin belirleyici biyomarker parametreleri

Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan HB-7, HB-12 ve HB-18 örneklerinde yapılan m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarında triterpan ve steran dağılımları (Şekil 3.29-3.34) kullanılarak biyomarker parametrelerinin hesaplanmasına

ilişkin çizelge hazırlanmış (Çizelge 3.42) ve bölgedeki organik maddenin organik fasiyes ve çökelim ortamı değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.42 İncelenen örneklerde m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromatogramları kullanılarak organik fasiyes ve çökelim ortamına ilişkin hesaplanan biyomarker parametreleri

ORGANİK FASİYES VE ÇÖKELİM ORTAMI PARAMETRELERİ	**HB-7**	**HB-12**	**HB-18**
Gamaserane İndeksi [Gamaserane/C_{30} Hopan]	TE	0,25 / Denizel	0,13 / Denizel
Oleanan İndeksi [(Oleanan/C_{30} Hopan)*100]	TE	TE	TE
C_{29}/C_{30} Hopan Oranı	1,16 / Karbonat KK	0,55 / Şeyl KK	0,96 / Şeyl KK
C_{27}, C_{28}, C_{29} Steran Bollukları-Üçgen diyagram	%31, %25, %44 Baskın Karasal-Şeyl/Geçiş Zonu Haliç-Koy	%41, %23, %35 Baskın Denizel-Karbonat/ Geçiş zonuna yakın	%42, %21, %37 Baskın Denizel-Karbonat/ Geçiş zonuna yakın
C_{30} Steran Bolluğu	Mevcut Denizel/Gölsel	Mevcut Denizel/Gölsel	Mevcut Denizel/Gölsel
Diasteran/Steran Oranı	13,4 Alg ve/veya Yüksek bitki biyolojik kökenli killi klastik kırıntılı kaya	4,7 Alg ve/veya Yüksek bitki biyolojik kökenli killi klastik kırıntılı kaya	21,2 Alg ve/veya Yüksek bitki biyolojik kökenli killi klastik kırıntılı kaya
Steran/Hopan Oranı	1,0 / Planktonik ve/veya bentik alg içeren denizel	2,69 / Planktonik ve/veya bentik alg içeren denizel	2,23 / Planktonik ve/veya bentik alg içeren denizel
C_{23} Trisiklik Terpan	Denizel ve gölsel-Karbonat kökenli	Denizel ve gölsel Karbonat kökenli	Denizel ve gölsel Karbonat kökenli
C_{23} Tricyclic Terpan / (C_{23} Tricyclic Terpan+C_{30} Hopan)	0,05 / Denizel etkinin görülmediği kırıntılı çökelim ortamı	0,04 / Denizel etkinin görülmediği kırıntılı çökelim ortamı	0,11/ Denizel etkinin görülmediği kırıntılı çökelim ortamı
(C_{19}+C_{20})/C_{23} Tricyclic Terpan	TE	1,84 Karasal	0,34 Karasal Olmayan
C_{31} 22R/C_{30} hopan oranı	3,89 Denizel şeyl, karbonat ve marn KK	2,07 Denizel şeyl, karbonat ve marn KK	1,82 Denizel şeyl, karbonat ve marn KK
Moretan bolluğu	Yüksek kil içeriğinin fazla olduğu karasal	Çok yüksek kil içeriğinin fazla olduğu karasal	Yüksek kil içeriğinin fazla olduğu karasal
C29 ββ steranlarının, C29 αα steranlarına göre baskın olması	Baskın olmadığından tuzlu ortam değil	TE	Baskın olmadığından tuzlu ortam değil
Ts/(Ts+Tm)	TE	0,11 / Karbonat	TE
Ts/Tm	TE	0,12 /Anoksik	TE
C_{29} Ts/(C_{29}Ts+C_{29} Norhopan)	0,06 Karasal kökenli	0,69 Karasal kökenli	TE

TE: Tayin edilemedi **KK:** Kaynak Kaya

C_{31}'den C_{35}'e doğru pik yükseklikleri azalıyorsa, çökelim ortamı klastik fasiyesleri yansıtmaktadır. C_{35} homohopan değerinin yüksekliği karbonat ve evaporit çökelimi ile ilişkilendirilmiştir (Waples ve Machihara 1991, Connan vd. 1986, Fu jiamo vd. 1986, Philp ve Gilbert 1986, Meollo vd. 1988, Clark ve Philp 1989, Jones ve Philp 1990, Riedger vd. 1990). Peters ve Moldowan (1991)'e göre C_{31}-C_{35} homohopanların varlığı anoksik ortamı işaret etmekte ve C_{35}/C_{34} homohopan oranı karbonatlılık ölçütü olarak değerlendirilmektedir. C_{35} (R+S)/C_{34} (R+S) oranının >1 olması durumu, çökelme boyunca yüksek indirgeyici (Düşük Eh) şartlarından dolayı anoksik ortam ile ilişkilendirilmiştir. C_{35} (R+S)/C_{34} (R+S) oranı <1 ise suboksik ortama işaret eder. Hunt (1995)'e göre C_{31} ve C_{32} homohopanların baskın olduğu durumlarda, Homohopan İndeksi düşük çıkarsa bu suboksik ortamı karakterize eder. Homohopan İndeksini hesaplarken 17α (H) ve 21β (H), (22R) ve (22S) konfigürasyonlu değerlerin kullanılması gerekmektedir.

[Homohopan İndeksi =$C_{35}/(C_{31}$-$C_{35})$](Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995).

Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33'te m/z 191 kütle kromatogramında 35 ve 36 numaralı bileşenler yer almadığı için her üç örnekte de "Homohopan indeksi" ve "C_{35}/C_{34} Homohopan Oranı" hesaplanamamıştır.

Gamaseran, aşırı tuzluluk içeren deniz ve göl çökelim ortamlarını yansıtan bir biyomarkerdir (Waples ve Machihara 1991, Connan 1993, Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995). Biyodegradasyona karşı dirençlidir. Çökelme ortamındaki tuz oranının artması, tabakalaşmanın artmasına neden olarak oksijenin azalmasına etki eder (Peters ve Moldowan 1993). Yüksek miktarda Gamaseran bulunması yüksek indirgeyici ve aşırı tuzlu ortama işaret ederken, Gamaseranın yokluğu bunun aksini göstermemektedir (Moldowan vd. 1985, Fu Jiamo vd. 1986). Gameseran İndeksini hesaplarken 17α (H) ve 21β (H) konfigürasyonlu değerlerin kullanılması gerekmektedir.

[Gamaseran İndeksi= Gamaseran/Hopan]

Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33'te m/z 191 kütle kromatogramında "Gamaserane İndeksi", HB-7'de gameseran olmadığı için değerlendirilememiş, HB-12'de 0,25 ve HB-18'de 0,13

olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnların HB-12 ve HB-18 seviyelerindeki çökelim ortamının, denizel etki altında tuzlu bir ortamda çökeldiğine işaret etmektedir (Çizelge 3.36 ve 3.42).

Kratese'den daha yaşlı hiçbir kayaçta görülmeyen Oleanan, karasal ortamlardan yüksek bitkilerin angiospermlerinden türediği varsayılan biyomarkerdir. Oleanan İndeksi genellikle olgun olmayan kayalarda düşük değerlerde olup petrol penceresinin en üst seviyelerinde ise maksimumdur (Hunt 1995). Karasal organik madde girdisi olarak hesaplanan Oleanan İndeksi >30 ise güçlü karasal organik madde girdisine ve Oleanan İndeksi <10 ise önemsiz karasal girdisine işaret etmektedir (Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995).

[Oleanan İndeksi=(Oleanan/C_{30} Hopan)*100]

Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33'te m/z 191 kütle kromatogramında incelenen her üç örnekte de karasal ortamlara işaret eden oleanan görülmediği için "Oleanan İndeksi" hesaplanamamıştır (Çizelge 3.42). Ancak bu çökel ortamında, karasal organik madde girdisinin olmadığı anlamına gelmemektedir.

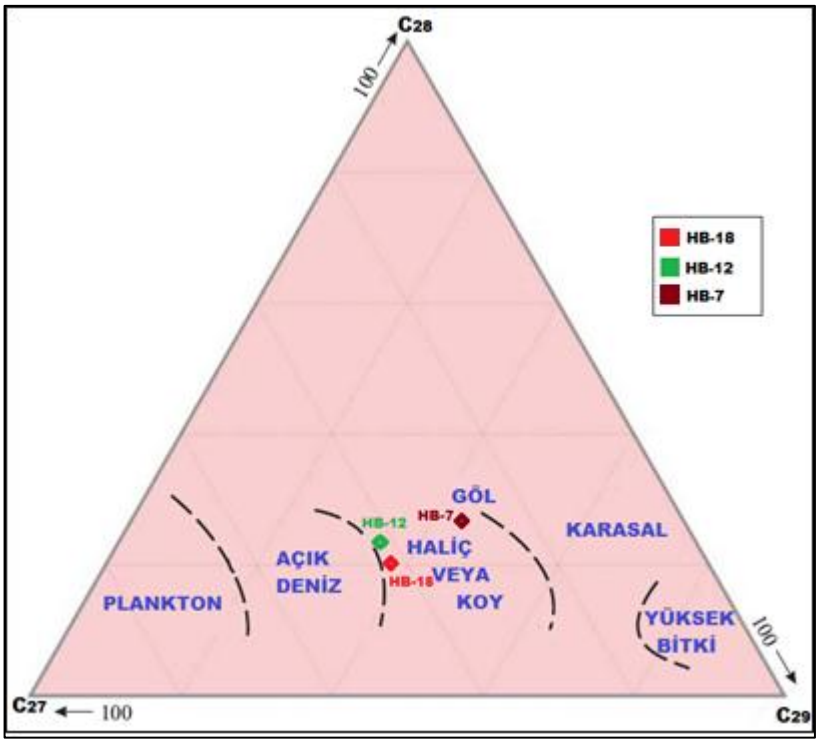
Bakterilerden türeyen hopanların, özellikle C_{29} norhopan/C_{30} hopan oranı karbonat çökeliminin bir ölçütü olarak kullanıldığı Riva vd. (1989) tarafından ortaya konmuştur. Waples ve Machihara (1991)'e göre TOC (%) değeri yüksek karbonat ve evaporit çökelimlerinde C_{29} değerinin yüksek oranda bulunduğu ileri sürülmüştür. Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33'te m/z 191 kütle kromatogramında C_{29}/C_{30} hopan oranı HB-7'de 1,16, HB-12'de 0,55 ve HB-18'te 0,96 hesaplanmıştır. Çizelge 3.38'de Peters ve Moldowan (1993)'e göre HB-7'de C_{29}/C_{30} hopan oranı: 1,16 yani 1'den büyük değere sahip olması nedeniyle karbonat litoloji ortamını göstermektedir. HB-12 ve HB 18 no.lu numunelerdeki C_{29}/C_{30} hopan oranı 1'den küçük olması nedeniyle şeyl litolojisindeki ortamı yansıtmaktadır (Waples Machihara 1991).

Organik maddenin tipine göre C_{27}, C_{28}, C_{29} ve C_{30} steran dağılımları değişkenlik gösterdiğinden, üçgen diyagramlarda çökelim ortamlarına ilişkin değerlendirmelerde

bulunulmaktadır. Steranlar paleoortama ilişkin bilgileri kaydettiğinden, C_{27}-C_{29} düzenli sterolleri birbirine göre bulunma oranları çökelme ortamı karakteristikleri hakkında bilgi vermektedir. C_{29} streranları yüksek bitkiler içerdiğinden karasal organik maddenin çökelim ortamına, C_{28} steranları yeşil alg ve diatomeleri içerdiğinden gölsel organik maddenin çökelim ortamına ve C_{27} steranları fitoplanktonları içerdiğinden denizel organik maddenin çökelim ortamına işaret eder (Hunt 1995, Peters 1986, Peters ve Moldowan 1993). Volkman ve Maxwell (1986)'ya göre C_{28} steranlarının özellikle gölsel ortamlarda oldukça düşük olduğu belirtilmiştir. Çizelge 3.42'de ve şekil 3.30, 3.32 ve 3.34'te görüleceği üzere, Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marn örneklerinde m/z 217 kütle kromatogramında C_{27}, C_{28} ve C_{29} steran dağılımları aşağıda değerlendirilmiştir:

- HB-7 no.lu numunede %31, %25, %44 hesaplanmış olup $C_{28}<C_{27}<C_{29}$ sıralama söz konusudur. Baskın steran C_{29} olup karasal organik madde girdisine işaret etmektedir (Çizelge 3.36). Çizelge 3.38'de $C_{27}<C_{29}$ olması sebebiyle şeyl kökenli olduğu görülmektedir.
- HB-12 no.lu numunede %41, %23, %35 hesaplanmış olup $C_{28}<C_{29}<C_{27}$ sıralama söz konusudur. Baskın steran C_{27} olup denizel fitoplanktonların yoğun olduğu ortamı göstermektedir. Ayrıca, çizelge 3.38'de $C_{29}<C_{27}$ olması sebebiyle karbonat kökenli olduğu görülmektedir.
- HB-18 no.lu numunede %42, %21, %37 hesaplanmış olup $C_{28}<C_{29}<C_{27}$ sıralama söz konusudur. Baskın steran C_{27} olup denizel fitoplanktonların yoğun olduğu ortama işaret etmekte çizelge 3.38'de $C_{29}<C_{27}$ olması sebebiyle karbonat kökenli olduğu görülmektedir.

Dolayısıyla tabanda yer alan HB-7 seviyesinde karasal yüksek bitki organik madde girdisinin baskın olduğu şeyl litoloji hakim iken, HB-7 seviyesini üzerleyen HB-12 ve HB-18 seviyelerinde denizel fitoplanktonların yoğun olduğu karbonat kökenli çökelim olduğu değerlendirilmektedir. Şekil 3.35'te C_{27}, C_{28} ve C_{29} steran bolluklarını ve çökelme ortamını gösteren üçgen diyagramda (Huang ve Meinschein 1979), Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlarda analizi yapılan örneklerin kara-deniz geçiş zonu içerisinde, HB-7 örneğinin göl gibi karasal ortama yakın alana, HB-12 ve HB-18 örneklerinin ise denizel ortama yakın alana düştüğü görülmektedir.



Şekil 3.35 Bölgedeki bitümlü marnlarda C_{27}, C_{28} ve C_{29} steran bolluklarını ve çökelme ortamını gösteren üçgen diyagram (Huang ve Meinschein 1979)

Peters ve Moldowan (1993), C_{30} steran bolluğunun, denizel çökelim ortamını yansıttığını ve C_{30} steran yokluğunun ise denizel olmayan petrol ya da bitümlere işaret ettiğini belirtmiştir. Ayrıca, C_{30} steran yokluğunun karasal ortamı her zaman yansıtmadığı ileri sürülmüştür (Moldowan vd. 1985, Peters vd. 1986, Hunt 1995, Mann vd. 1998). Şekil 3.30, 3.32 ve 3.34'te ile çizelge 3.42'de m/z 217 kütle kromatogramında HB-7, HB-12 ve HB-18 no.lu bitümlü marn numunelerinde C_{30} steran bolluğu (Çizelge 3.40'ta 22-25 bileşen no aralığında) olduğundan, bölgenin denizel etkiye maruz kalan bir çökelim ortamında olduğu görülmektedir. Koralay (2009)'a göre C_{30} formetil steran (22 no.lu pikten sonraki pikler) bolluğu gölsel ortamı gösterir. İncelenen örneklerin tümünde C_{30} formetil steran olması sebebiyle gölsel ortamı yansıttığı da söylenebilir.

Düzensiz steranlar olarak anılan diasteranlar, kil katalistlerinin rol oynadığı klastik sedimanlarda en kolay oluştuğu gözlenmiştir (Waples ve Machihara 1991). Diasteran/steran oranı karbonat ve klastik kayaçları birbirinden ayırt etmede kullanılır. Anoksik-kilce fakir karbonat kayalarda düşük oranlarda diasteran gözlenirken, kil oranı

yüksek olan kaynak kayalarda diasteran oranı yüksektir (Mello vd. 1988, Peters ve Moldowan 1993). Olgunluk arttıkça steranlar diasteranlara dönüşmesi ve biyolojik bozunmada diasteranlara göre daha çok tahrip olması nedenleriyle, olgunluk ve biyolojik bozunma arttıkça diasteren/steran oranı da artmaktadır (Waples ve Machihara 1991, Peters vd. 1986, İnan vd. 1997). Yüksek diasteran/steran oranı kilce zengin kaynak kayaları ve/veya şiddetli biyobozunma etkilerini de gösterir ancak bu parametrenin, düşük olgunluktaki numunelerde dikkatli kullanılması gerekmektedir. Mesela T_{max} değeri olgunlaşmamış seviyede olan bir örneğin diasteran/steran değerinin düşük çıkmasında, olgunluk değerlendirmesi yapmak yerine çökelim ortamına işaret eden şeyl tipi litolojiyi belirtmesi daha önemlidir (Peters vd. 2005). Şekil 3.30, 3.32 ile 3.34'te ve çizelge 3.42'de m/z 217 kütle kromatogramında diasteran/steran oranı HB-7'de 13,4, HB-12'de 4,7 ve HB-18'te 21,2 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler, diasteran bolluğuna işaret etmekte ve kil oranı yüksek olan klastik sedimanlarda çökeldiğini göstermektedir. Özellikle çizelge 3.38'de Peters ve Moldowan (1993)'e göre şeyl litolojisinde çökeldiği ve çizelge 3.36'da ise alg ve/veya yüksek bitkili biyolojik kökenli kilce zengin kırıntılı kaya kökenli olduğu değerlendirilmiştir.

Düzenli steran / 17α (H) hopan oranı, Peters ve Moldowan (1993) göre, organik madde girdisi ve ökaryotlara (alg ve yüksek bitki) karşı prokaryotlar (bakteri) girdisi hakkında bilgi vermektedir. Yani yüksek steran içeriği ile eşleşen yüksek steran/hopan oranı ≥1 ise planktonik ve/veya bentik alg içeren denizel organik maddeleri yansıtırken, düşük steran konsantrasyonu ile eşleşen düşük steran/hopan oranı ise karasal ve/veya mikrobiyal organik madde girdisini gösterir (Peters vd.1986). Şekil 3.29-3.34'deki m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromatogramlarında ve çizelge 3.39, 3.40 ve 3.42'de Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnların steran/hopan değerleri HB-7'de 1, HB-12'de 2,69 ve HB-18'de 2,23 olarak hesaplanmıştır. Her üç örnekte de m/z 217 kütle kromatogramlarında steranların bol miktarda olması nedeniyle yüksek steran/hopan (≥1) oranının yer alması, planktonik ve/veya bentik alg içeren denizel organik maddeler için tipiktir (Peters ve Moldowan 1993).

C_{24} tetrasiklik oranına ilişkin olarak, C_{24}-C_{27} zincirli tetrasiklik terpanlar ve trisiklik terpanlar biyodegradasyona oldukça duraylıdır ve olgunlukla birlikte artarlar. C_{24}

tetrasiklik / [C_{26} trisiklik (S+R)] >1 ise karbonat kaynak kayadır. Bu oran şeyllerde düşük-orta, karbonatlarda orta-yüksektir (Palacas vd. 1984). Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33'te m/z 191 kütle kromatogramında C_{24} tetrasiklik hopanın yer aldığı ancak C_{26} trisiklik (S+R) terpan piklerinin bulunmaması nedeniyle değerlendirme yapılamamıştır.

C_{23} trisiklik pik gösteren terpanlar, denizel ve gölsel kökenli olup tek hücreli organizmaların hücre zarlarının diyajenetik ürünleridir (Hunt 1995). C_{23} trisiklik terpanlar, steran ve terpanlar arasında olgunluk ve biyodegradasyondan en az etkilenen olduğu için korelasyonda avantaj sağlar ve karbonat litolojideki ana kayayı yansıtır (Palacas vd. 1984). Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33'te m/z 191 kütle kromatogramında C_{23} trisiklik terpanın pik değeri vermesi nedeniyle bölgedeki bitümlü marnların denizel ve gölsel kökenli olduğuna işaret etmekte ve tek hücreli organizmaların hücre zarlarının diyajenetik ürünlerini içeren karbonat litolojisindeki kaynak kayayı yansıttığı değerlendirilmektedir.

Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33'te m/z 191 kütle kromatogramında ve çizelge 3.42'de "C_{23} Tricyclic Terpan / (C_{23} Tricyclic Terpan+C_{30} Hopan)" değeri HB-7'de 0,05, HB-12'de 0,04 ve HB-18'de 0,11 olarak hesaplanmıştır. Affouri vd. (2013)'e göre "C_{23} Tricyclic Terpan / (C_{23} Tricyclic Terpan+C_{30} Hopan) oranı <1 ise kırıntılı fasiyese işaret etmekte olup incelenen her üç örneğin çökelme ortamında denizel etkinin görülmediği ve kırıntılı çökelim ortamına işaret ettiği değerlendirilmiştir. C_{29} Tricyclic Terpan / (C_{29} Tricyclic Terpan+C_{30} Hopan) oranı <1 ise karasal kökenli olduğuna işaret eder (Philip ve Gilbert 1986). Bu oran, her üç örneğin m/z191 GC-MS kromatogramlarında 12R ve 12S numaralı bileşenler olmadığı için hesaplanamamıştır. Karasal organik madde girdisini yansıtan "(C_{19}+C_{20})/C_{23} Tricyclic Terpan" değerleri HB-7'de m/z191 GC-MS kromatogramlarında 1 ve 2 numaralı bileşenler olmadığı için hesaplanamamış ve HB-12'de 1,84 (karasal) ile HB-18'de 0,34 olarak hesaplanmıştır. "C_{25}/C_{26} trisiklik terpan oranı" >1 ise denizel ortamları ve "C_{25}/C_{26} trisiklik terpan oranı" <1 ise denizel olmayan ortamları yansıttığı belirtilmiş (Burwood vd. 1992, Hanson 1999, Hanson vd. 2000), Zumberge (1987) de bu ifadeyi, gölsel ortamlarda çökelen şeyl kaynak kayasından türeyen petrollerde "C_{25}/C_{26} trisiklik terpan oranı"nın <1 olduğunu tespit ederek desteklemiştir. Ancak Bozcahüyük bölgesi bitümlü marn örneklerinin m/z191 GC-MS

kromatogramlarında 7, 9 ve 10 numaralı bileşenler olmadığı için "C_{25}/C_{26} trisiklik terpan" değeri hesaplanamamıştır. Bu değerler baz alındığında, Bozcahüyük bölgesi bitümlü marn örneklerinin, denizel olmayan bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (Burwood vd. 1992).

Moretanların, karbonatlarda daha düşük olduğu (Rullkötter vd. 1984, Connan vd. 1986) ve kil içeriğinin fazla olduğu karasal kökenli organik maddelerde ise daha yoğun olduğu (Connan vd. 1986, Mann vd. 1987, Isaksen vd. 2000) ortaya konmuştur. Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan her üç örneğin GC-MS m/z 191 kromatogramlarında moretan değerinin (HB-7'de 16.138, HB-12'de 351.936, HB-18'de 9.498) yüksek olması nedeniyle kil içeriği fazla olan karasal kökenli organik madde yoğunluğu görülebilmektedir (Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33 ve Çizelge 3.42).

Rullkötter ve Marzi (1988), C29 ββ steranlarının, C29 αα steranlarına göre baskın olması durumunun çökelme ortamının tuzluluğuna işaret ettiği ileri sürmüştür. Şekil 3.30, 3.32 ile 3.34'te ve çizelge 3.42'de Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan her üç örneğin GC-MS m/z 217 kromatogramlarında C29 ββ steranlarının, C29 αα steranlarından HB-7'de ve HB-18'de daha az olması ve HB-12'de de C29 ββ steranlarının hiç yer almaması nedenleriyle bu kapsamda bölgedeki marnların tuzlu ortamda çökeldiği yorumu yapılamamaktadır (Rullkötter ve Marzi 1988).

Ts/(Ts+Tm) oranı, olgunluk derecesinden, litolojiden ve çökelme ortamının oksikliğinden etkilenmektedir (Peters ve Moldowan 1993). Moldowan vd. (1986)'ya göre bu oranın oksik ortamda, anoksik ortama göre daha düşük olduğu tezini, Rullkötter ve Marzi (1988), bu oranın aşırı tuzlu kaynak kayalardan üretilen bitümlerde daha yüksek olduğunu ileri sürerek desteklemiştir. Dolayısıyla, bu oran karbonatlardan üretilen petrolde, şeylden türeyen petrole göre daha düşük gözlenmiştir (McKirdy vd. 1983, 1984, Rullkötter vd. 1985, Price vd. 1987). Şekil 3.29, 3.31 ve 3.33'de ve çizelge 3.42'de Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan her üç örneğin GC-MS m/z 191 kromatogramlarında Ts/(Ts+Tm) değeri HB-7'de ve HB-18'de Ts değeri olmadığı için hesaplanamadığı, HB-12'de ise 0,11 olarak hesaplandığı, bu değerinde çok düşük olması sebebiyle çökelim ortamının karbonat ortamını yansıttığı

değerlendirilmiştir. Ts/Tm oranı, ortam parametresi olup Ts/Tm <1 ise ortam anoksiktir. Dolayısıyla şekil 3.29, 3.31 ile 3.33'de ve çizelge 3.43'de Ts/Tm değeri, Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan HB-7'nin ve HB-18'in GC-MS m/z 191 kromatogramlarında 13 numaralı bileşen (Ts) olmadığı için hesaplanamamış, HB-12'de 0,12 olarak hesaplanmış olup bu değer anoksik ortamı yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan 1993).

C_{29} Ts/(C_{29}Ts+C_{29} Norhopan) oranı <1 ise karasal kökenli çökelim ortamını yansıtır. İncelenen örneklerde bu oran, HB-7'de 0,06 ve HB-12'de 0,69 olarak hesaplanmış, HB-18'nin m/z 191 gaz kromatogramında C_{29} Ts değeri okunmadığından değerlendirilememiştir. Bu değerler baz alındığında, HB-7 ve HB-12 örnekleri karasal kökenli ortamda çökelmiştir.

C_{31} 22R/C_{30} hopan oranı >0,25 ise denizel şeyl, karbonat ve marn kaynak kayaya, C_{31}22R/C_{30} hopan oranı <0,25 ise gölsel kaynak kaya ortamında çökeldiğine işaret eder. HB-7 3,89, HB-12 2,07 ve HB-18 ise 1,82 oranlarına sahip olması nedeniyle bölgedeki bitümlü marnlar denizel şeyl, karbonat ve marndan oluşan kaynak kayadır (Koralay 2009).

3.2.5.2 Biyomarker olgunluk parametreleri

Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan HB-7, HB-12 ve HB-18 örneklerinde yapılan m/z 191 ve m/z 217 kütle kromatogramlarında triterpan ve steran dağılımları (Şekil 3.29-3.34) kullanılarak biyomarker parametrelerinin hesaplanmasına ilişkin çizelge (Çizelge 3.43) hazırlanmış ve bölgedeki organik maddenin olgunluğu değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.43'de sıcaklık etkisi ile olgunlaşma derecelerine göre biyomarkerlerdeki dönüşüm oranlarında 20S/(20S+20R) steran, ββ/(ββ+αα) steran, 22S/(22S+22R) homohopan, Ts/(Ts+Tm) ve Moretan/Hopan oranları kullanılarak olgunlaşma ile ilgili değerlendirme yapılmıştır.

Çizelge 3.43 İncelenen örneklerin m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromatogramları kullanılarak organik maddenin olgunluk parametrelerine ilişkin hesaplanan biyomarker parametreleri

OLGUNLUK PARAMETRELERİ	**HB-7**	**HB-12**	**HB-18**
20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29}) **:** C_{29} 5α(H), 14α(H), 17α(H)= [18/(18+21)] piklerinin yüksekliği (m/z 217)	0,04 Olgunlaşmamış	0,12 Olgunlaşmamış	0,06 Olgunlaşmamış
ββ/(ββ+αα) Steran Oranı (C_{29}) **:** C_{29} 5α(H), 14α(H), 17α(H)-(20S+20R), C_{29} 5α(H), 14β(H), 17β(H)-(20S+20R)=[(19+20)/(18+19+20+21)] piklerinin yüksekliği (m/z 217)	0,23 Olgunlaşmamış	TE	0,26 Olgunlaşmamış
22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{31}) **:** C_{31} 17α(H), 21β(H)= [25/(25+26)] piklerinin yüksekliği (m/z 191)	0,02 Olgunlaşmamış	0,10 Olgunlaşmamış	0,05 Olgunlaşmamış
Ts/(Ts+Tm): 13/(13+14) piklerinin yüksekliği (m/z 191)	TE	0,11 Olgunlaşmamış	TE
Ts/Tm (m/z 191)	TE	0,12 Olgunlaşmamış	TE
Moretan/Hopan Oranı (C_{30}): (24/23) piklerinin yüksekliği (m/z 191)	0,95 Olgunlaşmamış	5,52 Olgunlaşmamış	0,81 Olgunlaşmamış
TE: Tayin edilemedi.			

20S/(20S+20R) steran ve ββ/(ββ+αα) steran oranlarında m/z 217 GC-MS kromatogramında C_{29} steranlar daha verimli bir şekilde kullanılabilmektedir (Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993).

Steranlar biyolojik olarak sadece 20R konfigürasyonuna sahip ααα formu bulunmakta olup olgunluğun artması ile 20R konfigürasyonu 20S konfigürasyonuna dönüşmektedir. Bu dönüşüm sonucunda %55 20S ve %45 20R içerikli bir dengeye ulaşmaktadır. Yani 0,52-0,55 denge değerlerinde, olgunlaşmış evrededir (Mackenzie vd. 1980, Spiro 1984, Seifert ve Moldowan 1981, 1986, Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993). C_{29} ααα 20S/(20S+20R) Steran Oranı <0,5 ise olgunlaşmamış, C_{29} ααα 20S/(20S+20R) Steran Oranı > 0,54 ise olgunlaşmıştır (Hunt 1995). Şekil 3.30, 3.32 ile 3.34'te GC-MS m/z 217 kromatogramlarında ve çizelge 3.43'te 20S/(20S+20R) Steran Oranı (C_{29}), Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan HB-7'de 0,04, HB-12'de 0,12 ve HB-18'de 0,06 olarak hesaplanmış olup bu değerlerin <0,5'ten düşük

olması nedeniyle söz konusu organik maddenin olgunlaşmamış safhada olduğuna işaret etmektedir (Hunt 1995).

14β (H), 17β (H) ve 14α (H), 17 α (H) formlarının oranı ise steranlardan elde edilen diğer olgunluk verisine işaret eder. Olgunluğun artması ile αα formları ββ formlarına dönüşür (Mackenzie vd. 1980, Spiro 1984, Waples 1985, Waples ve Machihara 1991). C-14 ve C-17 pozisyonundaki bu izomerizasyon ββ/(ββ+αα) steran oranında 0'dan 0,7'ye artışa neden olmakta ve bu noktadan sonra dengeye ulaşmaktadır (Peters ve Moldowan 1993, Hunt 1995). Rullkötter ve Marzi (1988)'e göre bu oran tuzlu ortamlarda yüksek değerler vermektedir. Şekil 3.30, 3.32 ile 3.34'te ve çizelge 3.43'te ββ/(ββ+αα) Steran Oranı (C_{29}), Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan HB-12'nin GC-MS m/z 217 kromatogramlarında 19 ve 20 numaralı bileşenler olmadığı için hesaplanamamış, HB-7'de 0,23 ve HB-18'de 0,26 olarak hesaplanmıştır. Bu değerlerin düşük olması söz konusu organik maddenin olgunlaşmamış safhada olduğuna göstermektedir.

Hopanlar, ısısal stres altında dereceli bir şekilde 22R ve 22S karışımına dönüşen 22R konfigürasyonuna sahiptir (Waples ve Machihara 1991, Hunt 1995). Schleicher vd. (1998)'e göre olgunluk artışı ile 22S/(22S+22R) homohopan oranı 0'dan 0,6'ya kadar yükselebilmektedir. Bu oran C_{31}-C_{35} homohopanların her biri için hesaplanabilmektedir ancak pratik olarak C_{31} veya C_{32} kullanılmaktadır (Waples ve Machihara 1991, Peters ve Moldowan 1993). Şekil 3.29, 3.31 ile 3.33'te GC-MS m/z 191 kromatogramlarında ve çizelge 3.43'te 22S/(22S+22R) Homohopan İndeksi (C_{31}), Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan HB-7'de 0,02, HB-12'de 0,10 ve HB-18'de 0,05 olarak hesaplanmış olup bu değerlerin düşük olması nedeniyle söz konusu organik madde, olgunlaşmamış safhadadır.

Isısal olgunluğa karşı C_{27} 18α (H)-22, 29, 30-Trisnorneohopan (Ts), C_{27} 17α (H)-22, 29, 30-Trisnorhopan (Tm)'den daha dayanıklıdır. Dolayısıyla Ts/(Ts+Tm) oranı, olgunluk parametresinin bir göstergesidir (Seifert ve Moldowan 1978, Hunt 1995). Şekil 3.29, 3.31 ile 3.33'te ve çizelge 3.43'te Ts/(Ts+Tm) değeri, Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan HB-7'nin ve HB-18'in GC-MS m/z 191 kromatogramlarında

13 numaralı bileşen (Ts) olmadığı için hesaplanamamış, HB-12'de 0,11 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin düşük olması, söz konusu organik maddenin olgunlaşmamış safhada olduğunu göstermektedir.

Kvenvolden ve Simonet (1990)'a göre moretanlar, 17α (H) hopanlarına göre daha az duraylıdır. Yani ısısal olgunlukla 17β (H), 21α (H) moretanı / 17α (H), 21β (H) hopan oranı azalmaktadır. Grantham (1986)'ya göre moretanın, dereceli olarak hopana dönüştüğü değerlendirilmektedir. Moretan, C_{30} hopana dönüşmesi ile termal olgunluk artmakta, yani moretan azalırken olgunluk artmaktadır. Moretan / hopan oranı olgunluk parametresinde, bu yüzden kullanılmaktadır (Seifert ve Moldowan 1980, Cornford vd. 1983, Curiale 1986, Grantham 1986, Bazhenova ve Arefiev 1990). C_{30} Moretan / C_{30} Hopan oranı, ısısal olgunluğun artmasıyla 0,8'den 0,15-0,05'lere kadar düşebilir (Seifert ve Moldowan 1986). Şekil 3.29, 3.31 ile 3.33'teki GC-MS m/z 191 kromatogramlarında ve çizelge 3.43'te Moretan / Hopan Oranı (C_{30}) değeri, Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnlardan alınan HB-7'de 0,95, HB-18'de 0,81 ve HB-12'de 5,52 olarak hesaplanmış olup söz konusu oranların >0,8 olması nedeniyle olgunlaşmamış kaynak kayaya işaret etmektedir.

C_{32} 22S / (S+R) homohopan izomerizasyonu olgunluk parametresidir. Oran 0'dan 0,62'ye artar. C_{32} 22S/(S+R) <0,5 ise olgunlaşmamış, C_{32} 22S/(S+R) > 0,54 ise olgunlaşmıştır (Zumberger 1987). Şekil 3.29, 3.31 ile 3.33'te GC-MS m/z 191 kromatogramlarında, C_{32} 22S homohopanı gösteren 29 no.lu pik yer almadığından değerlendirmeye alınamamıştır.

Çizelge 3.43'te sıcaklık etkisi ile olgunlaşma derecelerine göre biyomarkerlerdeki dönüşüm oranlarında; 20S/(20S+20R) steran, ββ/(ββ+αα) steran, 22S/(22S+22R) homohopan, Ts/(Ts+Tm) oranı ve C_{23} trisiklik terpan/(C_{23} trisiklik terpan+C_{30} hopan) değerlerinin oldukça düşük çıkması ve Moretan/Hopan oranının ise yüksek çıkması nedenleriyle Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki baskın marn litolojisindeki bitümlü kayaçların, genel olarak olgunlaşmamış kaynak kaya olduğu tespit edilmiştir.

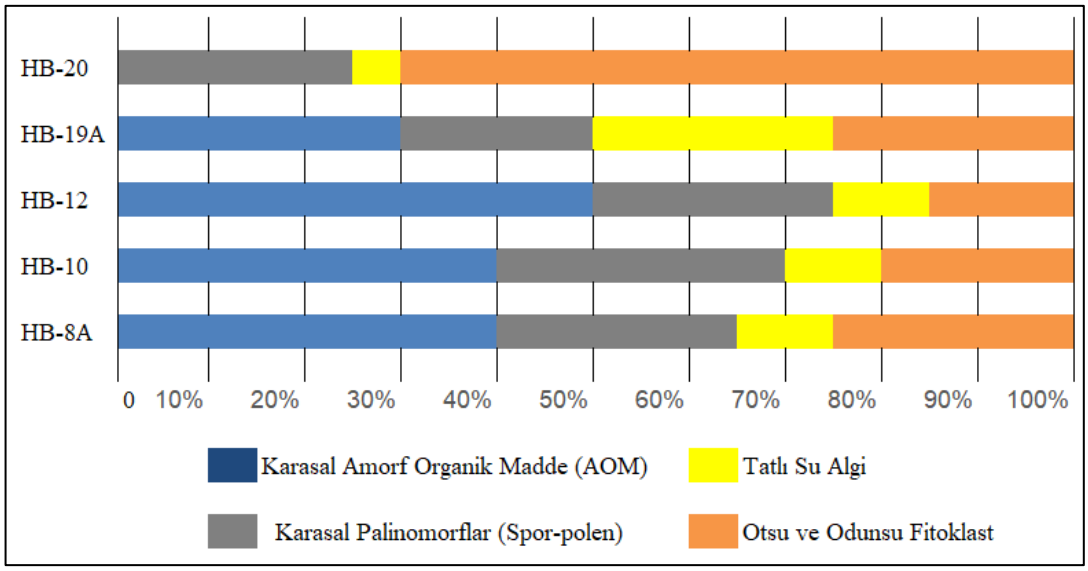
Çökelme ortamlarındaki litofasiyes ve organik fasiyes gibi faktörler, biyomarker olgunluk parametrelerini etkilediğinden, yukarıda bahsi geçen olgunluk parametreleri yalnız başına kullanılmamalı, diğer olgunluk parametreleri ile birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

3.2.6 Organik fasiyes incelemeleri

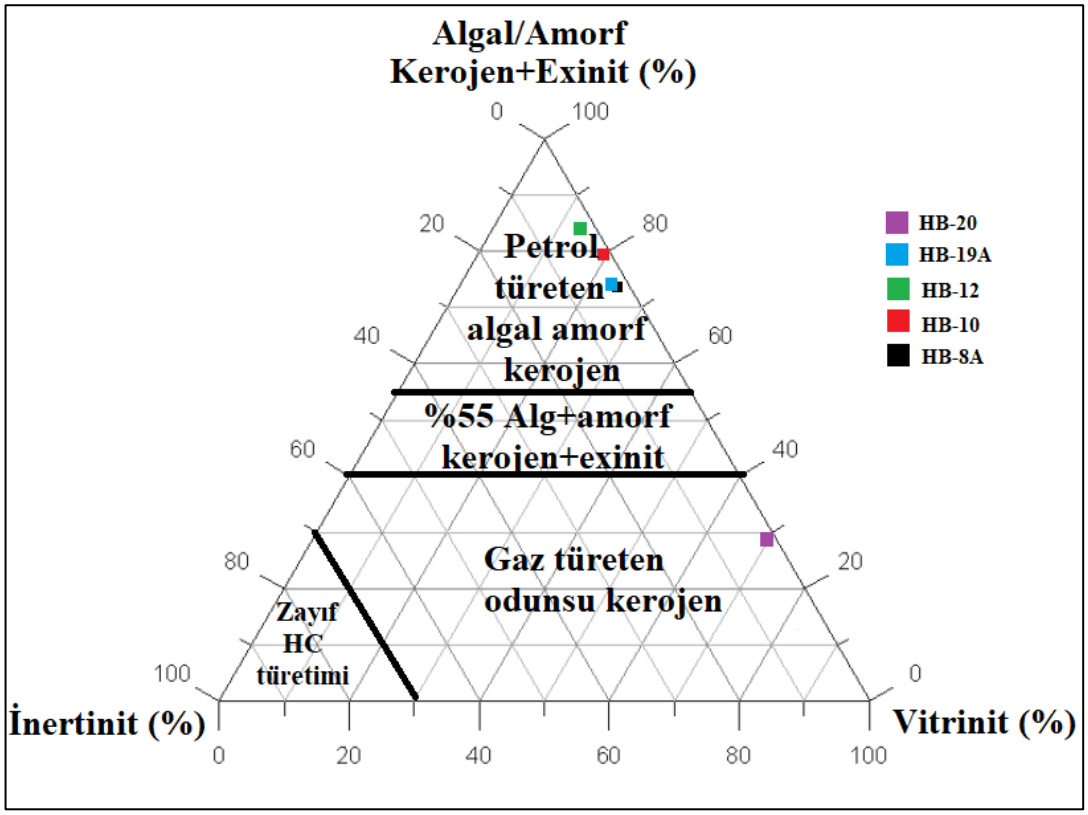
İncelenen bitümlü kayaçların organik madde içeriğini belirlemek amacıyla 5 adet örnek (HB-8A, HB-10, HB-12, HB-19A, HB-20) üzerinde organik fasiyes analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizde, karasal amorf organik madde (AOM), karasal palinomorf (spor ve polen), tatlı su algi ve otsu ve odunsu fitoklast organik maddelerinin dağılımları belirlenmiştir (Şekil 3.36 ve 3.37, Çizelge 3.44). Organik madde tipine bağlı olarak yapılan organik palinofasiyes analizinde (Şekil 3.36);

- Karasal organik madde (AOM), HB-20 numunesinde hiç gözlenmemiş olup diğerlerinde ise birbirine yakın olarak (%40) gözlemlenmiştir. Palinomorf gruplarından karasal olan bisakkat polenler ve çiçekli bitki polenleri (angiosperm), topluluğun genelini yansıtmaktadır.
- Otsu ve odunsu fitoklast en fazla HB-20 (%70) numunesinde gözlenmiştir.
- Tüm numunelerde görülmekle beraber, HB-19A numunesinde en fazla tatlı su algi (%25) gözlenmiştir. Botryococcus braunii, tatlı su algi tespit edilmiştir.
- Genel olarak HB-20 numunesi hariç, diğerleri farklı oranlarda aynı içeriğe sahiptirler.
- Yarı-kantitatif analizde genel olarak denizel palinomorf bulgusunun olmayışı, karasal organik madde ve karasal palinomorflarla birlikte tatlı su alglerinin varlığı, tatlı sulu göl ortamını yansıtmaktadır.

Bu örnekler maseral grup bileşimi ve HC türüm potansiyeli üçgen diyagramında değerlendirildiğinde de, örneklerin %80'i petrol türeten algal ve amorf kerojen alanına düştüğü, sadece HB-20 no.lu numunenin ise gaz türeten odunsu vitrinit bölümüne düştüğü görülmektedir (Şekil 3.37).



Şekil 3.36 Bölgedeki bitümlü kayaçlara ait 5 adet örnek üzerinde gerçekleştirilen organik fasiyes analizi



Şekil 3.37 Bölgedeki bitümlü marn örneklerinin maseral grup bileşiminin ve hidrokarbon türüm potansiyelinin üçgen diyagramına göre konumları

Jones (1987), Rock Eval piroliz analizleri ile HI, OI, TOC değerlerini ve H/C, O/C atomik oranlarını kullanarak baskın organik madde türlerine göre A, AB, B, BC, C, CD ve D olmak üzere yedi ayrı organik fasiyes sınıflandırmasını ortaya koymuştur (Şekil 1.3).

Bölgeye ait örneklerin Hidrojen İndeks (HI) değerleri 16 – 769 mg HC/g TOC arasında (ortalama 626,83 mg HC/g TOC), Oksijen İndeks (OI) değerleri 24 - 231 mg HC/g TOC arasında (ortalama 48,91 mg HC/g TOC), wt % TOC değerleri de 0,62 – 29,87 arasında (ortalama % wt 8,90) değişmektedir (Çizelge 3.37). Çizelge 3.37'de HI değerlerine bakıldığında 6 numune hariç, diğerleri 650 mg HC/g TOC değerinden yüksektir. Dolayısıyla, 626,83 mg HC/g TOC ortalama değer baz alınmamış olup ağırlıklı ortalamanın 650 mg HC/g TOC üzerinde olduğu değerlendirilmiştir.

Jones ve Demaison (1982) ve Jones (1984, 1987)'nin oluşturduğu organik fasiyeslerin genelleştirilmiş mikroskobik ve jeokimyasal karakteristiklerinin özeti tablosundan, bu tez kapsamında araştırılmadığı için Ro değerleri çıkarılarak çizelge 3.45'teki çizelge hazırlanmıştır.

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki yaklaşık 37,5 metrelik bitümlü marn zonunda, tabanda HB-1 ve en üst seviyede HB-21 olmak üzere toplam 23 adet numune üzerinde yapılan organik jeokimyasal ve organik petrografik fasiyes analizlerinde, tabandan üst seviyeye doğru: HB-1 seviyesinde Tip II kerojen olup BC fasiyes bölgesinde, HB-2 seviyesinde Tip II kerojen olup B fasiyes bölgesinde, HB-4 ve 5 seviyelerinde Tip I kerojen olup AB fasiyes bölgesinde, HB-6 seviyesinde Tip I kerojen olup B fasiyes bölgesinde, HB-7-10 seviyelerinde Tip I kerojen olup AB fasiyes bölgesinde, HB-11 seviyesinde Tip II kerojen olup BC fasiyes bölgesinde, HB-12 seviyesinde Tip I kerojen olup AB fasiyes bölgesinde, HB-13 seviyesinde Tip II-III kerojen olup BC fasiyes bölgesinde, HB-14-19B seviyelerinde Tip I kerojen olup AB fasiyes bölgesinde, HB-20 seviyesinde Tip IV kerojen olup D fasiyes bölgesinde, HB-21 seviyesinde Tip I kerojen olup AB fasiyes bölgesinde çökelim gerçekleştiği tespit edilmiştir (Çizelge 3.12, 3.44 ve 3.45).

Analizi yapılan örneklerin organik petrografik fasiyes değerlendirmesinde, örneklerin %80 amorf+algal ve %20 odunsu vitrinit organik maddeden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 3.36 ve 3.37, Çizelge 3.44). Tüm bu veriler dikkate alındığında Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü kayaçların organik fasiyesinin, genel olarak AB ortamı olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 3.45 ve 3.46). İncelenen örneklerde çizelge 3,45'te AB organik fasiyes bölgesinde olduğu ve ayrıca, B fasiyes bölgesindeki egemen organik maddenin, amorf yaygın karasal madde olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 3.44 Bölgedeki bitümlü marn örneklerinin organik petrografik ve piroliz verileri

Örnek No	**Organik Petrografik-Palinolojik İnceleme**		**Piroliz Verileri**			
	Karasal amorf organik madde (AOM) + Karasal palinomorf (Spor ve polen) + Tatlı su algi **%**	Otsu ve odunsu fitoklast **%**	**HI, mg HC/gTOC**	**OI, mg CO_2/ gTOC**	**TOC (wt %)**	**Organik Fasiyes**
HB-1			395,00	63,00	2,08	BC
HB-2			454,00	73,00	2,13	B
HB-4			687,00	34,00	5,89	AB
HB-5			739,00	24,00	2,75	AB
HB-6			608,00	33,00	4,81	B
HB-7			734,00	27,00	3,43	AB
HB-8A	75	25	760,00	31,00	19,92	AB
HB-8B			761,00	34,00	8,00	AB
HB-8C			736,00	27,00	9,71	AB
HB-8D			749,00	32,00	6,80	AB
HB-10	80	20	677,00	36,00	11,53	AB
HB-11			390,00	60,00	1,84	BC
HB-12	85	15	739,00	36,00	27,56	AB
HB-13			290,00	96,00	1,06	BC
HB-14			761,00	32,00	11,35	AB
HB-15			701,00	39,00	6,67	AB
HB-16			699,00	38,00	8,21	AB
HB-17			704,00	34,00	5,65	AB
HB-18			769,00	34,00	29,87	AB
HB-19A	75	25	721,00	33,00	18,13	AB
HB-19B			665,00	35,00	10,46	AB
HB-20	30	70	16,00	231,00	0,62	D
HB-21			662,00	43,00	6,16	AB
			Ortalama 626,83	**Ortalama 48,91**	**Ortalama 8,90**	**AB**

Çizelge 3.45 Bölgedeki organik fasiyes dağılımı (Jones ve Demaison 1982, Jones 1984, 1987'den değiştirilerek)

ORGANİK FASİYES	PİROLİZ VERİLERİ			EGEMEN ORGANİK MADDE	KEROJEN TİPİ	SEDİMANTER YAPI
	HI, mg HC/ g kaya	OI, mg CO_2/ g kaya	TOC, wt %			
A	> 850	10 - 30	5(3) - 20+	Algal; amorf	Tip I	Laminalı
AB	650 - 850	20 - 50	3-10+	Amorf; çok az karasal	Tip I / Tip II	
B	400 - 650	30 - 80		Amorf, yaygın karasal	Tip II / Tip I	İyi tabakalı - laminalı
BC	250 - 400	40 - 80	3(1) - 3+	Karışık; bazen okside	Tip II / Tip III	Zayıf tabakalı
C	125 - 250	50 - 150	≤ 3	Karasal; bazen okside	Tip III / Tip II	Çok zayıf tabakalı - biyotürbasyonlu
CD	50 - 125	40 - 150+	< 0.5	Okside; taşınmış	Tip III / Tip IV	Masif ; biyotürbasyonlu
D	< 50	20 - 200+		Yüksek okside; taşınmış	Tip IV	

Çizelge 3.46 Bölgedeki organik fasiyesler ve ortamsal faktörler arasındaki ilişki (Jones ve Demaison 1982, Jones 1984, 1987'den değiştirilerek)

ORGANİK FASİYES	PROKSİMAL-DİSTAL EĞİLİM	OKSİJEN REJİMİ	SEDİMENT BİRİKİM ORANI	ÜRÜN
A	Distal	Öksinik / Anoksik	Düşük	Petrol
AB		Anoksik - Disoksik	Değişken	Petrol + Gaz
B				
BC	Proksimal		Yüksek	Gaz + Petrol
C		Oksik		Gaz
CD			Orta	Biraz Gaz
D		Çok Oksik	Düşük	Çok Nadir Gaz ya da Hiç Yok

Çizelge 3.45'de AB organik fasiyesinde laminalı ve zaman zaman tabakalı yapıya sahip kayaçlarda, organik maddenin HI değerinin 650-850 mg HC/g TOC, OI değerinin 20-50 mg CO_2/g TOC, TOC'nin %3-10+ arasında değiştiği görülmektedir. AB organik fasiyesi, şeyl ve karbonat kökenli denizel ve gölsel ortamlarda, indirgen redoks ve anoksik-disoksik koşullarda görülmektedir. AB organik fasiyesin çökelim alanının ortamsal büyüklüğü, A organik fasiyes dağılımından fazladır. AB organik fasiyesinin çökelimi, distal eğilim şartlarında ve değişken sediment birikim oranlarında gerçekleşir.

Güney Atlantik kenarları boyunca gelişen göl sistemleri ve Batı Sibirya'daki Jurasik kaynak kayaları, AB organik fasiyesine örnek verilebilir (Jones 1987).

Çizelge 3.45'de Bozcahüyük bitümlü marnların çökelim ortamını yansıtan AB organik fasiyesi, A ile B organik fasiyesleri arasındaki geçiş ortamını yansıtır. Bu fasiyesteki kaynak kaya ise baskın olarak amorf organik madde içermektedir (Jones (1987). HB-20 örneği hariç diğer tüm seviyelerde baskın olarak karasal amorf organik madde girdisi görülmektedir. Ebukanson ve Kinghorn (1985)'e göre vitrinit ve inertinit gibi kaba partiküller kıyıya yakın çökelirken, spor, polen ve mumsu organik maddeler gibi ince partiküller, daha derin sulu ortamlarda çökelmektedir. Bu kapsamda incelenen örneklerde, spor ve polenden oluşan karasal organik madde içeriğinin, toplam organik maddenin %25'ini oluşturduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak HI, OI, T_{max}, TOC değerlerinin yanı sıra, bu fasiyeste baskın Tip I, az oranda Tip II kerojenin görüldüğü ve dolayısıyla olgunlaşma safhalarına göre çoğunlukla petrol ve az oranda gaz oluşumu gözlenebilir. Ancak bölgedeki kaynak kaya, olgunlaşmamış safhada olduğundan, bitümlü kayaçların şu anki çökelim koşullarına göre petrol ve gaz türümünü gerçekleştiremeyeceği değerlendirilmektedir.

Şengüler (1999), Seyitömer Havzası'nda turbalaşma ile başlayan kömürleşme prosesleri esnasında bol miktarda CO_2 açığa çıktığını ve bataklık yüzeyinde yoğunlaştığını, genellikle Botryococcus olan alglerin ise bu CO_2'i fotosentezde kullanarak çoğaldığını, daha sonra kırıntılı malzeme ile üzeri örtülerek anaerobik ortamda oksidasyona uğramadan organik maddenin korunduğunu ve TOC değerleri yüksek olan Tip II kerojene dönüştüğünü, mevsimsel varv izlerine alt linyit üzerindeki ekonomik bitümlü marn zonunda rastlandığını, kış aylarında yağışlı mevsimler ile kilin taşındığını, yaz aylarında ise algler ve karadaki yüksek bitkilerden rüzgarlar ile spor ve polenlerin çökeldiğini, bitümlü marnın göl ortamında çökeldiğini, olgunlaşmamış safhada ve diyajenez aşamasında olduğunu belirtmiştir.

Şengüler (1999), Seyitömer Havzası'ndaki bitümlü marnlarda, bol miktarda gastropoda, lamellibranş, ostrakod fosilleri, kömürleşmiş yaprak ve dal kalıntıları gibi fauna bulunması nedeniyle bölgedeki marnların sığ ve durgun göl ortamında çökeldiğini

yorumlamıştır. Aragonit oluşumunun ve zengin diyatome içeriğinin sığ bir göl ortamını yansıttığını, diyatome çökeliminin yaygın olması ve alglerin bulunması nedeniyle gölün derinliğinin çok fazla olmadığını belirtmiştir. Şengüler (2007), Seyitömer bitümlü marnlarının, bataklık ortamları ile bağlantılı göl ve lagün ortamlarında çökeldiğini ileri sürmüştür.

Karbonatça zengin, silisli bitümlü şeyller; büyük göller, küçük göller, bataklıklar ve lagünlerle birlikte kömür oluşturan bataklıklarda ve kıtasal şelfler üzerindeki sığ denizlerde çökelim gerçekleştirmektedir (Sarı 2008).

Dikmen (2005), Seyitömer Havzası Arslanlı köyü civarındaki bitümlü marnların çökelim ortamına ilişkin olarak, başlangıçta bitkisel toplulukların zenginleşmesi için elverişli olan nemli iklimsel koşullarda, dengeli dolan, tabakalı bir tatlı su gölünü temsil eden çökelme ortamı olduğu, daha sonra daha az yağışlı-kurak bir iklime bağlı olarak gelişen su eksikliği ve buna bağlı olarak allokton malzeme geliminin azaldığı ve kimyasal çökelmenin arttığı bir acı su gölüne dönüştüğünü ifade etmiştir.

Bu verilerin yanı sıra şekil 1.3, 3.36 ve 3.37'de ile çizelge 3.44-3.46'da yer alan veriler de incelenerek, bölgedeki bitümlü marnların AB organik fasiyes bölgesinde çökeldiği değerlendirilmiştir. Bu fasiyesin de kara-deniz ortamı geçiş zonunda yer alması nedeniyle çalışma sahasına ilişkin olarak, haliç-koy-gelgit düzlüğü-lagün denizel etkilerinin de görüldüğü göl-bataklık ortamını yansıtan alan şekil 3.38'de kırmızı çerçeve içerisinde gösterilmiştir (GCC 2019).



Şekil 3.38 Bölgedeki bitümlü marnların kara-deniz geçiş zonunun gösterildiği klastik çökelim ortamları (GCC 2019)

4. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu tezde, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal değerlendirmesi yapılarak hidrokarbon potansiyelinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, Bozcahüyük köyünün kuzeybatısında yer alan linyit açık ocak madenindeki, stratigrafik kesit ölçümünün de yapıldığı Höyük Panosu lokasyonunda, Orta-Geç Miyosen yaşlı, organik maddece zengin, baskın olarak marn litolojisindeki marn-kiltaşı ardalanmasından oluşan bitümlü kayaçların organik jeokimyasal verilerinin değerlendirilmesi ile; organik madde miktarı, tipi ve olgunlaşmaları, kaynak kaya litolojileri, çökelim ortamları ve kaynak kayanın petrol içeriği tespit edilerek, çalışma alanının hidrokarbon potansiyelinin belirlenmesi ve bu potansiyelin milli enerji hassasiyeti açısından ülkemiz enerji arzına sağlayacağı katkıları hedeflenmiştir.

Literatürde her ne kadar bitümlü şeyl, bitümlü şist olarak anılsa da bu tez kapsamında Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki baskın litoloji marn ve marn-kiltaşı ardalanmasından oluşan bitümlü kayaçlar, bitümlü marn olarak anılmıştır.

Bozcahüyük mevkisinin kuzeybatısında Höyük Panosundaki şevden ölçülü stratigrafik kesit alınmıştır. 37,5 metre kalınlığındaki bitümlü marn zonu çalışılmış ve bölgenin çökelim ortamının ve hidrokarbon potansiyelinin belirlenmesi amacıyla organik jeokimyasal değerlendirmede bulunmak için alınan numunelerin 23 adedinde Rock-Eval Piroliz analizi, 3 adedinde Özütleme, GC ve GC-MS analizi, 5 adedinde organik fasiyes incelemesi ve 6 adedinde ise MFA analizleri yapılmıştır.

Toplam organik karbon miktarı (TOC):

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki baskın olarak marn litolojisindeki bitümlü kayaçlara ait incelenen 23 adet örneğin TOC (% wt) değerleri, %0,62-29,87 arasında değişmekte (ortalama %8,90) olup bu değerler birimin zengin (Tissot ve Welte 1984), yeterli (Jarvie 1991), mükemmel (Peters ve Cassa 1994) kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. TOC'nin (%) derinliğe bağlı değerleri çok

değişken olup doğrusal korelasyon görülememiştir. Bunun sebebinin, mevsimsel şartlara bağlı olarak yağışlı dönemlerde depolanma ortamına taşınan organik madde miktarının, sedimantasyon hızının ve organik madde korunumu ilişkisinin değişkenliğinin etkili olduğu değerlendirilmektedir.

Kerojen tipi:

Bölgede incelenen örneklerin; HI-OI (Van Krevelen 1993), HI-T_{max} (Hunt 1995, Mukhopadhyay vd. 1995) ile S_2-TOC (Langford ve Blanc-Valleron 1990) diyagramlarındaki verilerin dağılımından ve Peters ve Cassa (1994)'e göre HI parametresinin ortalama 627 (mg HC/g TOC) ile genel olarak S_2/S_3 (ortalama 18,12) >15 olması ve Chaula vd. (1987)'ye göre Pr/nC_{17}-Ph/nC_{18} diyagramında algal kerojeni yansıtması nedenleriyle bölgedeki bitümlü kayaçların baskın olarak Tip I kerojen nadiren Tip II kerojen olduğu tespit edilmiştir.

Organik maddenin ısısal olgunluğu:

Analizi yapılan örneklerin; T_{max} (°C) değerleri 414-441 °C arasında (ortalama 432 °C) değiştiği göz önüne alındığında, Espitalié vd. (1984)'e göre petrol penceresinde, Peters ve Cassa (1994)'e göre olgunlaşmamış ve Espitalié vd. (1985)'e olgunlaşmamış-erken olgun safhada olduğu belirlenmiştir. Peters (1986)'ya göre PI-T_{max} diyagramında PI değerlerinin 0,1'den düşük ve T_{max}'in 432 °C'den düşük olması ve HI-T_{max} diyagramında (Hunt 1995, Mukhopadhyay vd. 1995) T_{max}'in 435 °C'den düşük olması nedenleriyle olgunlaşmamış safhada olduğu gözlenmiştir. Peters (1986) ve Clementz vd. (1979)'a göre S_2/S_3 oranının (ortalama 18,12) >8,0 'katajenezin olgun olmayan ve erken olgun evresi, petrol'e karşılık geldiği ve (S_1/TOC)*100 Bitümen İndeksi diyagramındaki değerlerine (ortalama 21) göre olgunlaşmamış-düşük olgunlukta olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, incelenen örneklerin GC kromatogramında CPI değerlerinin 1'den yüksek olması nedeniyle tek sayılı karbon egemenliğinde olması da örneklerin ısısal olarak olgunlaşmamış olduğuna işaret etmektedir (Bray ve Evans 1961 ve Koons vd. 1965). Bölgeye ait örnekler, Pr/Ph–CPI diyagramında (Akinlua vd. 2007) değerlendirildiğinde, HB-7 ve HB-12 bitümlü marn örneklerinin olgunlaşmamış fazda olduğu görülmüştür.

Bölgede incelenen örneklerin sıcaklık etkisi ile olgunlaşma derecelerine göre biyomarkerlerdeki dönüşüm oranlarında; GC-MS m/z 217 kromatogramlarındaki 20S/(20S+20R) steran ve ββ/(ββ+αα) steran oranları, GC-MS m/z 191 kromatogramlarındaki 22S/(22S+22R) homohopan oranı, Ts/(Ts+Tm) oranı, Ts/Tm oranı ve C_{23} trisiklik terpan/(C_{23} trisiklik terpan+C_{30} hopan) oranı değerlerinin oldukça düşük çıkması ve Moretan/Hopan oranının ise yüksek çıkması nedeniyle bölgedeki bitümlü kayaçların olgunlaşmamış kaynak kaya olduğu tespit edilmiştir.

Hidrokarbon türetme potansiyeli:

Analizi yapılan örneklerin Peters ve Cassa (1994)'e göre S_1 (ortalama 2,02 mg HC/g kaya) değeri >1,0 olduğundan iyi-mükemmel arasında petrol potansiyeline, Peters ve Cassa (1994)'e göre S_2 (ortalama 63,51 mg HC/g kaya) değeri >20,0 olduğundan mükemmel petrol potansiyeline, Ghori (2000) S_2-TOC diyagramına göre baskın olarak mükemmel kaynak kaya potansiyeline, Hidrokarbon Tip İndeksinin (Clementz vd. 1979 ve Peters 1986) S_2/S_3 (ortalama 18,12) oranı >5,0 olduğundan kaynak kayanın petrol türetme potansiyeline, HI–TOC (Jackson vd. 1985) diyagramına göre organik madde tipinin iyi-mükemmel petrol kökenine, Tissot ve Welte (1978)'e göre Jenetik potansiyel PY: (S_1+S_2) (ppm) (ortalama 65.535 ppm) değeri >6.000ppm olduğundan iyi kaynak kaya potansiyeline ve PY–TOC (Ghori 2002) diyagramında ise mükemmel kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu ortaya konmuştur.

Ayrıca, Smith (1994) ve Hunt (1996)'ya göre bitümen indeksi (S_1/TOC: ortalama 0,21) >0,1 olduğundan kaynak kayanın atım başlangıcında ve petrol atımının çok fazla olduğu, S_1-TOC (Hunt 1995) diyagramına göre incelenen örneklerin türettiği hidrokarbonların yerli olduğu, herhangi bir mekanik veya antropojenik yolla organik kirlenmeye maruz kalmadığı ve yine tüm örneklerde $S_2 > S_1$ olması nedeniyle kaynak kayada herhangi bir kirlenme söz konusu olmadığı tespit edilmiştir.

Örneklerin Hunt (1995)'e göre %RC değerleri ortalaması %3,26 olup buna göre incelenen örneklerin kalıntı karbon çizgisinde (TOC=RC) bulunmadığı ve dolayısıyla hala türüm potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir. %PC değerlerinin ortalaması ise %5,64 olup PC-TOC diyagramına göre incelenen örneklerin piroliz edilebilen karbon

çizgisine yakın bulunduğu (TOC=PC), hala türüm potansiyelinde olduğu tespit edilmiştir.

Özütleme analizi:

Çalışma alanında yapılan özütleme analizleri ile HB-7 bitümlü marn numunesinden toplam özüt miktarı 0,0171 gram / 459 ppm, HB-12 bitümlü marn numunesinden toplam özüt miktarı 0,1769 gram / 6.015 ppm ve HB-18 bitümlü marn numunesinden toplam özüt miktarı 0,0633 gram / 2.443 ppm elde edilmiştir. MFA petrol veriminde ise HB-12 numunesinde petrol içeriği %14,66 ve HB-18 numunesinde %21,28 iken özütleme analizinde HB-12'deki özüt miktarı, HB-18'e göre daha fazladır. Dolayısıyla özütleme analizi verileri ile MFA verim değerlerinin doğru orantılı olmadığı görülmüştür.

Çökelme Ortamı:

Gaz kromatogram (GC)

Analizi yapılan örneklerin gaz kromatogramlarında yüksek moleküler ağırlıklı tek karbon numaralı C_{23}, C_{25}, C_{27} ve C_{29} n-alkanların piklerinin yüksek olduğu ve nC_{23}-nC_{30} dizisine doğru çarpık bir n-alkan dağılımı görüldüğünden karasal yüksek bitki kaynağına ve denizel olmayan alg içeren göl ortamına işaret etmektedir (Tissot ve Welte 1984, Waples 1985, Peters ve Moldowan 1993). Bölgede incelenen örneklerde, gaz kromatogramlardaki TAR değerlerinin 1'den büyük olması, karasal yüksek bitki girdisini vurgulamaktadır (Rieley vd. 1991, Bourbonniere ve Meyers 1996, Jaffe vd. 2001). İncelenen örneklerde $\sum(nC_{21}\text{-}nC_{31}) / \sum(nC_{15}\text{-}nC_{20})$ oranının 1'den büyük olması nedeniyle mumsuluk derecesinin arttığı ve $n\text{-}C_{17}/n\text{-}C_{31}$ oranının 1'den küçük olması nedeniyle çökelim ortamına karasal organik madde girdisinin olduğu görülmüştür (Koralay 2018). Ayrıca, örneklerde yapılan organik fasiyes incelemesinde, yeşil alg türü olan Botryococcus branuii tatlı su algi görülmesi, yine tatlı sulu göl ortamını ortaya koymaktadır. Dolayısıyla Bozcahüyük bölgesindeki bitümlü marnların çökelim ortamı, mevsimsel olarak yağışlar ile birlikte karasal ortamdan taşınan yüksek bitkilerin etkisi altında kalan tatlı sulu gölsel ortamını yansıtmaktadır. Bu verileri, HI-OI, HI-T_{max} ve S_2-TOC diyagramlarında incelenen örneklerin Tip I kerojen olması da desteklemektedir.

Bölgedeki baskın marn litolojisindeki bitümlü kayaç örneklerinin Pr/Ph oranlarının 1'den küçük olması nedeniyle çökelme ortamının redoks koşulunun, indirgen/anoksik olduğu tespit edilmiştir (Didyk vd. 1978, Tissot ve Welte 1984). İncelenen örneklerinin CPI değerleri incelendiğinde, HB-7 örneğinin (1,18) denizel organizmalardan türemiş organik maddeye (Bray ve Evans 1961), HB-12 (5,88) ve HB-18 (3,06) örneklerinin ise yüksek karasal bitkilerden türeyen karasal organik madde girdisine işaret etmektedir (Bray ve Evans 1961 ve Koons vd. 1965). Bölgeye ait örnekler, Pr/Ph–CPI (Akinlua ve Smith 2009) ve Pr/Ph-CPI (Akinlua vd. 2007) diyagramlarında değerlendirildiğinde, HB-7 ve HB-12 bitümlü marn örneklerin indirgen anoksik ortamda yer aldığı görülmüştür. Analiz edilen HB-7 ve HB-12 bitümlü marn örneklerinin, Pr/nC_{17}-Ph/nC_{18} diyagramında (Petersen vd. 2001), denizel organik madde içeren Tip I-II kerojen-algal çökelim ve kuvvetli indirgen ortamında çökeldiği görülmüştür. Ayrıca bitümlü marnların Pr/nC_{17} - Ph/nC_{18} diyagramlarındaki dağılımları incelendiğinde, Sarı vd. (2004)'e göre karbonat kökenli açık deniz ortamında çökeldiği görülmüşken, Chaula vd. (1987)'ye göre algal kerojeni yani Tip I gölsel ortamı yansıttığı belirlenmiştir.

Gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS)

m/z 191 kütle kromatogramında HB-12 ve HB-18 örneklerinde gamesaranın varlığı bölgenin, denizel etki altında tuzlu ve indirgen bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (Peters ve Moldowan 1993).

m/z 191 kütle kromatogramında her üç örnekte de karasal ortamlara işaret eden oleanan görülmemiştir (Peters ve Moldowan 1991 ve Hunt 1995) ancak bu durum karasal organik madde girdisinin olmadığı anlamına gelmemektedir.

m/z 191 kütle kromatogramında C_{29}/C_{30} hopan oranının, Peters ve Moldowan (1993) göre HB-7 örneğinde 1'den büyük olması nedeniyle karbonat kökenli kaynak kayayı, Waples Machihara (1991)'e göre HB-12 ve HB 18 no.lu numunelerinde 1'den küçük olması nedeniyle ise şeyl kökenli kaynak kayayı yansıtmaktadır.

m/z 217 kütle kromatogramında C_{27}, C_{28} ve C_{29} steran dağılımları incelendiğinde:

- HB-7 no.lu numunede %31, %25, %44 hesaplanmış olup $C_{28}<C_{27}<C_{29}$ sıralama söz konusudur. Baskın steran C_{29} olup karasal organik madde girdisini yansıtmaktadır.
- HB-12 no.lu numunede %41, %23, %35 hesaplanmış olup $C_{28}<C_{29}<C_{27}$ sıralama söz konusudur. Baskın steran C_{27} olup denizel fitoplanktonların yoğun olduğu ortamı göstermekte olup alg biyojenik kökenlidir ve ayrıca $C_{29}<C_{27}$ olması sebebiyle karbonat kökenli olduğu tespit edilmiştir.
- HB-18 no.lu numunede %42, %21, %37 hesaplanmış olup $C_{28}<C_{29}<C_{27}$ sıralama söz konusudur. Baskın steran C_{27} olup denizel fitoplanktonların yoğun olduğu ortamı ortaya koymakta olup alg biyojenik kökenlidir ve ayrıca $C_{29}<C_{27}$ olması sebebiyle karbonat kökenlidir.

C_{27}, C_{28} ve C_{29} steran bolluklarını ve çökelme ortamını gösteren üçgen diyagramda (Huang ve Meinschein 1979), bölgede analizi yapılan örneklerin kara-deniz geçiş zonu içerisinde, HB-7 örneğinin göl gibi karasal ortama yakın alana, HB-12 ve HB-18 no.lu örneklerin ise denizel ortama yakın alan düştüğü görülmüştür.

m/z 217 kütle kromatogramında incelenen örneklerde C_{30} steran bolluğu olduğundan, bölgenin denizel etkiye maruz kaldığı belirlenmiştir (Peters ve Moldowan 1993). Ayrıca, Koralay (2009)'a göre C_{30} formetil steran bolluğu, gölsel ortama işaret etmektedir.

m/z 217 kütle kromatogramında diasteran/steran oranının yüksek çıkması nedeniyle çökelim ortamının kil oranı yüksek kırıntılı klastik sedimanlara işaret ettiği, Peters ve Moldowan (1993)'e göre alg ve/veya yüksek bitki biyolojik kökenli şeyl litolojisinde çökeldiği anlaşılmıştır. m/z 191 ve m/z 217 GC-MS kromatogramlarında incelenen örneklerin, steran/hopan oranının ($\geq$1) olması nedeniyle planktonik ve/veya bentik algal içeren denizel organik madde olduğu tespit edilmiştir (Peters ve Moldowan 1993).

m/z 191 kütle kromatogramında C_{23} trisiklik terpanın, pik değeri vermesi nedeniyle denizel ve gölsel kökenli olduğu belirlenmiştir. Tek hücreli organizmaların hücre zarlarının diyajenetik ürünlerini içeren karbonat litolojisindeki kaynak kaya olduğu görülmüştür (Hunt 1995).

m/z 191 kütle kromatogramında incelenen örneklerde "C_{23} Tricyclic Terpan / (C_{23} Tricyclic Terpan+C_{30} Hopan) oranının 1'den küçük çıkması nedeniyle denizel etkinin görülmediği kırıntılı çökelme ortamına işaret ettiği değerlendirilmiştir (Affouri vd. 2013). Karasal organik madde girdisini yansıtan "(C_{19}+C_{20})/C_{23} Tricyclic Terpan" oranı HB-12'de 1,84 (karasal) ve HB-18'de 0,34 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler baz alındığında Bozcahüyük bölgesi bitümlü marn örneklerinin denizel olmayan bir ortamda çökeldiğini göstermektedir (Burwood vd. 1992).

İncelenen örneklerin GC-MS m/z 191 kromatogramlarında moretan değerinin yüksek olmasından dolayı kil içeriğinin fazla olduğu karasal kökenli organik madde yoğunluğu görülebilmektedir (Connan vd. 1986, Mann vd. 1987, Isaksen vd. 2000). GC-MS m/z 217 kromatogramlarında C_{29} ββ steranlarının, C_{29} αα steranlarından HB-7'de ve HB-18'de daha az olması nedeniyle bölgedeki marnların tuzlu ortamda çökeldiği yorumu yapılamamaktadır (Rullkötter ve Marzi 1988).

GC-MS m/z 191 kromatogramlarında Ts/(Ts+Tm) oranı, HB-12'de 0,11 olarak hesaplanmış olup karbonat çökelme ortamını yansıttığı değerlendirilmiştir. HB-12 örneğinde Ts/Tm oranı <1 olduğu için ortam anoksiktir (Peters ve Moldowan 1993).

İncelenen örneklerin C_{31} 22R/C_{30} hopan oranının 0,25'den yüksek olması nedeniyle denizel şeyl, karbonat ve marn kaynak kayayı yansıttığı görülmüştür. Ayrıca, C_{29} Ts/(C_{29}Ts+C_{29} Norhopan) 1'den küçük olması nedeniyle karasal kökenli çökelim ortamına işaret ettiği belirlenmiştir (Koralay 2009).

Organik Fasiyes İncelemeleri

Bölgedeki örneklerin organik fasiyes yarı-kantitatif analizinde, örnekler genel olarak %80 amorf+algal ve %20 odunsu vitrinit organik maddeden oluşmakta, denizel palinomorf bulgusunun olmaması, karasal organik madde ve karasal palinomorflarla birlikte tatlı su alglerinin (Botryococcus braunii) yer alması tatlı sulu göl ortamını yansıtmaktadır. Bu örneklerin maseral grup bileşimi ve hidrokarbon türüm potansiyeli üçgen diyagramında değerlendirildiğinde de örneklerin %80'i petrol türeten algal ve

amorf kerojen alanına düştüğü, sadece HB-20 no.lu numunenin ise gaz türeten odunsu vitrinit bölümüne düştüğü tespit edilmiştir.

Bölgeye ait örneklerin Hidrojen İndeks (HI) değerleri 16 – 769 mg HC/g TOC arasında (ağırlıklı ortalamanın 650 mg HC/g TOC üzerinde), Oksijen İndeks (OI) değerleri 24 - 231 mg HC/g TOC arasında (ortalama 48,91 mg HC/g TOC), wt % TOC değerleri de 0,62 – 29,87 arasında (ortalama % wt 8,90) değişmektedir. Buna bağlı olarak HI, OI, T_{max}, TOC değerlerinin yanı sıra, bu fasiyeste baskın Tip I, nadir Tip II kerojenin görüldüğü ve dolayısıyla olgunlaşma safhalarına göre çoğunlukla petrol ve az oranda gaz oluşumu gözlenebilir. Ancak bölgedeki kaynak kaya, olgunlaşmamış safhada olduğundan petrol ve gaz türümünü gerçekleştiremeyeceği değerlendirilmektedir.

Tüm bu veriler dikkate alındığında, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki bitümlü kayaçların AB organik fasiyes bölgesinde çökeldiği değerlendirilmiş ve çalışma sahasının kara-deniz ortamı geçiş zonuna düşen, haliç-koy-gelgit düzlüğü-lagün-denizel etkilerinin de görüldüğü bataklık-göl çökelim ortamı olduğu belirlenmiştir.

Modified Fischer Assay (MFA) analizi:

Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'nda Modified Fischer Assay (MFA) yöntemi ile analizi yapılan 6 adet bitümlü marn örneğinin petrol içeriği %3,22 - %21,57 arasında (ortalama %12,6) olup elde edilebilecek sentetik petrolün ekonomik olarak değerlendirilmesinde bu değerler; Hou (1984)'e göre orta-çok yüksek ekonomik arasında baskın olarak çok yüksek ekonomik, Snape (1995)'e göre orta-oldukça ekonomik arasında baskın olarak oldukça ekonomik ve Committee Office of Mineral Resources in China (1987), Liu vd. (2006) ve Tao vd. (2010)'a göre iyi-çok iyi ekonomik arasında baskın olarak çok iyi ekonomik potansiyele sahip olduğu tespit edilmiştir.

Bölgede analizi yapılan örneklerin MFA verimi (petrol içeriği) (L/ton) - TOC (%) ilişkisi değerlendirildiğinde; organik madde içeriği bakımından mükemmel kaynak kayadan çok iyi ekonomik potansiyelde petrol içeriği elde edilebileceği belirlenmiştir. Ayrıca, MFA (L/ton)-TOC (%) regresyon analizinde (0,72) çok kuvvetli pozitif

korelasyonu olduğu görülmüştür. Genel olarak TOC arttıkça MFA verimi de artmaktadır.

MFA verimi (L/ton) - S_1 (mg HC/ g kayaç) ilişkisi değerlendirildiğinde; mükemmel petrol potansiyeline sahip kaynak kayadan çok iyi ekonomik seviyede petrol içeriği elde edilebileceği tespit edilmiştir. MFA verimi arttıkça, genel olarak organik madde içerisinde bitümün (S_1) çok düşük (%5-%10) miktarda olması sebebiyle bu değerin azaldığı görülmüştür.
MFA verimi (L/ton) - S_2 (mg HC/ g kayaç) ilişkisi değerlendirildiğinde; mükemmel petrol potansiyeline sahip kaynak kayadan çok iyi ekonomik seviyede petrol içeriği elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, MFA- S_2 regresyon analizinde (0,77) çok kuvvetli pozitif korelasyonu olduğu görülmüştür. Genel olarak S_2 arttıkça MFA verimi de artmaktadır.

MFA verimi (L/ton) - HI (mg HC/ g TOC) ilişkisi değerlendirildiğinde; petrol türetecek potansiyele sahip Tip I kerojenden çok iyi ekonomik seviyede petrol içeriği elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, MFA- HI regresyon analizinde (0,54) kuvvetli pozitif korelasyonu olduğu görülmüştür. Genel olarak HI arttıkça MFA verimi de artmaktadır.

Seyitömer Havzası'nda geçmiş yıllarda bazı araştırmacılar tarafından bitümlü kayaçların; petrol içeriği %2-%5,9 arasında bulunmuş, kalınlığının ve yanal devamlılığının yeterli olmaması nedeniyle sentetik petrol eldesi için uygun olmadığı belirtilmiş, akışkan yataklı sistemlerde katı yakıt olarak linyit ile birlikte yakılması önerilmiştir. Buna rağmen bu tez kapsamında, çalışma sahasında MFA verimi-petrol içeriği ortalama %12,6 (w/w) (%3,22-%21,57) yani ortalama 133 L/ton (30 L/ton -230 L/ton) değerleri bulunmuş olup çok iyi ekonomik sentetik petrol eldesi potansiyeli olduğu tespit edilmiştir. ÖSK'sı yapılan Höyük Panosu civarının sentetik petrol eldesi potansiyeli açısından, Seyitömer Havzası'ndaki en yüksek potansiyele sahip sahalardan bir tanesi olduğu değerlendirilmektedir. Çalışma sahasındaki tüm verilerin, Hufnagel (1989)'a göre bitümlü kayaçların ekonomik ve teknolojik kullanımında kabul edilen uluslararası minimum petrol içeriği sınırının %4 ve ısıl değerin ise 750 kcal/kg olması

gerektiği kriterlerinin de üzerinde şartlar sağlamasından dolayı, bölgedeki bu şartı sağlayan zonlardan sentetik petrol eldesi yapılması açısından daha uygun olacağı değerlendirilmiştir.

Bitümlü kayaçlarda, Fischer Assay petrol içeriği değerleri, density (yoğunluk) logu ile ters, sonic logu ile doğru orantılıdır yani düşük density ve yüksek sonik loglarında yüksek petrol içeriği görüleceği şeklinde yorumlama yapılabilir (CPH 2019). Ülkemizde bitümlü kayaçların potansiyelinin belirlemek amacıyla açılacak kuyularda, density-sonic loglarının alınarak yorumlanması ve Rock-Eval piroliz analizleri sonucunda elde edilen yüksek TOC, S_2 ve HI değerleri ile ekonomik bitümlü kayaçların seviyelerinin belirlenip Modified Fischer Assay analizleri ile teyidinin yapılması gerektiği araştırma safhasında çok önem arz etmektedir.

Seyitömer linyitlerinin üretimi için linyiti üzerleyen baskın marn litolojili bitümlü kayaçlar dekapaj malzemesi olarak madencilik faaliyetleri ile alınıp atık malzeme ve dolgu malzemesi olarak yığılmaktadır. Linyitin üretilebilmesi için alınması gereken bitümlü kayaçların, sentetik petrol üretimi için retortlama tesisinde ekonomiye kazandırılmasında ek madencilik maliyeti olmayacağından, bölgeyi avantajlı hale getirmektedir.

Ayrıca, Seyitömer Havzası'nda 110 milyon ton bitümlü kayaç rezervi, havza genelindeki tüm çalışmalara göre MFA verimi-petrol içeriği ortalama 75 L/ton, üretilebilir ekonomik seviye faktörünün ortalama %40 (35 metrelik bitümlü kayaç zonunda ekonomik olabilecek kalınlık 15 metre alınmıştır) olduğu değerlendirildiğinde; bölgede yaklaşık 20 milyon varil sentetik petrol potansiyeli olabileceği hesaplanmıştır. Bu potansiyelin de, ülkemizde 1.400 kuyudan yıllık üretilen ham petrole eşdeğer olduğu görülmektedir.

Sarı (2008), bitümlü kayaçların ekonomik olarak açık ocak yöntemiyle işletilebilmesi için damar kalınlığının >5 m, TOC değerinin > %4, petrol içeriğinin > %4, ısıl değerin >750 kcal/kg ve dekapaj oranının <2,5 olması gerektiğini ileri sürmüştür. Bu kapsamda değerlendirildiğinde, Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası bitümlü kayaçlarının,

kalınlık seviyelerinin uygun, yüksek hidrokarbon potansiyelinin ve petrol içeriği (ortalama %12,6) bakımından MFA veriminin çok iyi ekonomik seviyede olması nedenleriyle yüzeyde kurulacak retortlama tesisinde sentetik petrol üretimi için elverişli olabileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak; Bozcahüyük (Seyitömer/Kütahya) Havzası'ndaki gri-yeşil renkli, yer yer kil oranı yüksek ince taneli kırıntılılardan oluşan şeyl ve karbonat kökenli, baskın marn litolojili marn-kiltaşı ardalanmalı ortalama %8,9 TOC içeren organik maddece zengin mükemmel kaynak kaya olan bitümlü kayaçların; kara-deniz ortamı geçiş zonunda, AB organik fasiyes bölgesine düşen alanda, zaman zaman denizel (haliç-koy-gelgit düzlüğü-lagün) bir ortamın etkisine maruz kalan, baskın Tip I kerojen ve nadir Tip II kerojen içeren, indirgen redoks koşullarında anoksik ve zaman zaman tuzluluğu yüksek olan, denizel palinomorf bulgusu olmayan, nemli, yağışlı ve kurak mevsimsel değişkenliklerin etkisi ile akarsu ve rüzgar ile karadan taşınan otsu ve odunsu fitoklast, karasal amorf organik madde ve karasal palinomorflarla (spor ve polen) birlikte tatlı su alglerini (Botryococcus braunii) içermesi nedeniyle bataklık-lagün çökelim ortamı etkilerinin de gözlendiği göl ortamında çökeldiği değerlendirilmiştir. Bölgedeki kaynak kayanın hidrokarbon potansiyeli ve petrol içeriği yüksek oranda bulunmasına rağmen, olgunlaşmamış safhada olması nedeniyle petrol türetemeyeceği tespit edilmiştir.

Dünyadaki uygulamalardan da bilindiği üzere, bitümlü kayaçlardan sentetik petrol üretiminin yanı sıra gaz üretimi, bu hidrokarbonların yakılması ile enerji üretimi, termik santrallerde düşük kaliteli kömürlerle birlikte katı yakıt olarak yakılması, ana, iz ve nadir toprak elementleri üretimi, seramik sanayisinde, üretim endüstrisinde (kağıt, lastik, zirai ilaçlar, boya, fiberglas), çimento ile gübre sanayisinde kullanılması ve aktif karbon üretimi gerçekleştirilebilmesi gibi bir çok alanda faydalanılması mümkündür.

Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2015-2019 Stratejik Planı'nda "Konvansiyonel olmayan yöntemlerle elde edilebilecek hidrokarbon potansiyelinin ortaya çıkarılması sağlanacaktır" hedefinde "Bitümlü şeyl potansiyeli ortaya konularak şeyl petrolü üretimine yönelik çalışmaların tamamlanması" performansı yer almakta olup çeşitli kamu kurumları aracılığıyla söz konusu hükmün gerçekleştirilmesi kapsamında

çalışmalar devam etmektedir. Bunun en güzel örneklerinden biri, TPAO, TKİ ve Estonya menşeili Eesti Energia AS arasında, Bolu Göynük sahalarında yüzeyde retortlama yöntemiyle şeyl petrolü ve retort gazı üretilmesi, kurulacak santral ile elektrik enerjisi üretimi imkanları etüdü, araştırılması ve yatırıma dönüştürülmesi hususlarında 2018 yılında Mutabakat Zaptı imzalanmasıdır. Bitümlü kayaçların ekonomiye kazandırılması amacıyla ülke genelindeki diğer potansiyel alanlarda da bu tarz çalışmaların uygulanması gerekmektedir.

Bitümlü kayaçlar genellikle linyit sahaları ve çevresinde yayılım göstermekte olup ülkemizdeki linyit sahalarının dağılımına göre günümüze kadar bitümlü kayaçların detaylı olarak rezervini belirlemeye yönelik sadece %20'si çalışılabilmiştir. Söz konusu hidrokarbon potansiyelinin alternatif enerji kaynağı olarak milli enerjimize ve ekonomimize katkı olarak hızlı, etkin ve sürekli bir şekilde kazandırılması için ülke genelinde arama faaliyetlerinin yaygınlaştırılmasına ve sentetik petrol üretimi için pilot retortlama tesisinin kurulmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Bitümlü kayaçlardan hidrokarbon üretilmesi amacıyla yapılacak madencilik, proses, ürünün piyasaya ulaştırılması ve bu aşamalarda çevreye ilişkin hususlarında yer aldığı uluslararası direktiflere uygun bir şekilde mevzuatsal alt yapının oluşturulması gerekmektedir. Ayrıca, bitümlü kayaçların potansiyelinin tespit edilmesi ve sentetik petrolün üretilmesi aşamalarında kdv, ötv ve damga vergisi muafiyetleri, vergi indirimi, işveren payında Sosyal Sigortalar Prim Desteği, ithal edilen teknolojiler ve malzemeler için gümrük vergisi muafiyeti, arazi tahsisi-kamulaştırma kolaylığı ve bitümlü kayaçlardan ve sentetik petrolden enerji üretiminde alım garantisi gibi teşviklerin sektöre kazandırılması önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Affourri H., Montacer M., Disnar J. R. 2013. Organic geochemistry of the Cenomanian-Turonian Bahloul Formation petroleum source rock, central and northern Tunisia. Resource Geology, 63 (3), 262-282.

Akinlua, A. and Smith, R. M. 2009. High temperature steam extraction for the determination of aliphatic hydrocarbon in petroleum source rock. Chromatographia, 69:1333–1339.

Akinlua, A., Torto, N. and Ajayi, T. R. 2007. Oils in the NW Niger delta: aromatic hydrocarbons content and infrared spectroscopic characterization. Journal of Petroleum Geology, Vol. 30, No.1, pp. 91-100.

Altun, N. E., Hiçyılmaz, C., Hwang, J. Y., Suat Bağcı, A., Kök, M. V. 2006. Oil shales in the world and Turkey; reserves, current situation and future prospects: a review, Oil Shale, Vol. 23, No.3, pp.211-227, Estonia.

Altunsoy, M. ve Özçelik O. 1993. Organik fasiyesler. Cumhuriyet Üniv. Müh. Fak. Jeoloji Mühendisliği Dergisi, s. 43, 34-39.

Atacan, S. A. 2014. Kütahya-Seyitömer bitümlü şeylin ve plastik atıkların birlikte pirolizi. Yüksek lisans tezi, Gazi Üniversitesi, F.B.E., Ankara.

Barker, C. 1979. Organic geochemistry in petroleum exploration. AAPG Continuing Education Course Notes Series, 10, 159 p.

Barutoğlu, Ö. H. 1954. Kütahya Seyitömer linyit yatağı batı şimal parçasının tenörü ve işletmeye elverişliliğine ait ana hatlar hakkında rapor. MTA Raporu, No. 2115 (yayınlanmamış), Ankara.

Baş, H. 1983. Tertiary Geology of the Domaniç-Tavşanlı-Kütahya-Gediz Region. Geological Engineering 27, 11–18.

Bazhenova O. K. and Arefiev, O. A. 1990. Immature oils as the products of early catagenetic transformation of bacterial-algal organic matter. Organic Geochemistry, 16, 307-311.

Behrens, A., Wilkes, H., Schaeffer, P., Clegg, H. and Albrecht 1998. Molecular characterization of organic matter in sediments from the Keg River formation (Elk Point Group). Western Canada Sedimentary Basin Organic Geochemistry, 29, 1905-1920.

Beseme, P. 1969. Seyitömer (Tavşanlı-Kütahya) monoklinalinin genel jeolojik ve uygulamalı incelenmesi. MTA Raporu, No. 4673 (yayınlanmamış), Ankara.

Bordenave, M. L. 1993. Applied petroleum geochemistry. Editions Technip, 524 p., Paris.

Bourbonniere, R. A. and Meyers, P. A. 1996. Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of lakes Ontario and Erie. Limnology and Oceanography, 41: 352-359.

Bray, E. E. and Evans, E. D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. Geochimica et Cosmochimica Acta, 22, 2±15.

Brellie, G. 1955. Seyitömer-10 sondajının damar profilinin mikropaleontolojik tetkiki MTA Raporu, No. 2339 (yayınlanmamış), Ankara.

British Petroleum 2018. BP Statistical review of world energy 2017. Web Sitesi: https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf. Erişim Tarihi: 22.01.2019.

Burwood, R., Leplat, P., Mycke, B. and Paulet, J. 1992. Rifted margin source rock deposition: A carbon isotope and biomarker study of a West African Lower Cretaceous lacustrine section. Organic Geochemistry, 19, 41-52.

Carvounides, M. 1915. Seyitömer linyiti, Anadolu Osmanlı demiryolları müdüriyeti. MTA Raporu, No. 49 (yayınlanmamış), Ankara.

Chaula, B. R., Chopra, A. K. ve Shukla, R. K. 1987. Geochemistry of sedimentary organics of Jurassic of India. In Petroleum Geochemistry Exploration in the Afro-Asian Region, Balkema, Roterdam.

Clark, J. P. and Philip, R. P. 1989. Geochemical characterization of evaporate and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 37, 401-416.

Clementz, D. M. 1979. Effect of oil and bitumen saturation on source-rock pyrolysis: AAPG Bulletin, 63, 2227-2232.

Commendatore, M. G., Nievas, M. L., Amin, O., Esteves, J. L. 2012. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). Mar. Environ. Res. 74, 20-31.

Committee Office of Mineral Resources in China, 1987. Reference Manual of Mining Industry Demands. Geology Publishing House, Beijing, 312–315.

Connan, J. 1993. Molecular geochemistry in oil exploration, in Applied Petroleum Geochemistry, Paris.

Connan, J., Bouroullec, J., Dessort, D. and Albrecht, P. 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of sabkha paleoenvironment from Guatemala: a molecular approach, in Advances in Organic Geochemistry, Oxford, Pergamon Press, 29-50.

Cornford, C., Morrow, J. A., Turrington, A., Miles, J. A. and Brooks, J. 1983. Some geological controls on oil composition in the U.K. North Sea. In Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe, Oxford, Blackwell, 35-50.

Crains Petrophysical Handbook. Fischer analysis-oil yield in immature oil shales. Web Sitesi: https://www.spec2000.net/09-oilyield.htm. Erişim Tarihi: 22.02.2019.

Curiale, J. A. 1986. Origin of solid bitumens with emphasis on biological marker results. In Advances in Organic Geochemistry, Oxford, Pergamon, Press, 559-580.

Çelik, Y. ve Karayiğit, İ. 2004. Chemical properties and petrographic composition of lacustrine Seyitömer lignites (Miocene), Kütahya, Turkey. Energy Sources, 26, 339-352.

Çıtıroğlu, M. 1989. Göynük bitümlü şistinin değişik proses şartlarında pirolizi. Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., F.B.E., Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

Demiral, İ. ve Şensöz, S. 2006. Bitümlü şistlerin asit ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Müh. Mim. Fak. Dergisi c.XIX, s.1.

Dewey, J. F., Şengör, A. M. C. 1979. Aegean and surrounding regions: Complex multiplate and continuum tectonics in a convergent zone. Geological Society of America Bulletin, 90, 84-92, USA.

Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassel, S. C. and Englington, G. 1978. Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. Nature, 272, 216-222.

Dikmen, D. 2005. Seyitömer (Kütahya) yöresindeki kömür-bitümlü marn geçişinin organik fasiyes özellikleri. Yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi, F.B.E., İstanbul.

Dow, W. G. 1977. Petroleum source bed on continental slopes and rises. AAPG Continuing Education Course Notes 5, pp. D1-D37.

Döner, Z. 2012. Tekirler civarı (Nallıhan/Ankara) şeyllerinin hidrokarbon potansiyellerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, F. B.E., Ankara.

Durand, B. 1980. Kerogen: Insoluble organic matter from sedimentary rocks. Editions Technip, 519 p, Paris.

Durand, B. and Parette, M. 1983. Oil potential of coals, a geochemical approach, in: Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe, Blackwell Scientific, Oxford, pp. 255-265.

Dyni, J. R. 2003. Geology and resources of some world oil-shale deposits. Oil Shale, 20, 3, 193-252.

Ebukanson, E. J. and Kinghorn, R. R. F. 1985. W. Petr. Geol., v. 8, 435-462.

Ediger, V. Ş., Soylu, C. 1993. Petrol jeologları için organik jeokimya, TPAO Araştırma Merkezi Grubu Eğitim Yayınları, No. 23, 169 s.

Ekinci, E. 2006. Turkish oil shales potential for synthetic crude oil and carbon materials production. International Conference on Oil Shale, Recent Trends in Oil Shale, Amman, Jordan.

Enerji İşleri Genel Müdürlüğü, 2019. 2017 Ulusal enerji denge tablosu. Web Sitesi: https://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/2017Yili-Ulusal-Enerji-Denge-Tablolari. Erişim Tarihi: 18.02.2019.

English, J.M., Fowler, M., Johnston, S.T., Mihalynuk, M.G. and Wight, K.L. 2004. The thermal maturity in the Central Whitehorse Trough, Northwest British Columbia, Resource Development and Geosciences Branch, British Columbia Ministry of Energy and Mines, pp.79-85.

Espitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F. 1985. La pyrolysis rock-eval applications, Premiere Partie. Rev. Inst. Fr. Pet. 40, 563-579.

Éspitalié, J., Deroo, G. and Marquis, F. 1986. La pyrolysis rock-eval applications. Troisiéme partie, Rev Inst. Fr. Pét., 41: 73-89.

Espitalié, J., Marquis, F. and Barsony, I. 1984. Geochemical logging. In: Analytical pyrolysis: techniques and applications, Voorhees, K. J. (Eds.). London: Butterworth & Guildford, pp. 276-304.

Fıratlıgil, E. 2012. Kütahya fayının kinematik özellikleri. Yüksek lisans tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, F.B.E., Çanakkale.

Fu Jiamo, Sheng Guoying, Peng Pingan, Brassell, S. C., Eglinton, G. and Jiang Jigang, 1986. Peculiarities of Salt Lake sediments as potential source rocks in China, in, Advances in Organic Geochemistry, Oxford, Pergamon Press, 119-126.

Gavin, J. M. 1924. Oil shale. U.S. Government Printing Office, 261 p. Washington, D.C.

GCC, 2019. Clastic depositional environment. Web Sitesi: http://geologycafe.com/erosion/deposition.html, Erişim Tarihi: 01.01.2019.

Ghori, K. A. R. 2000. High-quality oil-prone source rocks within carbonates of the Silurian Dirk Hartog Group, Gascoyne Platform, Western Australia. Geological Survey of Western Australia, pp. 58-62.

Ghori, K. A. R. 2002. Modelling the hydrocarbon generative history of the Officer Basin, Western Australia. PESA Journal, No. 29, pp. 29-42.

Görür, N., Akkök, R., Sakınç, M., Ünalan, G. ve Yaltırak, C. 1996. Türkiye'nin Tersiyer havzaları ve kömür potansiyeli. Türkiye Kömür Arama Hedeflerinin Belirlenmesi ve Arama Yöntemlerinin Saptanması, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayınları, 8-37, İstanbul.

Görür, N., Sakınç, M., Barka, A., Akkök, R. and Ersoy, Ş. 1995b. Miocene to Pliocene paleogeographic evolution of Turkey and its surroundings. Journal of Human Evolution, 28, 309-324.

Görür, N., Şengör, A. M. C., Sakınç, M., Tüysüz, O., Akkök, R., Yiğitbaş, E., Oktay, F., Barka, A., Sarıca, N., Ecevitoğlu, B., Demirbağ, E., Ersoy, Ş., Algan, O., Güney, C., and Akyol, A. 1995a. Rift formation in Gökova Region, SW Anatolia: Implications for the opening of the Aegean Sea. Geological Magazine, 132, 637-650.

Grantham, P. J. 1986. Sterane isomerisation and Moretane/Hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks. Organic Geochemistry, 9, 293-304.

Güneyman, M. 1986. Göynük ve Seyitömer bitümlü şistinden piroliz yöntem ile sentetik yakıt üretimi ve ürünlerin karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. F.B.E., Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul.

Gürer, Ö. F., Özburan, M., Sanğu, E., Bülent Doğan, B. 2005. Kütahya Dolayının Neotektonik İncelemesi. Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü BAPB Proje, No:2005/14.

Gürer, Ö. F., Yılmaz, Y. 2002. Geology of the Ören and surrounding regions, SW Anatolia. Turkish Journal of Earth Sciences, 11/1, 1-13.

Hanson, A. D. 1999. Organic geochemistry and petroleum geology, tectonics and basin analysis of Southern Tarim and Northern Qaidam Basin, Northwest China: Ph.D. Dissertation, Stanford University, Stanford, California, 388s.

Hanson, A. D., Zhang, C., Moldowan, J. M., Liang, D. G. and Zhang, B.M. 2000. Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China. AAPG Bulletin, 84, 1109-1128.

Helvacı, C., İnci, U., Yağmurlu, F. ve Yılmaz, H. 1987. Batı Anadolu'nun Neojen stratigrafisi ve ekonomik potansiyeli. A.Ü. Isparta Mühendislik Fakültesi Dergisi, 3, 31-45, Isparta.

Hepbaşlı, A. 2004. Oil shale as an alternative energy source. Energy Sources, 26:2, 107-108.

Hou, X. L. 1984. Shale oil industry of China. Petroleum Industry Press, Beijing, 1–28, in China.

Huang, W. Y. and Meinschein, W. G. 1979. Sterols as ecological indicators. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 739-745.

Hufnagel, H. 1989. Investigation of oil shale deposits in Western Turkey. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Project no.84.2127.3 (unpublished), Hannover, Germany.

Hunt, J. M. 1995. Petroleum geochemistry and geology. W. H. Freeman and Company, New York, 743 p.

Hunt, J. M. 1996. Petroleum geochemistry and geology (second edition), W. H. Freeman and Company, New York, 743p.

Hutton, A. C. 1991. Classification, organic petrography and geochemistry of oil shale. Eastern Oil Shale Symp. Univ. Kentucky, Institute for Mining and Minerals Research, Lexington, pp. 163-172.

Isaksen, G. H., Wilkinson, D. R., and Hitchhen, K. 2000. Geochemistry of organic-rich Cretaceous and Jurassic mudstones in the West Lewis and West Flannan Basins, Offshore North-West Scotland: Implications for source rock presence in the North-East Rockfall Trough. Marine and Petroleum Geology, 17, 27-42.

İnan, S., Yalçın, M. N., Guliev, I. S., Kuliev, K and Feizullayev, A. A. 1997. Deep petroleum occurrences in the Lower Kura Depression, South Caspian Basin, Azarbaijan: An organic geochemical and basin modelling study. Marine and Petroleum Geology, 14, 731-762.

Jackson, K. S, Hawkins, P. L. and Bennet, A. J. R. 1985. Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough. APEA Jour., 20, 143-158.

Jaffe, R., Mead, R., Hernandez, M. E., Peralba, M. C., Diguida, O. A. 2001. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. Org. Geochem. 32, 507-526.

Jarvie, D. M. 1991. Factors affecting rock-eval derived kinetic parameters: Chemical Geology, 93, 79-99.

Jarvie, D. M. and Lundell, L. L. 2001. In C. M. Isaacs, & J. Rullkotter (Eds.), Amount, type and kinetics of thermal transformation of organic matter in the Miocene Monterey Formation: From rocks to molecules. New York, Columbia University Press, pp. 268–295.

Johannes, J., Kruusement, K., Palu, V., Veski, R. and Bojesen, J. A. 2006. Evaluation of oil potential of Estonian shales and biomass samples using rock-eval analyser. Oil Shale, Vol. 23, No. 2, pp. 110-118.

Jones, P. J. and Philip, R. P. 1990. Oils and source rocks from Pauls Valley, Anadarko Basin, Oklahama, U.S.A. Applied Geochemistry, 5, 429-448.

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: Advances in petroleum geochemistry. Brooks, J. and Welte, D. (eds), Academic Press, 2, pp. 1-91, London.

Jones, R. W. and Demaison, G. J. 1982. In "Proceedings of the second ASCOPE conference and exhibition, Manila": (Saldivar-Sali, A, Ed.), 51-68.

Kanzari, F., Syakti, A. D., Asia, L., Malleret, L., Piram, A., Mille, G., Doumenq, P. 2014. Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. Sci. Total Environ. 478, 141-151.

Kara Gülbay, R. 2004. Kuzeybatı Anadolu'daki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri, çökelme ortamları ve hidrokarbon potansiyeli. Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, F.B.E., Trabzon.

Karcz, P., Organik matter content in shale. Web Sitesi: http://infolupki.pgi.gov.pl/en/gas/organic-matter-content-shales, Erişim Tarihi: 06.12.2018.

Kennicutt II, M. C., Barker, C., Brooks, J. M., Defreitas, D. A., Zhu, G. H. 1987. Selected organic matter source indicators in the Orinoco, Nile and Changjiang deltas. Org. Geochem. 11, 41-51.

Knaus, E., Killen, J., Biglarbigi, K., and Crawford, P. 2010. An overview of oil shale resources. ACS symposium series, American Chemical Society: Washington, DC.

Koons, C. B., Jamieson, G. W. and Ciereszko, L.S. 1965. Normal alkane distributions in marine organisms: possible significance to petroleum origin. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 49:301-316.

Koralay, D. B. 2009. Bolu Havzası bitümlü şeyllerinin hidrokarbon potansiyeli ve iz element dağılımlarının belirlenmesi. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi F.B.E., Ankara.

Koralay, D. B. 2018. Geç Miyosen yaşlı (Denizli) kömürlü birimlerinin organik jeokimyasal özellikleri ve çökelme ortamı. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi.

Kök, M. V., Güner, G. and Bağcı, S. 2008. Application of EOR techniques for oil shale fields (In situ combustion approach). Oil shale, Vol. 25, No 2 pp. 217-225, Estonia.

Kök, M. V., Şengüler, I., Hufnagel, H. ve Sonel, N. 2001. Thermal and geochemical investigation of Seyitömer oil shale. Elsevier, Therochimica Acta 37, p 111-119.

Kvenvolden, K. A. and Simoneit B. R. T. 1990. Hydrothermally derived petroleum examples from Guaymas Basin, Gulf of California and Escanaba Trough, Northeast Pacific Ocean. Bulletin of American Association of Petroleum Geologists, 74, 223-237.

Langford, F. F. and Blanc-Valleron 1990. Interpreting rock-eval pyrolysis data using graphs of hydrocarbons vs. total organic carbon. AAPG Bulletin, 74, 799-804.

Lebküchner, R. F. 1957. Linyit bulunması muhtemel Ayvalı (Kütahya) sahasında yapılan jeolojik ve madencilikle ilgili etütlerin neticesi hakkında rapor. MTA Raporu. No. 2984 (yayınlanmamış), Ankara.

Lebküchner, R. F. 1959. Seyitömer (Kütahya) Neojen sahasında jeoloji ve linyit yatakları ile ilgili olarak yapılan etütler hakkında rapor. MTA Raporu. No. 2985 (yayınlanmamış), Ankara.

Leventhal, J. S. 1998. Metal-rich black shales: formation, economic geology and environmental considerations. In: Shales and Mudstones II. Schieber, J., Zimmerle, W. and Sethi, P. (eds), Schweizebart'sche Verlagsbuchhandlung, pp. 255-282, Stuttgart.

Liu, Z. J., Dong, Q. S., Ye, S. Q., Zhu, J. W., Guo, W., Li, D. C., Liu, R., Zhang, H. L., Du, J. F. 2006. The situation of oil shale resources in China. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 36(6), 869–876.

Lopez, L., Lo Monaco, S. and Richardson, M. 1998. Use of molecular parameters and trace elements in oil-oil correlation studies, Barinas sub-basin, Venezuela. Org. Geochem., 29, (1-3), 613-629.

Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Maxwell, J. R., Vandenbroucke, M. and Durand, B. 1980. Molecular parameters of maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin-1. Changes in the configurations of cyclic isoprenoid alkanes and triterpanes. Geochemicia Cosmochimica Acta, 44, 1709-1721.

Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü (MAPEG) 2019. 2017 yılı ham petrol ve doğal gaz üretim ve rezerv istatistikleri. Web Sitesi: http://www.mapeg.gov.tr/petrol_istatistik.aspx, Erişim tarihi: 01.02.2019.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), Bilgi Merkezi, İl Maden Potansiyelleri Web Sitesi: http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/il-maden-potansiyelleri Erişim Tarihi: 30.01.2019.

Mann, A. L., Goodwin, N. S., and Lowe, S. 1987. Geochemical characteristics of lacustrine source rocks: a combined palynological/molecular study of a Tertiary sequence from Offshore China. In, Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, 16th Annual Convention, Jakarta, 1, 241-258.

Mann, U., Korkmaz, S., Boreham, C. J., Hertle, M., Radke, M. and Wilkes, H. 1998. Regional geology, depositional environment and maturity of organic matter of Early to Middle Jurassic Coals, Coaly Shales and Claystones from the Eastern Pondites, NE Turkey. International Journal of Coal Geology, 37, 257-286.

Mauchler, A. 1936. Seyitömer Linyit Havzası'nın petrografik raporu. MTA Raporu. No. 108 (yayınlanmamış), Ankara.

McKirdy, D. M., Alridge, A. K. and Ypma, P. J. M. 1983. A geochemical comparison of some crude oils from Pre-Ordovician carbonate rocks. In: Advances in Organic Geochemistry, New York, 99-107.

McKirdy, D. M., Kantsler, A. J., Emmett, J. K. and Alridge, A. K. 1984. Hydrocarbon genesis and organic facies in Cambrian carbonates of the Eastern Officer Basin, South Australia. In: Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks (J.G. Palaces, eds.). American Associations of Petroleum Geologists, Studies in Geology, No. 18, 13-31.

Mello, M. R., Telnaes, N., Gaglianone, P. C., Chicarelli, M. I., Brassell, S. C. and Maxwell, J. R. 1988. Organic geochemical characterisation of depositional paleoenvironments of source rock and oils in Brazilian Marginal Basins. In, Advances in Organic Geochemistry 1987 (L. Mattavelli and L. Novelli, eds.), Oxford, Pergamon Press, 31-45.

Merrill, R. K. 1991. Source and migration processes and evaluation techniques (R. K. Merrill, ed.), Oklahoma.

Miles, A. J. 1989. Illustrated glossary of petroleum geochemistry. Clarendon Press, Oxford, New York, USA.

Moldowan, J. M., Seifert, W. K. and Gallegos, E. J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists, 69, 1255-1268.

Moldowan, J. M., Sundararaman, P. and Schoell, M. 1986. Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of SW-Germany. Organic Geochemistry, 10, 915-926.

Mukhopadhyay, P. K., Wade, J. A. and Kruge, M. A. 1995. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotion Basin, Canada, Organic Geochemistry, 22(1), 85-104.

Murat, A. 2010. Ülkemizde yeni belirlenen petrollü şeyl, şeyl potansiyel rezervi ve yerinde şeyl petrolü üretiminin araştırılması. MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, Sayı 9, Ankara.

Nadkarni, R. A. 1983. Characterization of oil shales, analytical techniques, In: Geochemistry and Chemistry of oil shales. Miknis, F.P. and Mckay, J.F. (eds), ACS Symposium Series 230, American Chemical Society, pp. 477-492, USA.

Nakoman, E. 1968. Contribution a letude de la microflore Tertiarire des lignites de Seyitömer (Turquie) pollen spores, Vol. X, No. 3, France.

Noble, R. A. 1991. Geochemical techniques in the relation to organic matter. In: Source and migration processes and evaluation techniques (R. K. Merrill, ed.), Oklahoma.

Okay, A. I. 1984. Kuzeybatı Anadolu'da yer alan metamorfik kuşaklar: Türkiye Jeol. Kur., Ketin Sempozyumu, 83-93.

Okay, A. I. and Tüysüz, O. 1999. Tethyan sutures of Northern Turkey. In the Mediterranean Basins: Tertiary extension within the Alpin Orogen. Geology Society, London, Special Publication. Vol. 156, pp. 475-515.

Othman, R. S. 2003. Petroleum geology of Gunnedah-Bowen-Surat basins, Northern New Wales (Stratigraphy, Organic Petrology and Organic Geochemistry), PhD Thesis (unpublished), University of New South Wales, 312p.

Özakar, E. 2012. Organik maddece zengin kayaçların (Kürnüç-Göynük/Bolu) organik madde türü ve organik karbon miktarlarının hidrokarbon türüm potansiyeline etkisinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, F. B. E., Ankara.

Özburan, M. 2009. Kütahya ve çevresinin Neotektonik incelemesi. Doktora tezi, Kocaeli Üniversitesi, F.B.E., Trabzon.

Özcan, A. K. 2012. Petrol jeolojisi çalışma notları. Web Sitesi: www.kursatozcan.com, Erişim Tarihi: 03.01.2019.

Özcan, N. 1986. Seyitömer (Kütahya) linyitlerinin palinolojik özellikleri. Dokuz Eylül University, Department of Geological Engineering, MSc. Thesis, 70p.

Palacas, J. G. 1984. Carbonate rocks as sources of petroleum: Geological and chemical characteristics and oil-source correlations. Proceedings of the Eleventh World Petroleum Congress 1983, London, 2, 31-43.

Palacas, J. G., Anders, D. E., and King, J. D. 1984. South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks of petroleum. In: Petroleum geochemistry and source rock potential of carbonate rocks. Palacas, J. G. (eds), AAPG Studies of Geology, 18, Tulsa, pp. 71-96.

Pekmezciler, S. 1953. Seyitömer Linyit Havzası hakkında rapor. MTA Raporu. No. 2025 (yayınlanmamış), Ankara.

Peters, K. E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. The American Association of Petroleum Geologists Bulletin, V.70, No: 3, pp. 318-329.

Peters, K. E. and Cassa, M. R. 1994. Applied source rock geochemistry, in L.B. Magoon and W.G. Dow, eds., The petroleum system from source to trap: AAPG Memoir 60, p. 93-120.

Peters, K. E. Moldowan, J. M. 1991. Effects of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. Organic Geochemistry, 17(1), 47-61.

Peters, K. E. and Moldowan, J. M. 1993. The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall.

Peters, K. E., Moldowan, J. M., Schoell, M. and Hempkins, W. B., 1986. Petroleum isotopic and biomarker composition related to source rock organic matter and depositional environment. Organic Geochemistry, 10, 17-27.

Peters, K. E., Walters, C. C., and Moldowan, J. M. 2005. The biomarker guide. Cambridge University Press, V. 1, 471, UK.

Petersen, H. I., Andersen, C., Anh, P. H., Bojesen-Koefoed, J. A., Nielsen, L. H., Nytoft, H. P., Rosenberg, P. and Thanh, L. 2001. Petroleum potential of Oligocene lacustrine mudstones and coals at Dong Ho, Vietnam an outcrop analogue to terrestrial source rocks in the greater Song Hong Basin. Journal of Asian Earth Sciences 19:135–154.

Philp, R. P. and Galvez-Sinibaldi 1991. Characterization of organic matter by various pyrolysis techniques. In, Source and Migration Process and Evaluation Techniques (R. K. Merrill, eds.), Oklahoma.

Philip R. P. and Gilbert T. D. 1986. Biomarker distributions in oil predominantly derived from terrigeneous source material. Advances in Organic Geochemistry, Oxford, United Kingdom, Pergamon Press, 73-84.

Pitman, J. K., Franczyk, K. J. and Anders, D. E. 1987. Marine and Non marine Gas-Bearing Rocks in Upper Cretaceous Blackhawk and Nelsen Formations, Eastern Unita Basin, Utah. Sedimentology, Diagenesis and Source Rock Potential, AAPG Bulletin, Vol. 71, No. 1, pp. 76-94.

Potter, P. E., Maynard J.B. and Depetris, P.J. 2005. Mud and Mudstones, Springer-Verlag, Berlin, 297 p.

Pratt, L. M., Comer, J. B. and Brassell, S. C. 1992. Geochemistry of organic matter in sediments and sedimentary rocks. SEPM (Society for Sedimentary Geology), 100 p., USA.

Price, P. L., O'Sullivan, T. And Alexander, R. 1987. The nature and occurrence of oil in Seram, Indonesia. In, Proceedings of the Indonesian Petroleum Association 16th Annual Convention. Indonesian Petroleum Association, Jakarta, 1, 141-173.

Pütün, E., Akar, A., Ekinci, E. and Bartle, K.D. 1988. Chemistry and geochemistry of Turkish oil shale kerogens. Department of Physical Chemistry of Leeds. Leeds LS2 9JT, United Kingdom.

Reul, K. 1955. Seyitömer linyit yaatkları hakkında rapor. MTA Raporu. No. 2383 (yayınlanmamış), Ankara.

Riediger, C. L., Flower, M. G., Brooks, P. W. and Snowdon, L. R. 1990. Triassic oils and potential Mesozoic source rocks, Peace River Arch Area, Western Canada Basin. Organic Geochemistry, 16, 295-305.

Rieley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., Eglinton, G. 1991. The biochemistry of Ellesmere Lake, UK I: Source correlation of leaf wax inputs to the sedimentary record. Org. Geochem. 17, 901-912.

Riva, A., Riolo, J., Mycke, B., Ocampo, R., Callot, H. J., Albrecht, P. and Nali, M. 1989. Molecular parameteres in Italian carbonate oils: Reconstruction of past depositional environments. 14th International Meeting on Organic Geochemistry, Paris, September 18-22, Abstracts, no. 335.

Rullkötter, J., Aizenshtat, Z., and Spiro, B. 1984. Biological markers in bitumens and pyrolsates of Upper Cretaceous bituminous chalks from the Ghareb Formation. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, 151-157.

Rullkötter, J. and Marzi, R. 1998. Naturel and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from Northern Germany. Organic Geochemistry, 13, 639-645.

Rullkötter, J., Spiro, B. and Nissenbaum, A. 1985. Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1357-1370.

Sarı, A. 2008. Organik Jeokimya. Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Ders Notu, Ankara.

Sarı, A. 2014. Bitümlü Şeyl. Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Ders Notu, Ankara.

Sarı, A., Koca, D. ve Aliyev, S. A. 2004. Çakırköy (Gökçesu-Bolu) civarı bitümlü kayaçlarının jeokimyasal değerlendirmesi. S.Ü. Müh. Mim. Fak. Deg. c.19, no.2.

Sarıyıldız, M. 1987. Seyitömer (Kütahya) kuzeybatısındaki kömürlü Neojen kayalarının jeolojisi. Yüksek lisans tezi (yayınlanmamış), D.E.Ü., F.B.E., İzmir.

Schleicher, M., Köster, J., Kulke, H. and Weil 1998. Reservoir and source rock characterisation of the Early Paleozoic interval in the Peribaltic Syneclise, Northern Poland. Journal of Petroleum Geology, 21, 33-56.

Seifert, W. T. and Moldowan, J. M. 1978. Applications of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 42, 77-95.

Seifert, W. T. and Moldowan, J. M. 1980. The effect of thermal stress on source rock quality as measured by hopane stereochemistry. In, Advances in Organic Geochemistry (A. G. Douglas and J. R. Maxwell, eds.), Oxford, Pegamon Press, 229-237.

Seifert, W. T. and Moldowan, J. M. 1981. Paleoconstruction by biological markers. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 783-794.

Seifert, W. T. and Moldowan, J. M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In, Methods in Geochemistry and Geophysics (P. B. Johns, ed.), 24, 261-290.

Seyitoğlu, G. and Scott, B. 1991. Late Cenozoic crustal extension and basin formation in West Turkey. Geological Magazine, 128 (2), 155-166.

Seyitoğlu, G., Scott, B. and Rundle, C. C. 1992. Timing of the Cenozoic extensional tectonics in West Turkey. Journal of the Geological Society, London, 149, 538-553.

Shahnawaz, M. 2015. Basic of Petroleum Geology. Web Sitesi: http://www.slideshare.net/fullscreen/petroshahnawaz/basics-of-petroleum-geology/, Erişim Tarihi: 14.12.2018.

Smith, J. T. 1994, Petroleum system logic as an exploration tool in frontier setting, in L. P. Magoon, and W. G. Dow (eds.), The petroleum system from source to trap: AAPG Memoir, 60, p. 25-49.

Snape, C. 1995. Composition, geochemistry and convention of oil shales. Nato ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences-vol.455.p.501.

Spiro, B. 1984. Effects of the mineral matrix on the distribution of geochemical markers in thermally affected sedimentary sequences. Organic Geochemistry, 6, 543-559.

Steffens, P. 1971. Remarks on the Upper Cenozoic of West Anatolia. Newsletter Stratigraphy, 47-49.

Stow, D. A. V., Huc, A. Y. and Bertrand, P. 2001. Depositional processes of black shales in deep water. Marine and Petroleum Geology, 18, 491-498.

Stromquist, J.K., Dickhout, R., Barker, J.F., 1984. Oil Shale Assessment Project, Ontario Geological Survey, Ontario Ministry of Natural Resources, Canada.

Şener, M. ve Şengüler, İ. 1992a. Seyitömer bitümlü marnların jeolojisi, kullanım olanakları ve akışkan yatakta yakma test sonuçları. Rapor No. 9441, MTA, Ankara.

Şener, M., Şengüler, İ. and Kök, V. 1995. Geological consideration for the economic evaluation of oil shale deposits in Turkey. Butterworth Heinemann, Vol. 74, No. 7, pp. 999-1003, Britain.

Şengör, A. M. C. 1982. Ege'nin Neotektonik evrimini yöneten etkenler. Batı Anadolu'nun genç tektoniği ve volkanizması paneli kitabı (Erol, O. Ve Oygür, V., ed.), Türkiye Jeoloji Kurultayı, Ankara.

Şengör, A. M. C. and Yılmaz, Y. 1981. Tethyan evolution of Turkey: a plate tectonic approach. Tectonophysics, 75, 181-241.

Şengör, A. M. C., Görür, N. and Şaroğlu, F. 1985. Strike-slip deformation basin formation and sedimentation: Strike-slip faulting and related basin formation in zones of tectonic escape: Turkey as a case study. In, Strike-slip faulting and basin formation (Biddle K. T. and Christic-Blick N., Eds.). Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Special Publication, 37, 227-264.

Şengüler, İ. 1999. Seyitömer (Kütahya) Petrollü şeyllerin ekonomik kullanım olanaklarının araştırılması. Doktora tezi, Ankara Üniversitesi, F.B.E., Ankara.

Şengüler, İ. 2007. Asfaltit ve bitümlü şeylin Türkiye'deki potansiyeli ve enerji değeri. Türkiye VI. Enerji Kongresi, Ankara.

Şengüler, İ. 2011. Petrollü şeylden (bitümlü şeyl) sentetik ham petrol (SCO) üretimi. Enerji Hammadde Etüt ve Arama Dairesi Başkanlığı, MTA, Ankara.

Şengüler, İ., İpeksever, M. ve Sümer, A. 1982. Seyitömer (Kütahya) bitümlü marn sahasının jeolojisi ve ekonomik olanakları. Rapor No. 7324, MTA, Ankara.

Şengüler, İ., Sonel, N. ve Şener, M. 1998. Seyitömer (Kütahya) bitümlü marnların termik santralde linyit ile birlikte değerlendirilmesi. Türkiye 11. Kömür Kongresi Kitabı, Bartın-Amasra.

Şensöz, S., 1994. Bitümlü şist ve linyitlerden birlikte piroliz yöntemiyle sentetik yakıt eldesi. Osmangazi Üniversitesi, F.B.E., Eskişehir.

Tao, S., Tang, D. Z., Li, J. J., Xu, H., Li, S., Chen, X. Z. Indexes in evaluating the grade of Bogda Mountain oil shale in China. Oil Shale, 2010, 27(2), 179– 189.

Taymaz, T., Jackson, J. A. and Mckenzie, D. 1991. Active tectonics of the North and Central Aegean Sea. Geophysical Journal International, 106, 433-490.

Ticaret Bakanlığı, 2019. Dış ticaret ve yatırım istatistikleri. Web Sitesi: https://bakanrapor.ekonomi.gov.tr/detay.cfm?MID=146. Erişim Tarihi: 18.02.2019.

Tissot, B. P. and Éspitalié, J. 1975. L'évoluation thermique de la matiére organique des sédiments: Applications d'une simulation mathématique, Rev. Inst. Fr. Pét., 30:743-777.

Tissot, B. P. and Welte, D. H. 1978. Petroleum formation and occurance, Springer – Verlag, Berlin.

Tissot, B. P. and Welte, D. H. 1984. Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag, Berlin, 699 p.

Tran, K. L. and Philippe, B. 1993. Oil and rock extract analysis, in: Applied petroleum geochemistry (M.L., Bordenave, eds.), Paris.

Ünalan, G. 1978. Bitümlü şeyllerden enerji hammaddesi olarak yararlanma yolları. Dünya Enerji Konferansı Tebliği, 35-38.

Van Krevelen, D. W. 1993. Coal. 3rd Edition, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Varandas da Silva, L. S., Piovano, E. L., de Almedia Azevedo, D. and de Aquino Neto, F. R. 2008. Quntitative evaluation of sedimentary organic matter from laguna Mar Chiquita, Argentina. Organic Geochemistry 39, 450-464.

Volkman, J. K. and Maxwell, J. R. 1986. Acyclic isoprenoids as biological markers. In: biological markers in the sedimentary record (R.B. Johns, ed.). Elsevier, New York, 1-42.

Waples, D. W. 1985. Geochemistry in petroleum exploration, International Human Resources Development Corp., Boston.

Waples, D. W. and Machihara, T. 1991. Biomarkers for geologists-A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology. AAPG Bulletin, Methods in Exploration Series, No: 9.

Wignall, P. 1994. Black shales. Oxford Monographs in Geology and Geophysics, 30, 1-127.

Williams, P. F. 1983. Oil shales and their analysis. Feul,62, 756-770.

Yanık, G.1997. Seyitömer (Kütahya) kömür havzası killerinin jeolojisi, mineralojisi ve seramik endüstrisindeki kullanım olanakları. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi F.B.E., Kütahya.

Yavuz, N., Ediger, V. Ş. and Erler, A. 1995. Palynology, organic petrography and geochemistry of the Lower-Middle Miocene coals of the Tavşanlı Basin (Kütahya). Yerbilimleri, 17, 87-100, Ankara.

Yen, T. F. and G. V. Chilingarian, Oil Shale, Elsevier Scientific Publishing Company (1976).

Yılmaz, Y. and Karacık, Z. 2001. Geology of the Northern side of the Gulf of Edremit and its tectonic significanse for the development of the Aegean grabens. Geodinamica Acta, 14, 31-43.

Yılmaz, Y., Genç, Ş. C., Gürer, F., Bozcu, M., Yılmaz, K., Karacık, Z., Altunkaynak, Ş., Elmas, A. 2000. When did the Western Anatolian grabens begin to develeop? The Geological Society of London, 353-382.

Ziegler, J. 1936. Bericht über die montangeologischen Untersuchungen im Randgebiet des Kütahya Braunkohlenfeldes Seyitömer. MTA Raporu (yayınlanmamış), No. 110, Ankara.

Zumberge, J. E. 1987. Prediction of source rock characteristics based on terpane biomarkers in crude oils: A multivariate statistical approach. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 1625-1637.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatih BÜYÜK
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 28.02.1983
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl):

Lise : Ankara Aydınlıkevler Lisesi (Okul birincisi), 1997 – 2000
Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 2001 – 2006
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 2015-2019

Yayınları-Çalışmaları:

- **Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı**
  - ETK Uzmanlık Tezi: "Dadaş Formasyonu'nun Şeyl Gazı ve Şeyl Petrolü Potansiyelinin Değerlendirilmesi", Ankara, 2016.
  - 6491 sayılı Türk Petrol Kanunu ve Uygulama Yönetmeliği ile kömür kökenli metan gazına ilişkin mevzuat aşamasında çalışmalarda bulunmuştur.
- **Devlet Su İşleri Genel Müdürlüğü**
  - 2011 yılındaki Van Depremi sonrası hazırlanan rapor: DSİ 17. Bölge (Van) Tesisleri Mevcut ve Yeniden Yerleşim Alanı Jeoteknik ve Jeolojik Etüt Raporu, DSİ Yayınları, 2012.

Deneyimler:

Çalışma hayatına öğrencilik yıllarında özel ders vererek ve AutoCAD çizimleri yaparak başladı. Mezun olduktan sonra özel sektörde yerli ve yabancı şirketlerde, mühendislik jeolojisi kapsamında forekazık ve ankraj faaliyetlerinde, taş ocaklarında, demir ve altın madeni işletmelerinde, metalik ve endüstriyel ham madde arama safhalarında jeoloji mühendisi, kalite yönetim temsilcisi, çevre görevlisi ve iş güvenliği uzmanı (B sınıf) olarak çalıştı (2006-2010). Sonra kamuda TPAO'da kuyu ve saha jeoloğu olarak, DSİ'de su yapılarına ilişkin jeoteknik hizmetler kapsamında jeoloji mühendisi olarak çalıştı (2010-2012). 2012 yılında Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Petrol İşleri Genel Müdürlüğü'ne Enerji ve Tabii Kaynaklar (ETK) Uzman yardımcısı olarak atandı ve 2015 ile 2016 yıllarında Petrol Arama Grup Lideri olarak görev yaptı. Şu an Maden ve Petrol İşleri Genel Müdürlüğü'nde ETK Uzmanı olarak çalışmaktadır. Şeyl gazı, şeyl petrolü, bitümlü şeyl ve kömür kökenli metan gazı gibi ankonvansiyonel kaynaklara ilişkin çalışmalar yapmaktadır.