

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HAZAR HAVZASI (KAZAKİSTAN) GÜNEYİNDEKİ PETROLLÜ JURA-TRİYAS  
YAŞLI KAYAÇLARIN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

**Tolganay JARASSOVA**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ**

**ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**HAZİRAN 2020**

**ANTALYA**

**T.C.**  
**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**HAZAR HAVZASI (KAZAKİSTAN) GÜNEYİNDEKİ PETROLLÜ JURA-TRİYAS  
YAŞLI KAYAÇLARIN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

**Tolganay JARASSOVA**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ**

**ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**HAZİRAN 2020**

**ANTALYA**

**T.C.**  
**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZAR HAVZASI (KAZAKİSTAN) GÜNEYİNDEKİ PETROLLÜ JURA-TRİYAS  
YAŞLI KAYAÇLARIN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

**Tolganay JARASSOVA**  
**JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**  
**DOKTORA TEZİ**

**Bu tez**  
**Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından**  
**FDK-2020-5083 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**HAZİRAN 2020**

**T.C.**  
**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZAR HAVZASI (KAZAKİSTAN) GÜNEYİNDEKİ PETROLLÜ JURA-TRİYAS**  
**YAŞLI KAYAÇLARIN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ**

**Tolganay JARASSOVA**

**JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

Bu tez 24/06/2020 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY (Danışman)

Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK

Prof. Dr. Fuzuli YAĞMURLU

Prof. Dr. Mustafa Gürhan YALÇIN

Doç. Dr. Demet Banu KORALAY



## ÖZET

### HAZAR HAVZASI (KAZAKİSTAN) GÜNEYİNDEKİ PETROLLÜ JURA-TRİYAS YAŞLI KAYAÇLARIN ORGANİK JEOKİMYASAL ÖZELLİKLERİ

**Tolganay JARASSOVA**

**Doktora Tezi, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY**

**Haziran 2020; 154 Sayfa**

Primorsk-Emba bölgesi Hazar Havzasının ana petrol ve gaz bölgelerinden birisidir. Primorsk-Emba bölgesinin petrol ve gaz kaynakları 5 ile 12 milyar ton petrol ve 2 ile 6 trilyon m<sup>3</sup> doğal gaz arasında değişmektedir. Bu tez çalışması ile Hazar Havzasının güneyinde Primorsk-Emba bölgesinde bulunan petrol sahasındaki petrol oluşturabilecek sedimanter birimlerin organik jeokimyası ve petrol jeolojisi özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma alanı Doğu ve Batı bölümleri olarak iki bölümde ele alınmıştır. Petrollü seviyeler organik jeokimyasal açıdan değerlendirilmiştir. İnceleme sahasının Batı bölümündeki Jura yaşlı birimlerden alınan 20 adet kayaç örneğine yapılan Rock-Eval pirolizi analizleri ile TOC, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, T<sub>max</sub>, HI, OI, PI, PY ve S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> değerleri incelenip organik madde miktarı, hidrokarbon üretme potansiyeli, organik madde tipi ve organik maddenin olgunluğu belirlenmiştir. Bu değerlerden Jura yaşlı kayaçların genel olarak zayıftan mükemmele kadar değişen bir aralıkta petrol potansiyeline sahip olduğu, organik maddenin Tip II (petrol eğilimli), Tip II-III (gaz-petrol) ve Tip III (gaz eğilimli) arasında olduğu ve olgunlaşma derecesinin “olgunlaşmamış-erken olgun” aşamada olduğu ortaya çıkmaktadır. Petrollü örnekler üzerinde de biyomarker analizleri gerçekleştirilmiştir. İnceleme sahasının Batı bölümünden 9 adet örnek ve Doğu bölümünden 42 adet örnek olmak üzere toplam 51 adet petrol örnekleri yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi (GC-HR) ile n-alkanlar ve isoprenoidler, gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) ile terpanlar (hopanlar), steranlar / diasteranlar ve aromatik hidrokarbonlar değerlendirilmiştir. Gaz Kromatogramındaki n-alkanların dağılımına göre genellikle analiz edilen petrol örneklerinde biyodegradasyonun gözlenmediği ve organik maddenin denizel kökenli olduğu belirlenmiştir. Pr/Ph, Pr/nC<sub>17</sub>, Ph/nC<sub>18</sub>, C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> TT, C<sub>31</sub> R/C<sub>30</sub> H ve düşük homohopan indeksi oranlarına göre çökeltme ortamının denizel/indirgen bir ortam olduğu ve C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub>, DBT/P oranı petrolün karbonatlı kaynak kayadan türediğini işaret etmiştir. Gamaseran indeksi petrolerin birikmesi sırasında normal tuzluluk derecesine sahip deniz suyunu göstermiştir. T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>, T<sub>s</sub>/(T<sub>m</sub>+T<sub>s</sub>), C<sub>29</sub> 20S / (20S + 20R) steran oranı, C<sub>29</sub> ββ / (αα + ββ) değerleri ve aromatik hidrokarbonlara dayanan GC-MS ölçümünden çıkarılan MPI-1, 4-MDBT / 1-MDBT parametreleri petrol oluşum alanını göstermiştir. Vitrinit yansıması (R<sub>o</sub>) analizine göre kaya örneklerin hidrokarbon üretimi için termal olarak olgunlaşmamış-olgun arasında olduğu, petrol örneklerin ise ileri olgun olduğunu belirlenmiştir. İncelenen petroler için karbon izotop (δ<sup>13</sup>C), C<sub>28</sub> / C<sub>29</sub> steran oranı, norkolestan (NCR) ve nordiakolestan (NDR) oranı gibi biyomarker yaş parametrelerine göre petrol örnekleri genel olarak Mesozoyik (Triyas-Jura) kökenlidir. Ancak, Paleozoyik (Permien) son aşamalarına karşılık gelen düzeyler de bulunmaktadır. GC ve GC-MS analizleri sonucunda incelenen tüm petrol örneklerinin petrol-petrol ve petrol-kaynak kaya

korelasyonlarında aynı kökene sahip oldukları belirlenmiştir ve aralarında çok iyi bir korelasyon olduğu görülmüştür.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Biyomarker, Hazar Havzası, Organik Jeokimya, Petrol, Piroliz

**JÜRİ:** Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY

Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK

Prof. Dr. Fuzuli YAĞMURLU

Prof. Dr. Mustafa Gürhan YALÇIN

Doç. Dr. Demet Banu KORALAY

## **ABSTRACT**

### **ORGANIC GEOCHEMICAL PROPERTIES OF JURA-TRIASSIC AGING ROCKS IN THE SOUTH PART OF CASPIAN BASIN (KAZAKHSTAN)**

**Tolganay JARASSOVA**

**PhD Thesis in Geological Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY**

**June 2020; 154 Pages**

Primorsk-Emba region is one of the main oil and gas regions of the Caspian Basin. The oil and gas resources of the Primorsk-Emba region range from 5 to 12 billion tons of oil and 2 to 6 trillion m<sup>3</sup> of natural gas. This study primarily concentrates on investigating the organic geochemistry and petroleum geology characteristics of sedimentary units that generated oil in the central Primorsk-Emba province. The study area is discussed in two sections as the East and West sections. 20 rock samples taken from the Jurassic units in the western part of the study area are characterized by Rock-Eval pyrolysis analysis. Using TOC, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, T<sub>max</sub>, HI, OI, PI, PY and S<sub>2</sub> / S<sub>3</sub> values organic matter amount, hydrocarbon production potential, type of organic matter, the maturity of organic matter were determined. According to the Rock-Eval and TOC results Jurassic aged rocks generally have a petroleum potential ranging from weak to excellent, the organic matter is between Type II (oil-prone), Type II-III (gas-oil) and Type III (gas-prone), and the degree of maturation is an immature-mature stage. Biomarker analyzes were also performed on oil samples. 9 oil samples were collected from West, 42 oil samples were collected from East part were characterized by geochemical methods including gas chromatography (GC) and gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). N-alkanes and isoprenoids were evaluated by high-resolution gas chromatography (GC-HR), terpanes (hopanes), steranes / diasteranes and aromatic hydrocarbons were evaluated by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The GC and GC-MS data obtained, it has been determined whether the paleoenvironment characteristics of the study area, hydrocarbon potential, organic matter type, maturity level of organic matter and whether it is affected by biodegradation. Similarities between the East and West sections are revealed. Distribution of n-alkanes in the Gas Chromatogram showed that no biodegradation was observed in oil samples, source rock deposited in a marine environment under reducing conditions and an organic matter that occurred were generated by marine carbonates. According to Pr / Ph, Pr / nC<sub>17</sub>, Ph / nC<sub>18</sub>, C<sub>26</sub> / C<sub>25</sub> TT, C<sub>31</sub> R / C<sub>30</sub> H and low homohopan index ratios, the deposition environment is a marine / reducing and C<sub>29</sub> / C<sub>30</sub>, DBT / P ratios the oil is derived from carbonated source rock. Gamaseran index showed sea water with normal salinity during the accumulation of oil. Based on maturity parameters such as T<sub>s</sub> / T<sub>m</sub>, T<sub>s</sub> / (T<sub>m</sub> + T<sub>s</sub>), C<sub>29</sub> 20S / (20S + 20R) and C<sub>29</sub> ββ / (αα + ββ) steran ratios, MPI-1 and 4-MDBT / 1-MDBT values subtracted from GC-MS measurement based on aromatic hydrocarbons, studied oils are mature and located on the oil generation window. According to the vitrinite reflection (R<sub>o</sub>) analysis, it was determined that rock samples were between thermally immature-mature for hydrocarbon production and oil samples were advanced mature. According to C<sub>28</sub> / C<sub>29</sub>, norcholestane (NCR)/nordiacholestane (NDR) biomarker age parameters for the studied oils and carbon isotope (δ<sup>13</sup>C), oil samples are generally of Mesozoic

(Triassic-Jurassic) origin, but there are also levels corresponding to the Paleozoic (Permian) late stages. The starplots of oil samples showed similar source origin and oils from reservoirs are genetically related.

**KEYWORDS:** Biomarker, Caspian Basin, Organic Geochemistry, Petroleum, Pyrolysis

**COMMITTEE:** Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY

Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK

Prof. Dr. Fuzuli YAĞMURLU

Prof. Dr. Mustafa Gürhan YALÇIN

Assoc. Prof. Dr. Demet Banu KORALAY

## ÖNSÖZ

2016-2020 yılları arasında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda doktora tezi olarak bu çalışma hazırlanmıştır. Çalışma Hazar Havzası'nın güneyinde Primorsk-Emba bölgesinde bulunan petrol sahasındaki petrol oluşturabilecek sedimanter birimlerin organik jeokimyası ve petrol jeolojisi özellikleri incelenmesine odaklanmıştır. Hazar Havzasının güneyinde Primorsk-Emba bölgesinde petrol üretimi yapılmaktadır. Ancak petrolün ana kayası ve olgunluğu hakkında net bilgiler bulunmamaktadır. Bu çalışma ile Rock-Eval ve Biyomarkerler gibi organik jeokimya yöntemleri ile ana kayanın jeolojik ortamı, organik maddenin miktarı, olgunluğu gibi karakterleri ortaya çıkarılmıştır.

Öncelikle tez konusunu seçerken çalışma koşullarımı göz önünde bulundurup bana yardımcı olan, tez çalışmamın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen,engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Prof. Dr. Mehmet ALTUNSOY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamın hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini, tecrübelerini ve değerli zamanlarını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan ve tez izleme komitesi üyesi olan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Orhan ÖZÇELİK'e ve Sayın Doç. Dr. Demet Banu KORALAY'a (Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi), kaynak aramak için yardım talep ettiğim Atyrau'da (Kazakistan) faaliyet gösteren AŞ Embamunaygas yönetim kurulu üyelerine, Jeolojik Araştırma Departmanı Müdürü Shaykhan MUKHAMETRAKHİMOV'a ve Jeoloji Mühendisi Daniyar ABSALYAMOV'a, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen KaspiMunayGaz Bilimsel Araştırma ve Tasarım Enstitüsü Müdürü Nariman SARSENBKOV'a ve Petrol Jeokimyası Laboratuvar Başkanı Yesimkhan SEİTKHAZİYEV'e ve doktora sürecimin her aşamasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Akdeniz Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Başkanı Sayın Prof.Dr. Mustafa Gürhan YALÇIN'a ve tüm öğretim elemanlarına teşekkür ve minnetimi özellikle belirtmek istiyorum.

Tüm eğitim hayatım boyunca tüm zorlukları benimle göğüsleyen, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan aileme ve çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                            |       |
|------------------------------------------------------------|-------|
| ÖZET.....                                                  | i     |
| ABSTRACT .....                                             | iii   |
| ÖNSÖZ.....                                                 | v     |
| AKADEMİK BEYAN .....                                       | viii  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR.....                               | ix    |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                       | xiii  |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                    | xviii |
| 1. GİRİŞ.....                                              | 1     |
| 1.1. Çalışmanın Amacı .....                                | 1     |
| 1.2. İnceleme Alanının Konumu ve Morfolojisi .....         | 2     |
| 1.3. Önceki Çalışmalar .....                               | 5     |
| 2. KAYNAK TARAMASI.....                                    | 11    |
| 2.1. Petrol Kavramı ve Oluşumu .....                       | 11    |
| 2.2. Toplam Organik Karbon (TOC) ve Piroliz Verileri ..... | 16    |
| 2.2.1. Organik Madde Miktarı.....                          | 16    |
| 2.2.2. Organik Madde Tipi .....                            | 17    |
| 2.2.3. Organik Madde Olgunluğu .....                       | 21    |
| 2.2.4. Kaynak Kaya Potansiyeli.....                        | 22    |
| 2.3. Biyomarker Jeokimyası .....                           | 24    |
| 2.3.1. N-alkan ve İzoprenoidler .....                      | 28    |
| 2.3.2. Terpanlar ve Steranlar .....                        | 33    |
| 2.3.3. Aromatik bileşikler.....                            | 39    |
| 2.4. Vitrit Yansıma ( $R_o$ ) Ölçümü .....                 | 40    |
| 2.5. Karbon izotop.....                                    | 40    |
| 3. MATERYAL VE METOT.....                                  | 42    |
| 3.1 Büro Çalışmaları.....                                  | 42    |
| 3.2 Arazi Çalışmaları.....                                 | 42    |
| 3.3 Laboratuvar Çalışmaları.....                           | 42    |
| 3.3.1. Piroliz Analizi .....                               | 43    |
| 3.3.2. Örnekleri Hazırlama .....                           | 44    |

|                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.3. Gaz Kromatografi (GC) Analizi .....                                        | 46  |
| 3.3.4. Kolon Kromatografi Analizi .....                                           | 48  |
| 3.3.5. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi .....                | 48  |
| 3.3.6 Karbon İzotop Analizleri .....                                              | 49  |
| 3.3.7. Vitrinit Yansıma ( $R_o$ ) Ölçümü .....                                    | 50  |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....                                                     | 51  |
| 4.1. Bölgesel Jeoloji .....                                                       | 51  |
| 4.2. Stratigrafi.....                                                             | 54  |
| 4.2.1. Mesozoyik Birimler.....                                                    | 55  |
| 4.2.2.Senozoyik Birimler .....                                                    | 56  |
| 4.3 Petrol'ün Bulunduğu Düzeyler.....                                             | 56  |
| 4.4. Organik Jeokimyasal-Petrografik Özellikleri.....                             | 59  |
| 4.4.1. Rock-Eval Analizi .....                                                    | 59  |
| 4.4.1.1. Organik Madde Miktarı ve Hidrokarbon Üretme Potansiyeli.....             | 60  |
| 4.4.1.2. Organik Madde Türü .....                                                 | 63  |
| 4.4.1.3. Organik Maddenin Olgunluğu.....                                          | 66  |
| 4.4.2. Vitrinit yansıması analizi.....                                            | 68  |
| 4.4.3. İnceleme Alanının Batı Bölümüne ait Birimlerin Biyomarker Jeokimyası ..... | 68  |
| 4.4.3.1 Gaz Kromatografi Analizi.....                                             | 69  |
| 4.4.3.2 Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrik Analizler .....                      | 76  |
| 4.4.4. Vitrinit yansıması analizi.....                                            | 86  |
| 4.4.5. İnceleme Sahasının Doğu Bölümüne Ait Birimlerin Biyomarker Jeokimyası..... | 87  |
| 4.4.5.1 Gaz Kromatografi Analizi.....                                             | 88  |
| 4.4.5.2 Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrik Analizler .....                      | 100 |
| 4.4.6. Karbon İzotop İncelemeleri .....                                           | 135 |
| 5. SONUÇLAR.....                                                                  | 136 |
| 6. KAYNAKLAR .....                                                                | 140 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                          |     |

## **AKADEMİK BEYAN**

Doktora Tezi olarak sunduğum “Hazar Havzası (Kazakistan) Güneyindeki Petrollü Jura-Triyas Yaşlı Kayaçların Organik Jeokimyasal Özellikleri” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

24 /06 /2020

Tolganay JARASSOVA



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

|                                                 |                     |
|-------------------------------------------------|---------------------|
| %                                               | : Yüzde             |
| ‰                                               | : Binde             |
| $\delta$                                        | : İzotop            |
| $\mu\text{l}$                                   | : Mikrolitre        |
| $^{\circ}\text{C}$                              | : Derece santigrat  |
| C                                               | : Karbon            |
| $\text{CaCO}_3$                                 | : Kalsiyum karbonat |
| $\text{CH}_2$                                   | : Metilen           |
| $\text{CH}_3$                                   | : Metoksil          |
| $\text{CO}_2$                                   | : Karbondioksit     |
| cm                                              | : Santimetre        |
| G                                               | : Gram              |
| H                                               | : Hidrojen          |
| $\text{C}_{31}\text{R} / \text{C}_{30}\text{H}$ | : Hopan             |
| $\text{H}_2\text{S}$                            | : Hidrojen sülfür   |
| Kg                                              | : Kilogram          |
| Km                                              | : Kilometre         |
| M                                               | : Metre             |
| $\text{m}^2$                                    | : Metrekare         |
| $\text{m}^3$                                    | : Metreküp          |
| mg                                              | : Miligram          |
| mm                                              | : Milimetre         |
| MPa                                             | : Mega paskal       |

|                  |                                                                         |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| N                | : Azot                                                                  |
| Ni               | : Nikel                                                                 |
| O                | : Oksijen                                                               |
| OH               | : Hidroksit                                                             |
| P                | : Olasılık                                                              |
| pH               | : Hidrojenin gücü                                                       |
| ppb              | : Milyarda bir birim                                                    |
| ppm              | : Milyonda bir birim                                                    |
| r                | : Korelasyon katsayısı                                                  |
| R <sub>o</sub>   | : Vitrinit yansıması                                                    |
| S                | : Kükürt                                                                |
| SiO <sub>2</sub> | : Silisyum dioksit                                                      |
| S <sub>1</sub>   | : Kaya içerisinde serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı             |
| S <sub>2</sub>   | : Kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan hidrokarbon miktarı     |
| S <sub>3</sub>   | : Kerojenin ısısal parçalanmasından açığa çıkan CO <sub>2</sub>         |
| S <sub>4</sub>   | : S <sub>2</sub> kaydedildikten sonra geri kalan organik karbon miktarı |
| SH               | : Mercapto                                                              |
| T <sub>max</sub> | : S <sub>2</sub> pikinin maksimuma ulaştığı noktadaki sıcaklık değeri   |
| V                | : Vanadyum                                                              |
| wt.              | : ağırlık.                                                              |

### **Kısaltmalar**

|     |                                |
|-----|--------------------------------|
| API | : Amerikan Petrol Enstitüsü    |
| BDT | : Bağımsız Devletler Topluluğu |
| BNH | : 28,30-Bisnorhopan            |

|                |                                          |
|----------------|------------------------------------------|
| CPI            | : Karbon Tercih İndeksi                  |
| ÇKK            | : Çözülmemiş Kompleks Karışımı           |
| DBT / P        | : Dibenzotiyofen / fenantren             |
| DNH            | : 28,30-dinorhopan                       |
| Eh             | : Redoks potansiyeli                     |
| GC             | : Gaz kromatografi                       |
| GC-HR          | : Yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi |
| GC-MS          | : Gaz kromatografi-Kütle Spektrometresi  |
| HC             | : Hidrokarbon                            |
| HI             | : Hidrojen İndeksi                       |
| IFP            | : Fransa Petrol Enstitüsü                |
| K              | : Kuzey                                  |
| KFE            | : Katı Faz Ekstraksiyonu                 |
| K <sub>i</sub> | : İzoprenoid Oranı                       |
| MDBT           | : Metildibenzotiofen                     |
| MPI            | : Metilfenantren İndeksi                 |
| NCR            | : Norkolestan Oranı                      |
| NDR            | : Nordiakolestan Oranı                   |
| OEP            | : Teklerin Çiftler Üzerine Baskınlığı    |
| OI             | : Oksijen İndeksi                        |
| OM             | : Organik Madde                          |
| OSA            | : Oil Show Analyzer                      |
| PAH            | : Polinükleer Aromatik hidrokarbonlar    |
| PBB            | : Programlanmış Basınçlı Buharlaştırıcı  |
| PI             | : Üretim indeksi                         |

|                |                                     |
|----------------|-------------------------------------|
| Ph             | : Fitan                             |
| Pr             | : Pristan                           |
| PP             | : Üretim Potansiyeli                |
| RE             | : Rock-Eval                         |
| SIM            | : Seçilen İyon İzleme               |
| SPE            | : Katı Faz Ekstraksiyonu            |
| SRM            | : Seçilmiş Reaksiyon İzlemi         |
| TAI            | : Termal Alterasyon İndeksi         |
| TAR            | : Karasal/Denizel Oranları          |
| TNH            | : 25,28,30-trisnorhopan             |
| T <sub>m</sub> | : Trisnorhopan                      |
| T <sub>s</sub> | : Trisnorneohopan                   |
| TOC            | : Toplam Organik Karbon             |
| TT             | : Trisiklik terpan                  |
| USGS           | : Amerika Jeoloji Birliği           |
| UV             | : Ultraviyole                       |
| VPDB           | : Vienna-Pee Dee Belemnite standart |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 1.1.</b> Kazakistan sedimanter havzaları ve inceleme alanına ait yer bulduru haritası (Eventov vd. 1974'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                | 2  |
| <b>Şekil 1.2.</b> Kazakistan'ın petrol ve gaz sahaları (www.azernews.az'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                                                         | 3  |
| <b>Şekil 1.3.</b> Batı Kazakistan'ın genel görünümü ve petrol-gaz alanları (https://www.knoc.co.kr'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                              | 4  |
| <b>Şekil 2.1.</b> Tortul kayaçlardaki organik maddelerin bileşimi (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                                         | 11 |
| <b>Şekil 2.2.</b> Hidrokarbon kaynak kaya bileşimi (Brooks vd. 1987'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                                                             | 12 |
| <b>Şekil 2.3.</b> Ham petrolün bileşimini gösteren üçlü diyagram: doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve reçineler+asfaltenler (210°C üzerinde kaynayan fraksiyonda); izofrekans konturlarının oluşumu için 10:10:10 üçgen birim kullanılmıştır (Tissot ve Welte 1984'ten değiştirilerek alınmıştır)..... | 13 |
| <b>Şekil 2.4.</b> 210°C'nin üzerinde ısıdaki fraksiyon hidrokarbonların bileşimini gösteren üçlü şema: n+izo-alkanlar (veya parafinler), sikloalkanlar (naftenler) ve IFP ile analiz edilen ham petrol için aromatikler (Tissot ve Welte 1984'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                   | 14 |
| <b>Şekil 2.5.</b> Organik maddeden hidrokarbon oluşumu (Tissot ve Welte 1984'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                                                    | 15 |
| <b>Şekil 2. 6.</b> a) H/C ve O/C atom oranlarının ilişkisini gösteren diyagram; b) HI-OI diyagramı (Van Krevelen diyagramı) (Jones ve Edison 1978'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                               | 18 |
| <b>Şekil 2.7.</b> Van Krevelen diyagramı (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır).....                                                                                                                                                                                                                   | 20 |
| <b>Şekil 2.8.</b> Piroliz yöntemleri ile kaynak kaya olgunluğunun karakterizasyonu. Dönüşüm oranı ve / veya en yüksek sıcaklık $T_{max}$ , termal evrimin bir göstergesi olarak kullanılabilir (Tissot ve Welte 1984'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                            | 22 |
| <b>Şekil 2.9.</b> Canlı organizmalar tarafından üretilen kimyasalların biyosentezi ve diyajenez yoluyla üretilen eşdeğerleri (Hsu vd. 2011'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                      | 24 |
| <b>Şekil 2.10.</b> Fitolden pristan ve fitanın diyajenetik kökeni (klorofilin yan zincirinden türetilmiştir) (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır).....                                                                                                                                                    | 30 |
| <b>Şekil 2.11.</b> Pr/nC <sub>17</sub> ve Ph/nC <sub>18</sub> diyagramı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır).....                                                                                                                                                                                         | 31 |
| <b>Şekil 2.12.</b> 25, 28, 30-Trisnorhopan (TNH) ve 28, 30-bisnorhopan (BNH) (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır).....                                                                                                                                                                                    | 34 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 2.13.</b> C <sub>27</sub> , C <sub>28</sub> ve C <sub>29</sub> 'un normal steranlarının üçlü diyagramı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                  | 38 |
| <b>Şekil 2.14.</b> Doğal gaz, ham petrol ve onların kaynak malzemelerinin karbon izotop oranları (Stahl 1979' dan değiştirilerek alınmıştır).....                                                                                                                                                                                      | 41 |
| <b>Şekil 3.1.</b> Rock-Eval piroliz yönteminde analiz döngüsü, örneklerin kaydedilmesi ve petrol araştırmalarına uygulanması (Espitalie vd. 1977'den değiştirilerek alınmıştır).....                                                                                                                                                   | 44 |
| <b>Şekil 3.2.</b> Petrol numunelerinden doymuş aromatik ve porfirin polar fraksiyonların ayrılması için alüminyum kolon. Bu şekilde, alümina ve numuneyi (alt) içeren sütun, fraksiyonları ayırmak için kullanılan efir: heksan karışımını yerleştirmek üzere başka bir sütun (Peters vd. 1993'ten değiştirilerek alınmıştır) .....    | 45 |
| <b>Şekil 3.3.</b> Tipik bir gaz kromatografisi / kütle spektrometresi altı işlevi gerçekleştirir (soldan sağa): (1) gaz kromatografisi ile bileşik ayırma; (2) ayrılmış bileşiklerin kütle spektrometresinin iyonlaştırıcı odasına aktarılması; (3) bileşiklerin uçuş borusundan (Peters vd. 1993'ten değiştirilerek alınmıştır) ..... | 46 |
| <b>Şekil 3.4.</b> Bileşiklerin ayrıştırılması için kullanılan gaz kromatografisinin ayrıntılı görünümü. Hareketli ve sabit fazlar arasında tekrar tekrar bölümlenmelerinden kaynaklanan, kromatografik kolonun aşağı hareketi sırasında bileşiklerin ayrılmasını gösterir (Peters vd. 1993'ten değiştirilerek alınmıştır) .....        | 47 |
| <b>Şekil 3.5.</b> Petrol ve bitüm analizi için fraksiyonlara ayırma prosedürünü gösteren akış şeması. GCMS - gaz kromatografisi / kütle spektrometresi, MS - kütle spektrometresi, HPLC - yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Peters vd. 1993'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                | 48 |
| <b>Şekil 3.6.</b> $\delta^{13}\text{C}$ veya $\delta^2\text{H}$ ölçümleri için yapılandırılabilen gaz kromatografi-izotop oranı kütle spektrometresi (GC-IRMS) sisteminin basitleştirilmiş şeması (Pedentchouk ve Turich 2018'den değiştirilerek alınmıştır).....                                                                      | 49 |
| <b>Şekil 3.7.</b> Petrol üretimi bölgeleri (Dow 1977b'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                                                                                             | 50 |
| <b>Şekil 4.1.</b> Kazakistan'ın genel jeolojik haritası ( <a href="https://ru.wikipedia.org">https://ru.wikipedia.org</a> 'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                        | 51 |
| <b>Şekil 4.2.</b> Kazakistan'ın jeolojik haritası ( <a href="http://www.gis.geology.gov.kz">http://www.gis.geology.gov.kz</a> 'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                    | 52 |
| <b>Şekil 4.3.</b> Sismik verilere göre Hazar Havzası boyunca alınan güney-kuzey yönlü jeolojik kesit (Blackbour 2015'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                                                              | 53 |
| <b>Şekil 4.4.</b> Çalışma alanını ve yakın çevresinin jeoloji haritası ( <a href="http://www.gis.geology.gov.kz">http://www.gis.geology.gov.kz</a> 'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                                               | 54 |

|                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 4.5.</b> İnceleme sahasının Batı bölümünün yapısal haritası: a) Kalloviyen horizonu boyunca jeolojik kesit; b) üretim zonu kesiti (Bulekbayev vd. 1996'dan değiştirilerek alınmıştır) ..... | 58 |
| <b>Şekil 4.6.</b> İnceleme sahasının Doğu bölümünün yapısal haritası: a) Jeolojik kesit; b) üretim zonu kesiti (Bulekbayev vd., 1996'dan değiştirilerek alınmıştır) .....                            | 58 |
| <b>Şekil 4.7.</b> Toplam organik karbon (TOC, %) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                   | 60 |
| <b>Şekil 4.8.</b> S <sub>1</sub> -TOC diyagramı (Hunt, 1996'dan değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                     | 61 |
| <b>Şekil 4.9.</b> S <sub>2</sub> -TOC ve S <sub>2</sub> -S <sub>1</sub> parametrelerine göre kaynak kayanın petrol potansiyeli (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır) .....            | 62 |
| <b>Şekil 4.10.</b> HI (mg HC/g TOC) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                | 63 |
| <b>Şekil 4.11.</b> HI-OI kerojen tipi sınıflaması (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                         | 64 |
| <b>Şekil 4.12.</b> İncelenen örneklerin HI-T <sub>max</sub> diyagramındaki dağılımı (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                       | 65 |
| <b>Şekil 4.13.</b> İncelenen örneklerin S <sub>2</sub> -TOC diyagramı ve organik madde türleri (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                            | 65 |
| <b>Şekil 4.14.</b> HI-TOC diyagramı (Jackson vd. 1985'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                           | 66 |
| <b>Şekil 4.15.</b> T <sub>max</sub> (°C) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                           | 66 |
| <b>Şekil 4.16.</b> Üretim İndeksine (PI) ve T <sub>max</sub> 'a bağlı olarak kerojen dönüşümü (Peters 1986'dan değiştirilerek alınmıştır) .....                                                      | 67 |
| <b>Şekil 4.17.</b> R <sub>o</sub> (%) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                              | 68 |
| <b>Şekil 4.18.</b> Petrol örneklerine ait gaz kromatografi analiz sonuçları .....                                                                                                                    | 70 |
| <b>Şekil 4.19.</b> OEP-CPI diyagramına göre olgunlaşma düzeyi (Adedosu 2009'dan değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                     | 74 |
| <b>Şekil 4.20.</b> Pr/nC17-Ph/nC18 diyagramında incelenen örneklerin çökelme ortamı özellikleri ve organik madde tipleri (Hunt 1996'dan değiştirilerek alınmıştır) .....                             | 75 |
| <b>Şekil 4.21.</b> Kaynağa bağlı normal alkan ve izoprenoid oranları (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                           | 76 |
| <b>Şekil 4.22.</b> Terpanların çoklu reaksiyon izlemede (MRM) kromato-kütle fragmentogramları ....                                                                                                   | 76 |
| <b>Şekil 4.23.</b> SIM rejiminde steran ve diasteranların kromato-kütle fragmentogramları .....                                                                                                      | 78 |

|                                                                                                                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.24.</b> Örneklerin olgunlaşma derecesini gösteren $C_{29} T_s / C_{29} T_m - T_s / T_m$ diyagramı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                   | 80  |
| <b>Şekil 4.25.</b> Farklı petrol örneklerindeki $T_s / (T_m + T_s)$ parametresinin dağılımını (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır).....                                   | 80  |
| <b>Şekil 4.26.</b> $C_{29}/C_{30}$ hopan parametresinin dağılımı (Ten Haven vd. 1988; Fan vd. 1987'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                              | 81  |
| <b>Şekil 4.27.</b> $C_{29}$ steran izomerasyonuna dayanan termal olgunluk korelasyonu (Seifert ve Moldowan 1986'dan değiştirilerek alınmıştır) .....                                 | 82  |
| <b>Şekil 4.28.</b> Yaş ilişkili $C_{28}/C_{29}$ steran oranı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                   | 83  |
| <b>Şekil 4.29.</b> Norkolestan (NCR) ve Nordiakolestan (NDR)oranı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                              | 83  |
| <b>Şekil 4.30.</b> SIM rejiminde petrol örneklerinin kütle fragmentogramları .....                                                                                                   | 84  |
| <b>Şekil 4.31.</b> İncelenen petrol için DBT/P ve Pr/Ph çizelgesi (Hughes vd. 1995'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                              | 85  |
| <b>Şekil 4.32.</b> n-alkanlar ve izoprenoid konsantrasyonu ile perol korelasyonu.....                                                                                                | 86  |
| <b>Şekil 4.33.</b> Petrol örneklerinin GC-MS sonuçlarını kullanan yıldızlı diyagram (Star plot) .....                                                                                | 86  |
| <b>Şekil 4.34.</b> Batı bölümü örneklerine ait $R_o$ (%) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                           | 87  |
| <b>Şekil 4.35.</b> İnceleme sahasının doğu bölümüne ait petrolerin n-alkan ve izoprenoid gaz kromatogramları.....                                                                    | 89  |
| <b>Şekil 4.36.</b> OEP-CPI diyagramına göre olgunlaşma düzeyi (Adedosu 2009'dan değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                     | 97  |
| <b>Şekil 4.37.</b> Kaynağa bağlı normal alkan ve izoprenoid oranları (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                           | 98  |
| <b>Şekil 4.38.</b> Pr-Ph diyagramına göre çökelme koşulları (Hakimi vd. 2012'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                    | 99  |
| <b>Şekil 4.39.</b> $Pr/nC_{17}$ - $Ph/nC_{18}$ diyagramında incelenen örneklerin çökelme ortamı özellikleri ve organik madde tipleri (Hunt 1996'ten değiştirilerek alınmıştır) ..... | 100 |
| <b>Şekil 4.40.</b> Terpanlar (hopanlar), steranlar / diasteranlar, izosteranlarının kütle fragmentogramı.....                                                                        | 101 |
| <b>Şekil 4.41.</b> Örneklerin olgunlaşma derecesini gösteren $C_{29} T_s / C_{29} T_m - T_s / T_m$ diyagramı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                   | 117 |



|                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Şekil 4.42.</b> Petrol örneklerindeki $T_s/(T_m+T_s)$ parametresinin dağılımını (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                              | 118 |
| <b>Şekil 4.43.</b> $C_{29}/C_{30}$ H parametresinin dağılımı (Ten Haven vd. 1988; Fan vd. 1987'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                   | 119 |
| <b>Şekil 4.44.</b> Depolanma ortamı, organik madde tipi steran bileşimleri arasındaki ilişkiyi gösteren $C_{27}$ , $C_{28}$ , $C_{29}$ üçgen diyagramı (Huang ve Meinschein 1979'dan değiştirilerek alınmıştır) ..... | 120 |
| <b>Şekil 4.45.</b> $C_{29}$ 20S/(20S+20R) ve $C_{29}$ $\beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$ steranlar olgunlaşma değerleri (Seifert ve Moldowan 1986'dan değiştirilerek alınmıştır) .....                          | 121 |
| <b>Şekil 4.46.</b> $C_{28}/C_{29}$ steran oranı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                                 | 121 |
| <b>Şekil 4.47.</b> Kuyudaki aromatik bileşenlerin kütle fragmentogramları.....                                                                                                                                        | 122 |
| <b>Şekil 4.49.</b> İncelenen petrol örnekleri için dibenzotiofen/fenantren ve Pr/Ph şeması (Hughes vd. 1995'ten değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                      | 133 |
| <b>Şekil 4.50.</b> Petrol-petrol ve petrol-kaynak korelasyonu için GC ve GC – MS parametrelerini kullanarak yıldız diyagramlarının (Star plot) çizimi.....                                                            | 134 |
| <b>Şekil 4.51.</b> Karbon izotopları kaynak yaş dağılımı (Hakimi vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır) .....                                                                                                        | 135 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 2.1.</b> Petrol, bitüm ve kerojenin elementer bileşimi (%) (Peters ve Cassa 1994) .....                                                                                                                 | 12 |
| <b>Çizelge 2.2.</b> Toplam organik karbon miktarına göre ana kaya sınıflamaları .....                                                                                                                              | 16 |
| <b>Çizelge 2.3.</b> Toplam organik maddenin organik karbon içeriğinden hesaplanması için dönüşüm faktörleri (Tissot ve Welte 1984).....                                                                            | 17 |
| <b>Çizelge 2.4.</b> Kerogen tipleri, oluşumları ve kimyasal bileşimleri (Diyajenez sonunda) (Walters 2007) .....                                                                                                   | 18 |
| <b>Çizelge 2.5.</b> Hidrokarbonun tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters 1986).....                                                                                                                    | 21 |
| <b>Çizelge 2.6.</b> Isısal olgunlaşma seviyesini tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters 1986) .....                                                                                                           | 21 |
| <b>Çizelge 2.7.</b> Kaynak kaya üretim potansiyelini tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters 1986) .....                                                                                                       | 22 |
| <b>Çizelge 2.8.</b> Olgunlaşmamış kaynak kayaların petrol potansiyelini (miktarını) tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters ve Cassa 1994) .....                                                               | 23 |
| <b>Çizelge 2.9.</b> Kerojen tipi (kalitesi) ve oluşan ürünlerin karakterini tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters ve Cassa 1994).....                                                                        | 23 |
| <b>Çizelge 2.10.</b> Olgunlaşma aşamasını gösteren jeokimyasal parametreler (Peters ve Cassa 1994) .....                                                                                                           | 23 |
| <b>Çizelge 2.11.</b> Biyolojik girdi veya depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerlar (bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005) .....                          | 25 |
| <b>Çizelge 2.12.</b> Biyodegradasyona uğramamış denizel, karasal ve gölsel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri (Peters vd. 2005) ..... | 27 |
| <b>Çizelge 2.13.</b> Seçilmiş asiklik alkan homologları, n-alkan izomerlerinin kaynama noktaları ve izomerlerin sayısı (Peters vd. 1993).....                                                                      | 28 |
| <b>Çizelge 2.14.</b> Biyolojik girdi ve depolanma ortamı olarak asiklik (halkalı olmayan) biyomarkerler (bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005) .....                     | 29 |
| <b>Çizelge 2.15.</b> Petrolün karbonat ve şeyl kaynaklı kayaçlarda bazı özellikleri (Peters vd. 2005) .....                                                                                                        | 30 |
| <b>Çizelge 2.16.</b> Isısal olgunluk parametreleri (Peters ve Cassa 1994).....                                                                                                                                     | 40 |

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Çizelge 4.1.</b> Jura birimleri kaya örneklerinin Toplam Organik Karbon (TOC) ve Rock-Eval piroliz analiz sonuçları ..... | 59  |
| <b>Çizelge 4.2.</b> SPE sonucuna göre petrol fraksiyon ağırlıkları .....                                                     | 69  |
| <b>Çizelge 4.3.</b> Gaz kromatografi sonuçları.....                                                                          | 73  |
| <b>Çizelge 4.4.</b> Gaz kromatografi-kütle spektrometri sonuçları .....                                                      | 79  |
| <b>Çizelge 4.5.</b> İnceleme sahasının Batı bölümü örneklerine ait aromatik hidrokarbon parametreleri .....                  | 84  |
| <b>Çizelge 4.6.</b> SPE sonucuna göre petrol fraksiyonun ağırlıkları .....                                                   | 88  |
| <b>Çizelge 4.7.</b> Gaz kromatografi sonuçları.....                                                                          | 96  |
| <b>Çizelge 4.8.</b> Çalışmada gaz kromatografi-kütle spektrometrisi ile elde edilen petrolerin sonuçları .....               | 115 |
| <b>Çizelge 4.9.</b> İncelenen petrol örneklerinin aromatik fraksiyonunun GC – MS analiz sonucu....                           | 132 |

## 1. GİRİŞ

Kazakistan doğal kaynakları ve coğrafyası itibarıyla çok umut verici bir ülkedir. Mineral ve hammadde yataklarının hacim ve çeşidi bakımından dünyanın sayılı ülkelerinden biridir.

Kazakistan'da 1225 çeşit mineral içeren 493 yatak bulunmaktadır. Uranyum, krom, kurşun ve çinko yataklarının zenginliği dünya ikincisi, manganda dünya üçüncüsü, bakırda da dünya beşincisidir. Kömür, demir ve altın rezervleri itibarıyla Kazakistan dünya sıralamasında ilk on ülke arasında; doğalgaz, petrol ve alüminyum rezervlerinde de ilk on yedi ülke arasında yer almaktadır (Yüksel 2009).

Petrol üretimi Kazakistan Cumhuriyeti ekonomisinin ana ve en dinamik sektörüdür. Petrol ülkeye gayri safi yurtiçi hasıla, mali gelir ve döviz kazançlarının önemli bir bölümünü sağlamaktadır. Kazakistan kanıtlanmış petrol ve kondensat rezervlerine göre dünyada 12. ve petrol üreten lider ülkelerin sıralamasında 23. durumdadır. Kazakistan topraklarında dünyanın kanıtlanmış hidrokarbon rezervlerinin % 2'si bulunmaktadır. Kazakistan'da 105 petrol, 33 petrol ve gaz, 30 petrol gaz kondensat, 12 gaz kondensat ve 20 gaz yatakları dahil olmak üzere 200'den fazla petrol ve gaz yatakları araştırılarak tanımlanmıştır. Araştırmalara göre kanıtlanmış petrol rezervi 3,9 trilyon ton, gaz 2.7 trilyon m<sup>3</sup>'dür (<https://www.bp.com>).

Araştırılan petrol ve gazın çoğunluğu Hazar Havzasında yer almaktadır. 122 petrol ve gaz yatağı bulunmakta olup Kazakistan hidrokarbon miktarının % 80'ini içermektedir. Genel olarak ülkenin petrol üretiminin % 44'ü ve gaz üretiminin % 49'u bu bölgenin içerisinde. Bölgede jeolojik keşif çalışmalarının etkili bir şekilde yürütülmesi için bu havzanın modelinin bilimsel temellerinin geliştirilmesi gerekmektedir. Söz konusu petrollü kayaçların potansiyellerinin değerlendirilmesi ve organik jeokimyasal özelliklerinin de incelenmesi ile bu konuda akademik ve endüstriyel önemli bilgiler elde edilebilecektir (Yüksel 2009).

### 1.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada Hazar Havzasının güneyinde Primorsk-Emba bölgesinde bulunan petrol sahasındaki petrol oluşturabilecek sedimanter birimlerin organik jeokimyası ve petrol jeolojisi özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre petrollü kayaçlar organik jeokimyasal açıdan değerlendirilmiştir. Çalışma alanının Batı bölümündeki Jura yaşlı birimlerden 20 adet kaya örnekleri piroliz yöntemleri ile organik madde miktarı ve hidrokarbon üretme potansiyeli, organik madde tipi, organik maddenin olgunluğu, kaynak kaya çökelim ortamı, kaynak kaya litolojisi ve vitrinit yansıması (R<sub>o</sub>) ile olgunluk evresi değerlendirilmiştir. İnceleme sahasının Batı bölümünden 9 örnek ve Doğu bölümünden 42 örnek olmak üzere toplam 51 adet petrol örnekleri üzerinde biyomarker analizleri gerçekleştirilmiştir. İleri düzey teknikler olan yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi (GC-HR) ile n-alkanlar ve izoprenoidler, düşük termal kütle gaz kromatografisi (GC-LTM) ile aromatik hidrokarbonlar, gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) ile terpanlar (hopanlar), steranlar/diasteranlar ve aromatik hidrokarbonlar analiz edilmiştir. Karbon izotop ( $\delta^{13}\text{C}$ ) incelemeleri ile organik madde türleri ve kaynak kaya yaşı belirlenmiştir.

## 1.2. İnceleme Alanının Konumu ve Morfolojisi

Kazakistan, Avrasya kıtasının merkezi bölümünde yer almaktadır. Toprakları 2 724 900 m<sup>2</sup>'dir. Bu, BDT ülkelerinde (Rusya, Beyaz Rusya, Ukrayna, Kazakistan, Ermenistan, Azerbaycan, Moldova, Özbekistan, Gürcistan, Türkmenistan, Kırgızistan Tacikistan) ikinci ve dünyadaki en büyük dokuzuncu ülke konumundadır. Kazakistan'ın Çin, Kırgızistan, Türkmenistan, Özbekistan ve Rusya ile sınırları bulunmakta olup bu sınırların toplam uzunluğu 12 187 km'dir (Yüksel 2009).

Araştırmalar sonucunda elde edilen bilgilere göre Kazakistan'da 15 sedimanter havza bulunmaktadır. Bunlar; 5 ana petrol ve gaz (Hazar, Üstürt-Bozaşı, Mangıstau, Güney Torgay ve Şu-Sarısu) ve 10 gelişmemiş az araştırılmış hazvalardır (Aral, Sırdarya, Balkaş, Teniz, Ertis, Zaysan, Alaköl, İle, Kuzey Kazakistan ve Kuzey Torgay) (Şekil 1.1). Bulunan petrol ve gazın çoğunluğu Hazar havzasında yoğunlaşmıştır (Eventov vd. 1974).



**Şekil 1.1.** Kazakistan sedimanter havzaları ve inceleme alanına ait yer bulduru haritası (Eventov vd. 1974'ten değiştirilerek alınmıştır)

Hazar Havzası, Hazar ovasında yer almaktadır. Ana alanı (yaklaşık üçte ikisi) Kazakistan Cumhuriyeti, kalan kısmı ise Rusya bölgesindedir (Şekil 1.1). Havzanın genişliğine göre uzunluğu 800 km'yi aşmaktadır. Bu mesafe meridyen boyunca 800 km'dir (Eventov vd. 1974).

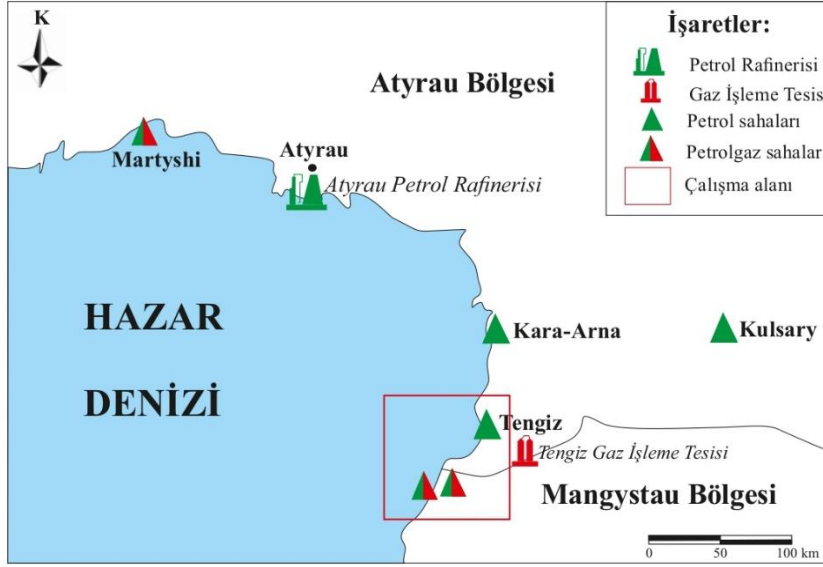
Hazar Havzası, uzun vadede sürdürülebilir hidrokarbon artışı için gerekli önkoşulları sağlayan Doğu Avrupa Platformu'nun umut verici bölgesidir (Krylov vd. 1994).

Hazar Havzası, büyük bir kalınlıkta sedimanter basen ile karakterize edilir. Basen Kunguriyen (Permiyen) yaşlı çok fazla (kalınlığı 3-4 km'ye kadar) tuz içeren tabakalar ile tuz-altı ve tuz-üstü yapısal oluşum komplekslerine bölünmüştür. Jeofizik çalışmalara göre, tuz-altı kompleksinin toplam kalınlığı, havzanın kenarlarında 3 km'ye ve orta kısmında 12 km'ye kadar ulaşmaktadır (Solovyev 1992).



**Şekil 1.2.** Kazakistan'ın petrol ve gaz sahaları (www.azernews.az'den değiştirilerek alınmıştır)

Çalışma alanı idari olarak Batı Kazakistan Atyrau bölgesinde, Atyrau şehrinin güney-güneydoğusunda ve Hazar Denizi'nin kuzeydoğu kıyısında yer almaktadır (Şekil 1.3). Keşif sondajları 1960 yıllarında başlamış ve aynı yıl petrol sahası keşfedilmiştir. Arama işlemleri 1960-1982 yılları arasında yapılmıştır. Bölgenin tektoniğine göre tuz kubbe yapısına sahiptir. Petrol sahasında Paleozoyik, Mesozoyik ve Senozoyik sedimanlarında sondaj kuyuları açılmıştır. Kesitlerde Permiyen, Triyas, Jura, Kretase, Paleojen ve Kuvaterner yaşlı kayalar tespit edilmiştir. Petrol, gaz ve kondensat birikimlerin Kalloviyen'e (I, II, III horizonlar) ve petrol birikimlerin Orta Jura (IV, V) ve Triyas'a (I, IV, V) ait olduğu belirlenmiştir (Bulekbayev vd. 1996).



**Şekil 1.3.** Batı Kazakistan’ın genel görünümü ve petrol-gaz alanları (<https://www.knoc.co.kr>’den değiştirilerek alınmıştır)

Jura yaşlı üretim horizonları 2200-2400 m civarında, Triyas yaşlı üretim horizonları 3100-3300 m civarındaki derinliklerde bulunur. Jura’da petrollü katmanlarının kalınlığı 10-50 m, Triyas’ta 10-40 m, gaz katmanların kalınlığı ise 20-80 m civarındadır. Petrol-su dokanağı Jura horizonlarında 2200-2800 m, Triyas’ta ise 3100-3300 m derinliklerdedir. Hazne kayaçlar kırıntılı tortul kayaçlardan oluşmaktadır. Bu kayaçların gözeneklilik değeri %16-21, geçirgenliği ise 0,016-0,030 Darcy civarındadır. Petrol doygunluğu oranı % 50-80, gaz doygunluğu oranı % 50-80’dir (Bulekbayev vd. 1996).

Petrol yoğunluğu 865-895 kg/m<sup>3</sup> dir. Petrol; % 0,31-1,47 kükürt, % 0,97-2,9 parafin, % 1,38-3,95 reçine ve % 1,7-1,96 asfalten içerir. Gaz bileşimi; % 88-89 metan, % 3,5-3,7 etan, %2,8-3,5 propan, %1,5-4,4 izobutan, %0,9-1 n-butan, %0,5-0,6 pentan ve karbon sayısı daha fazla olanlar, %0,8-1,3 azot ve nadir elementler, %0,007-0,017 helyum, %1,3-1,7 karbondioksittir. Gazdaki başlangıç kondensat 98-103 g/m<sup>3</sup>tür. Kondensat yoğunluğu 752-755 kg/m<sup>3</sup>tür. Kükürt içeriği ise % 0,028-0,46’dır (Bulekbayev vd. 1996).

İnceleme yapılan bölgenin karakteristik bir özelliği, yazın kuruyan ve kışın donmayan “sora” olarak adlandırılan geniş bir tuz bataklığı ağının varlığıdır. Buradaki toprak, temel olarak zayıf bitki örtüsü ile sabitlenmiş “toz” ile temsil edilir. Bölgenin iklimi, mevsimsel ve günlük hava sıcaklıklarındaki ve yağışlardaki büyük değişikliklerle keskin bir şekilde karasaldir. Maksimum yaz sıcaklığı + 42°C’dir. Kışları soğuk, az kar yağışlı, kalınlığı 15-20 cm’yi aşmayan kalıcı kar örtüsü ile hava sıcaklığı bazen - 32-35°C’ye ulaşır. Güneybatının sabit rüzgârlarıyla karakterize edilir. İlkbahar ve sonbahar aylarında yağış miktarına bağlı olarak, arazi araçlar için zorlaşır. Çöl ve yarı-çöl tipine ait olduğu gibi flora ve faunaya fakir bir bölgedir (Bulekbayev vd. 1996).

Sondaj, jeofizik ve laboratuvar araştırmaları için müteahhitlik kuruluşları Atyrau şehrinde ve çevresinde bulunmaktadır. Ekonomik açıdan bölge gelişmiş bir altyapıya sahiptir. Mevcut petrol boru hatları, gaz boru hatları ve su boruları bölgeden geçmektedir:

- i. Orta Asya-Merkez gaz boru hattı.
- ii. Tengiz-Kulsary-Atyrau-Novorossiysk petrol boru hattı.
- iii. Uzen-Kulsary-Atyrau-Samara petrol boru hattı.
- iv. Astrakhan-Mangyshlak Su boru hattı (Kasel and Pulsipher 2007).

### 1.3. Önceki Çalışmalar

**Yanshin vd. (1970)**, Çalışma Batı Kazakistan, Ural, Guryev, Aktobe ve kısmen Kyzyl-Orda bölgeleri jeolojik yapısının tanımlanmasını esas alır. Bu alanda çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmış çalışmaların genelleştirilmiş sonuçlarını vermiştir. Batı Kazakistan'ın tektoniği, magmatizma ve metamorfizması hakkında veri sağlamıştır.

**Baranova vd. (1975)**, Çalışmada Hazar Havzasının doğusundaki Alt ve Orta Jura yaşlı kayaçların stratigrafisi incelenip sonuçlar gösterilmiştir. Tipik stratigrafik kesitler ve jeolojik dağılımlar ile korelasyonlar ayrıntılı olarak tanımlanmıştır.

**Oreshkin (1992)**, Bu çalışma Hazar bölgesinde faaliyet gösteren büyük ve önemli petrol ve gaz basenlerinin oluşumunu, hidrokarbon göçü ve biriktirme mekanizmaları ile ilgilidir. Bu süreçte çeşitli modellere dayanarak, Tengiz sahasında bulunan mevcut petrol rezervleri ile kaynak kayalardan rezervuarlara taşınan olası hidrokarbon miktarları arasında bir ilişki kurulmuştur.

**Solovyev (1992)**, Çalışma, Hazar Havzası hidrokarbon birikimlerinin ve petrol ile gaz birikim alanlarının oluşumu ve dağılımı, bölgenin tortul örtüsünün evrimi ile ilgilidir. Bu alanın kendine özgü karakteri, hidrokarbon biriktirme alanlarının ve ana petrol ve gaz alanlarının ilişkilendirildiği ana karbonat ve bölgesel tektono-çökelme yapılarının oluşumunu sağlamaktır.

**Krylov vd. (1994)**, Hazar Havzasındaki alt tuz kompleksinin jeolojik modeli ve Paleozoyik'teki gelişimin jeolojik evrimi hakkında bilgiler verilmiştir. Son yıllarda en büyük alanların keşfi, tuz altı kompleksi içerisindeki birincil hidrokarbon kaynaklarının yoğunluğu ve bunların derinliklerinden bağımsız olarak rezervuarlardaki yerleri hakkında bir sonuca varılmasını sağladığı ifade edilmiştir. Bu sonuçların alt tuz kompleksi petrol potansiyeli değerlendirilmesi için belirleyici bir öneme sahip olduğu ve bölgedeki petrol ve doğal gaz sahalarının stratejisini belirleyebileceği açıklanmıştır. Hazar Havzasının gelişimi bazı evrelerde ortaya çıkmış ve karmaşık, uzun süreli ve farklı şekilde yönlendirilmiş sübvansiyonlarla karakterize edilmiştir. Kalınlık değişimi ve oluşum özellikleri üzerinde yapılan tuz altı Paleozoik kompleks alt yapının analizi, iki bağımsız havza ayırımına izin verdiği, karbonatlı kayaçlar şimdi Hazar Havzasındaki alt tuz birikintilerindeki petrol ve gaz komplekslerinin ana perspektifi olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, petrol ve gaz arama çalışmalarının başarısı büyük ölçüde alt tuz kompleksindeki yüksek organik madde içeriğine sahip havzaları doğru tahmin etmeye ve açığa çıkarmaya bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Hazar Havzasının Güney-Doğu ve Kuzeybatı bölgelerindeki yapısal-oluşum analizi alt tuz kompleksinin üst ve iç kısımlarının yapısal planları arasındaki farkın tüm havza için karakteristik olduğu gösterilmiştir. Tuz altı kompleksinin iç yapısı analizine dayanan plan



havzaların hedefe yönelik araştırması Hazar Havzası petrol ve gaz arama çalışmalarının stratejisi haline gelmesi gerektiği ifade edilmiştir.

**Bulekbayev vd. (1996)**, ‘Kazakistan’ın petrol ve gaz sahaları’ adlı çalışmada Kazakistan’da yer alan petrol ve gaz sahalarının jeolojik yapısı, petrol ve gaz içeriği, rezervuar parametrelerinin aralık değerleri, petrol, gaz ve suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri dahil 202 sahanın kısa bir açıklaması verilmiştir.

**Lenczowski (1997)**, Çalışmada Hazar Denizi’ndeki petrol ve doğal gaz kaynaklarının potansiyeli değerlendirilmiştir. Boru hattı uluslararası konsorsiyumunun kurulması; Hazar Denizi’ni çevreleyen ülkelerin sayısı; Özbekistan’ın Hazar bölgesindeki siyasi ve askeri etkisi; Toplam Hazar havzasının kaynağının yaklaşık değeri anlatılmıştır.

**Gürgey (2002)**, Çalışmada, Güney Hazar Havzası tuzaltı ve tuzüstü bölümlerinden alınan 56 kuyu ve 28 ham petrol örneklerine organik jeokimyasal analizleri yapılmıştır. Kretase’den Karbonifer’e kadar kuyu örneklerinin % 85’i ağırlıklı olarak gaz eğilimli karışık Tip II / III organik madde içerdiği tespit edilmiştir. Seçilen numunelerin Rock-Eval T<sub>max</sub> değerleri Triyas için 437°C ve Kungurya numuneleri için 449°C olduğu belirtilmiştir. Petrol örnekleri coğrafi açıdan iki gruba ayrılmıştır; Popülasyon 1A ve Popülasyon 1B’dir. Atyrau şehrinin doğu ve batısında Popülasyon 1A’da gruplanan 14 petrol örnekleri az kükürtlü, orta derecede olgun olduğu, petrol örneklerinin bazılarının dışında orta derecede biyolojik olarak çözünmüş tuzüstü ve biyolojik olarak çözünmemiş tuzaltı petroleri temsil ettiği ifade edilmiştir. Petrol-kaynak kaya korelasyonu Alt Permiyen denizel silisli kaynak kayaların toksik koşullar altında biriken karışık tip II / III organik madde ve yüksek derecede kükürt içeren Popülasyon 1B, Aktau’nun kuzeydoğusunda bir bölgede meydana gelen tuzüstü rezervuarlarından gelen 13 petrolden oluştuğu belirtilmiştir. Bu petrolerin büyük olasılıkla Popülasyon 1A petrolerine benzer bir organik madde tipinden kaynaklandığı, bununla birlikte, Popülasyon 1B petrolerinin bulunan birkaç litolojiye duyarlı biyomarkerle desteklenen yüksek kükürt içeriği, karbonat bakımından zengin bir kaynak kayaya işaret ettiği açıklanmıştır. Popülasyon 1B petrolerin yaşa eşdeğer denizel karbonattan kil bakımından zengin Alt Permiyen kırıntılı kaynaklarına dayanmış olabileceği ileri sürülmüştür. Popülasyon 2 petroleri kuzeybatı Atyrau bölgesinde tuzüstü rezervuarda bulunmuştur. Bunların oksijensiz ve az tuzlu koşullar altında biriken karışık tip II / III organik madde içeren Triyas tuzüstü kaynak kayadan kaynaklandığı düşünülmüştür.

**Aliyeva (2005)**, Güney Hazar Havzası’nın batı kanadında bulunan Alt Pliyosen üretken serilerin jeofizik log diyagramları ve fosillerinin çalışmasına dayanarak birikimlerinin paleofiyeleri yorumlanmıştır. Paleocaspian Denizi’ndeki 20 yüksek frekanslı deniz seviyesi dalgalanma döngüsü ana üretken Kirmaki, Suprakirmaki kumlu, Suprakirmaki killi, Hiatus ve Balakhany oluşumlarında tanımlanmıştır. Erken Pliyosen’deki Hazar Denizi seviyesinin bu kadar kısa dalgalanmaları, sedimantasyon koşullarının değişmesinde ve verimli seri (PS) rezervuarların yapılarının oluşumunda önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir.

**Konyukhov (2006)**, Karbonifer ve Alt Permiyen’in toplam kalınlığı > 4000 m olan karbonat ve klastik kayaları günümüzdeki Hazar Denizi’nin kuzeyini çevreleyen havzanın doğu kanadındaki Paleozoik tuzaltı kompleksinde verimli birimleri olarak görülmektedir. Son yıllarda, bu kayalarda birçok büyük petrol ve gaz yoğunlaşma alanı keşfedilmiştir. Doğu Avrupa Platformu

ve Ural orojeni arasında yer alan bu bölgenin jeolojik evriminin karmaşıklığı ve ayrıca Orta ve Üst Paleozoik dönemindeki çeşitli sedimantasyon koşullarındaki değişiklikler, karbonat çökeltileri ve fasiyes değişiklikleri bölge ve türlerin çeşitliliğine yansıtılmıştır. Bu ortamların yeniden yapılandırılması, rezervuar kayaçlarının konumunun dikey ve yatay bölümlerdeki konumunun belirli özelliklerinin yanı sıra filtreleme kapasite özelliklerinde değişiklik düzenlerinin açıklanmasını mümkün kılmıştır.

**Yun Khun (2006)**, Hazar Havzası'nın güneydoğu cephesi ve sınırları önemli bir petrol ve gaz arama alanı olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada Hazar Havzası'nın güneydoğu kesiminin petrol ve gaz jeolojik özelliklerinin analizinde, petrol ve doğal gaz potansiyelini belirlenmiştir. Hazar havzasının güneydoğu kesiminde tuzaltı yatak yapısının heterojenliği gösterilmiştir. Tuz altı kompleksi petrol ve gaz arama için büyük bir potansiyele sahip olduğu, tuzüstü kompleksinde ise hazne kaya, örtü kaya, kapanların olması ve tuzaltı kompleksinden dikey göç yollarının bulunması Hazar Havzası'nın güneydoğu kesimindeki tuzüstü kompleksinde yeni bir petrol ve gaz birikiminin bulunma ihtimalinin yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

**Abilkhassimov (2007)**, Çalışmaya göre, en yakın on yılda üretim seviyesini belirleyecek geniş alanları keşfetmenin temel olasılıkları büyük karbonat kitleleriyle ilişkilidir. Hazar Havzasının tuz altı bölgelerinin rezerv analizi, orada bazı yüzey katmanlarında oluşan litolojik ve jeo-yapısal olarak tanınmasını sağlayacaktır. Hazar Havzasının güneyine yakın kısmında, Geç Devoniyen dönemine ait geniş karbonat platformu oluşmuştur. Karbonat bölümünün alt kısmı, Astrakhan ve Zhylyoiskoye'nin bulunduğu limitler içinde tek bir karbonat platformu oluşturan Üst Devoniyen yaşlı tabakalı denizel kireçtaşlarını içerir. Karbonatlı Astrakhan-Zhylyoiskoye Üst Devoniyen platformu, Kuzey Hazar'ın neredeyse bütün su alanını ve denize bitişik kıyı bölgelerini kapsar. Petrol ve doğal gaz eğilimlerinin önceliği şu anda Hazar denizinin kuzeyindeki Devon-Karbonifer yaşlı karbonat kompleksleri ile bağlantılıdır ve en yakın yıllarda keşif faaliyetinin ana hedefi olarak düşünülebileceği ileri sürülmüştür.

**Rachinskiy vd. (2007)**, Güney Hazar Havzasında hidrokarbon oluşumu, göçü ve birikimi üzerine mevcut görüşler incelenmiştir. Büyük ticari aralıktaki (Orta Pliyosen) hidrokarbon birikimlerinin ikincil bir yapısı doğrulanmıştır. Petrol kaynak kayasının altında bulunan Paleojen-Miyosen kil bölümlerin olduğu, gaz ve kondensatın derin Mesozoyik bölümde olduğu gösterilmiştir. Hidrokarbon birikiminde baskın rol, kırılma ve faylar yoluyla intraformasyonel dikey göçün yerleşimi sağladığı belirtilmiştir. Farklı hidrokarbon fazlarının oluşumu ve dağılımının termodinamik bir modeli geliştirilmiştir.

**Kalyuzhnova (2008)**, Bu çalışmada üç Hazar ülkesi Kazakistan, Azerbaycan ve Türkmenistan'a odaklanmış ve ülkelerin keşif, üretim stratejisi, hidrokarbon zenginliği yönetiminde karşılaştığı önemli ekonomik zorluklar hakkında bilgi verilmiştir. İşletme şirketlerinin rolü ve Hazar Denizi bölgesindeki hidrokarbon zenginliğinin ihtiyatlı yönetimi giderek daha önemli konulardan biri olmuştur. Kaynak bakımından zengin ülkelerde optimal enerji politikaları tasarlama konusunda tartışmalar başladığı anlatılmıştır. Hazar bölgesindeki petrol ve doğal gaz servetinin önemli konuları araştırılmıştır. Yazar bölgenin hükümetleri ile başa çıkma konusundaki ilk elden deneyimlerini ve bölgedeki belli başlı şirketlerin rolleri ve faaliyetleri hakkındaki bilgiler sunmuştur.

**Sinititskiy (2008)**, Bu çalışmada, Hazar Havzasındaki jeolojik yapının özellikleri ve tuzaltı kaya kompleksi petrol ve gaz potansiyeli, araştırma bölgelerinin jeolojik ve ekonomik sıralaması için yatırım çekiciliği derecesi ve çalışılan bölgede daha fazla araştırma için önerileri belirlenmiştir. İlk olarak büyük derinliklerde kil ve killi kireçtaşlarından oluşan birçok geleneksel örtü kayaların, altta bulunan rezervuar yataklarının suya doygun hale geleceği gazla dirençli özelliklerini yitirdiği tespit edilmiştir. Tuzaltı kompleksi için bölgesel örtü kaya sülfatlı katmanlar olduğu, büyük derinliklerde gözeneklerin büyük ölçüde azaldığı, hazne kayaların (çatlaklar, mağaralar) ayrı ayrı geliştiği ve toplam boşluk hacminin de önemli ölçüde azaldığı sonucuna ulaşıldığı belirtilmiştir. Söz konusu alanın karbonat kayalardan oluştuğu, jeolojik araştırmanın ilk aşamasında ticari öneme göre sıralanmalarını sağlayan derin araştırma objelerinin jeolojik ve ekonomik hızlı bir değerlendirme yöntemi geliştirilmiştir.

**Gavrilov vd. (2009)**, Çalışmada, Hazar Havzasının Tetis Okyanusu'ndan ada kemer sistemi ile ayrılmış Geç Paleozoik döneminin kıyı denizi olarak yorumlanmıştır. Petrol ve gaz doygunluğunun en fazla olması, Hazar Havzasının kenar bölgelerinin alt tuz birikintilerinin karakteristik özelliğidir. Büyük alanlar gömülü volkanik yay (Tengiz, Kashagan vb.) üzerindeki resif masifleriyle sınırlı olduğu, yeni büyük hidrokarbon alanları keşfinin tahmini verilmiştir.

**Kartoğlu (2010)**, Hazar Denizi bölgesi petrol ve doğal gaz ihraç boru hatlarının Hazar Denizi kıyısı ülkeleri ve Türkiye açısından önemi değerlendirilmiş, Türkiye deniz taşımacılığına etkisi belirtilmiştir. Literatür taraması şeklinde yapılan çalışmanın hazırlanışında konuyla ilgili yerli-yabancı kitaplardan, makalelerden, araştırma merkezlerinin dergilerinden, kamu-özel sektör kurumlarının yıllık raporlarından ve internet kaynaklarından yararlanılmıştır. Elde edilen veriler, çözümlenerek ve yorumlanarak kullanılmıştır. Hazar Denizi ile kıyısında bulunan Azerbaycan, İran, Kazakistan, Rusya ve Türkmenistan genel olarak tanıtılmıştır. Hazar Denizi'nin hukuki statü sorunu genel hatlarıyla açıklandıktan sonra kıyı ülkelerinin konu üzerindeki düşünceleri belirtilmiştir. Dünyadaki ve Hazar Denizi bölgesindeki petrol-doğal gaz rezerv miktarları ile bölgedeki mevcut ve inşası planlanan ihraç boru hatları hakkında detaylı bilgiler verilmiştir. Hazar Denizi bölgesi petrol-doğal gaz ihraç boru hatlarının kıyı ülkeleri ve Türkiye açısından önemi anlatılmış, Türkiye deniz taşımacılığına etkisi incelenmiştir.

**Zholtaev vd. (2014)**, çalışmada Güney Hazar Havzası jeodinamik koşulları analizinin temelini tartışarak Mesozoik ve Senozoik yaşlı kayaların hidrokarbon potansiyeli değerlendirilmiştir.

**Kiritchkova ve Nosova (2014)**, Doğu Hazar bölgesindeki üretken Üst Triyas-Alt Jura birikimlerinin litofasiyesi Hazar bölgesindeki kuyu örnekleri üzerinde tanımlanmış ve analiz edilmiştir. Orta Hazar Havzası'ndaki Mesozoyik tortul çökellerinin yapısı ile doğu kıyılarına bitişik arazi yapılarının benzerliği teyit edilmiştir. Litofasiyes analiziyle Erken Jura sırasında paleocoğrafik ortam ve çalışılan bölgedeki çökeltme ortamlarının yeniden değerlendirilmiştir. Alt Jura serisinin üst kısmında bol miktarda bitki fosilleri bulunmuştur. Fosil bitkilerin taksonomisi ve oluşumdaki kayaların litolojisi, Erken-Orta Jura sınırında Orta Hazar Havzasında bulunan nadir paleocoğrafik ortamlardan kaynaklandığı tespit edilmiştir.

**Krylov vd. (2015)**, Kuzey Hazar bölgesindeki petrol sahası alanları için sismik tehlike değerlendirmesi daha önce başka alanlara başarıyla uygulanmış bir yöntemle yapılmıştır. Metot, genel sismik zonal verilerini, sismik hareketlilik tekrarı üzerine mevcut bölgesel veritabanlarını,

sismik bölgelerde bilinen yer hareketi zayıflama modellerini ve çalışılan alandaki jeolojik ve jeofizik yüzey araştırmalarını içermiştir. Bölgenin belirlenmiş sismik tehlike seviyesi olasılık analizi kullanılarak düzenlenmiştir. Sismik direnç tasarımı ve petrol endüstrisi objelerinin yapımı için gerekli yer hareketlerinin genlik ve spektral karakteristikleri elde edilmiştir.

**Taskinbaev (2015)**, Hazar Havzasının güneydoğu bölgesindeki alt tuz ve tuz sonrası çökellerinin jeolojik yapısının ve petrol ile gaz potansiyelinin bazı özelliklerini, yani iki grubun dağılımının (konsantrasyonunun) özelliklerini analiz etmiştir. Hazar Denizi'nin kuzey su bölgesindeki tuz sonrası komplekste yeni bir petrol ve gaz birikimi alanı, rezervlerin nitel bir değerlendirmesi ile tahmin edilmiştir.

**Abdullayev ve Leroy (2016)**, Araştırmada Güneybatı Hazar Havzası'nda Pliyosen üretken sedimentlerinde killi kayaların olduğunu ve farklı araştırma bölgeleri için potansiyel kaynak alanlarını oluşturduğu belirlemiştir. Üretken Seri Güney Hazar Havzası'ndaki ana rezervuar birimidir, alt ve üst bölüme ayrılmıştır. Alt bölümün birikimi Rus Platformu Abşeron offshore için potansiyel bir kaynak alanıdır. Bununla birlikte, Üst bölümün birikiminde üç farklı sediment kaynağı yer almaktadır.

**Guliev vd. (2016)**, Güney Hazar Havzasında dikey ve yatay kaya birimleri tanımlanmıştır. Bunlar göç yolları ve hidrokarbon biriktirme bölgeleri olarak işlev görebilecek karmaşık bir formda yeni bir jeolojik yapı sınıfıdır. Havza, kendi dağıtım alanları ve mekansal-zamansal evrimi ile birlikte petrol ve gaz oluşum kaynağı içermektedir. HC üretim kaynakları birbirine göre yer değiştirmiştir. Petrol ve gaz oluşumunun alt sınırı 12–15 km'den daha fazla derinliklere ulaşırken, “petrol penceresi”nin üst sınırı 5–7 km'lik derinliklerle sınırlıdır.

**Wang vd. (2018)**, Çalışmada, Hazar Havzasının Kazakistan'ın en verimli petrollü havzalarından biri olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, hidrokarbon rezervuarları daima tuzaltı ve tuzüstü yapılarda bulunduğu, tuzla ilgili yapıların çok karmaşık olduğu, tatmin edici görüntüleme sonuçların elde edilmesinin zor olduğu ifade edilmiştir. Görüntüleme hassasiyetini geliştirmek ve rezervuar tahminine bilgi sağlamak için, farklı göç yöntemleri arasında görüntüleme ve genlik koruma kapasitesini analiz etmek gerektiği, gerçek jeolojik ve rezervuar özelliklerine göre, havzanın tipik bir tuzla ilgili yapı modelini tasarladığına işaret edilmiştir. İleri modelleme sismik kayıtlarına dayanarak, tek yönlü dalga denklemi yığın öncesi derinlik geçişi (WPDM) ve yığın öncesi ters zaman derinliği geçişini (RTM) karşılaştırılmaktadır. Sonuçlar, RTM'nin tuz yükselimlerinin görüntüleme kalitesini büyük ölçüde artırabileceğini göstermektedir, ancak tuz öncesi yapılardaki gelişimi WPDM ile karşılaştırıldığında küçüktür. Her iki yöntem de, esas olarak üstteki tabakaların yanal değişimlerinden etkilenen sismik yansıma özelliklerini koruyabilmekte olduğu açıklanmıştır.

**Aslanlı (2018)**, Hazar Denizi'nin Jeopolitik ve Jeoekonomik Konumu; enerji, taşımacılık, hukuk ve çevre boyutları hakkında bilgi verilmiştir. Hazar Havzası ülkeleri, doğal kaynaklar itibarıyla çok zengin olmanın yanında gelişmiş enerji altyapısı ve transit taşımacılık imkanına da sahiptir. Hazar Havzası hem Avrupa hem de Asya piyasalarının petrol ve doğal gaz tedarikinde ve enerji jeopolitiğinde stratejik öneme sahiptir. Hazar Denizi'nin hukuki statüsüne ilişkin ilgili devletler arasındaki başlıca ihtilaf, denizin tabanının nasıl bölüneceğidir ve bu konuda İran diğer devletlerden farklı düşünülmektedir. İran, son yıllarda Hazar bölgesinde diğer kıyıdaş ülkelerle

olan enerji bazlı ihtilafları azaltma ve transit taşımacılık, ulaştırma, çevresel kirliliğin azaltılması ve biyoçeşitliliğin geliştirilmesi konularında daha fazla iş birliği yapma yoluna gitmiştir.

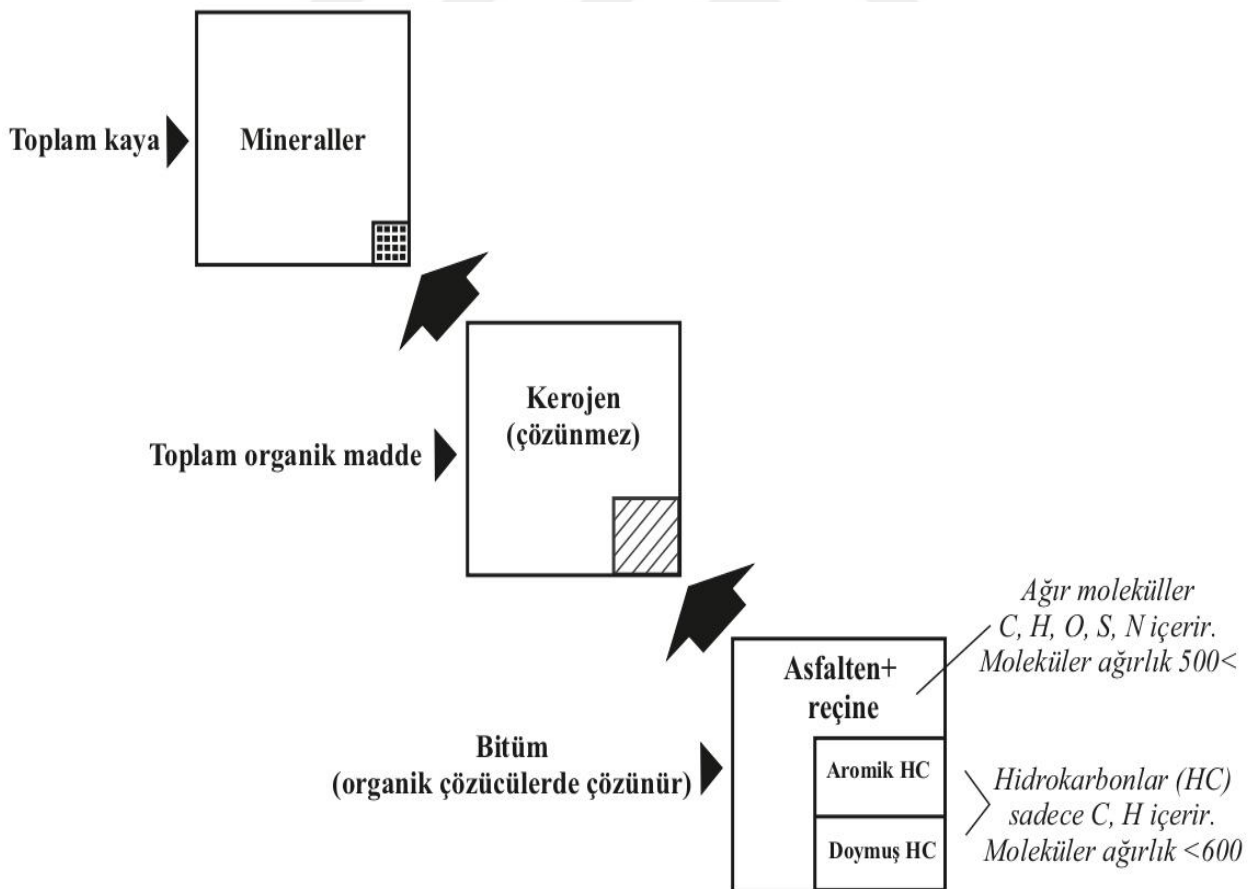
**Petersen vd. (2018)**, Hazar Denizi'nin doğu kıyı şeridi boyunca Kazakistan'ın batısında bulunan Mangyshlak Havzası üretken bir hidrokarbon bölgesidir ve büyük petrol-gaz rezervlerine sahiptir. Birincil rezervuarlar Jura klastik kumtaşlarıdır, ancak Dunga sahası Alt Kretase (Valanginian, Barremian, Aptian, Albian) klastik ve karbonat rezervuarlarında hidrokarbonlar içerir. Genel algı, bu petrol birikimlerinin muhtemel Orta Triyas yaşlı deniz kaynaklı kayalardan üretildiğidir. Bu çalışmada Dunga sahasının Kretase rezervuarlarından elde edilen petrolerin ayrıntılı bir organik jeokimyasal incelemesi Mangyshlak Havzası'ndaki olgun kayalardan üretildiği gösterilmiştir. Petroller nispeten yüksek balmumu ve düşük kükürt içeriği (ağırlıkça < % 0.2), tipik gölsel trisiklik terpan oranları (yüksek  $T_{26} / T_{25}$ , yüksek  $T_{24} / T_{23}$ , düşük  $T_{22} / T_{21}$ ) ve düşük  $H_{31R} / H_{30}$  hopan oranları ile karakterize edilmiştir. Petrolleri oluşturan kaynak kayanın olgunluğu ( $R_0 \sim \% 0.01 - 1.1$ ) ortaya konulmuştur.

## 2. KAYNAK TARAMASI

### 2.1. Petrol Kavramı ve Oluşumu

Petrol, sıvı halde doğal rezervuarlarda bulunan hidrokarbondur. Petrol sözcüğü Latince'den *petra* (kayaç) ve *oleum* (yağ) kelimelerinden oluşmuştur. Genel olarak sondaj kuyusundan alınan herhangi bir sıvı hidrokarbon karışımına petrol denilir. Doğada kompleks hidrokarbonlar karışım olarak gaz, sıvı ve katı fazlarda gözlenebilmektedir. Gaz halinde bulunan hidrokarbona “doğal gaz” veya “petrol gazı”, sıvı halde bulunan hidrokarbona da “ham petrol veya sadece “petrol” denir. Genel bileşiminde % 84.5 karbon, % 13 hidrojen ve % 0.1-1.5 oksijen-azot-kükürt bulunduran petrol, jeoloji biliminde “hidrokarbon” olarak da adlandırılmaktadır (Jafarinejad 2017; Aitani 2004).

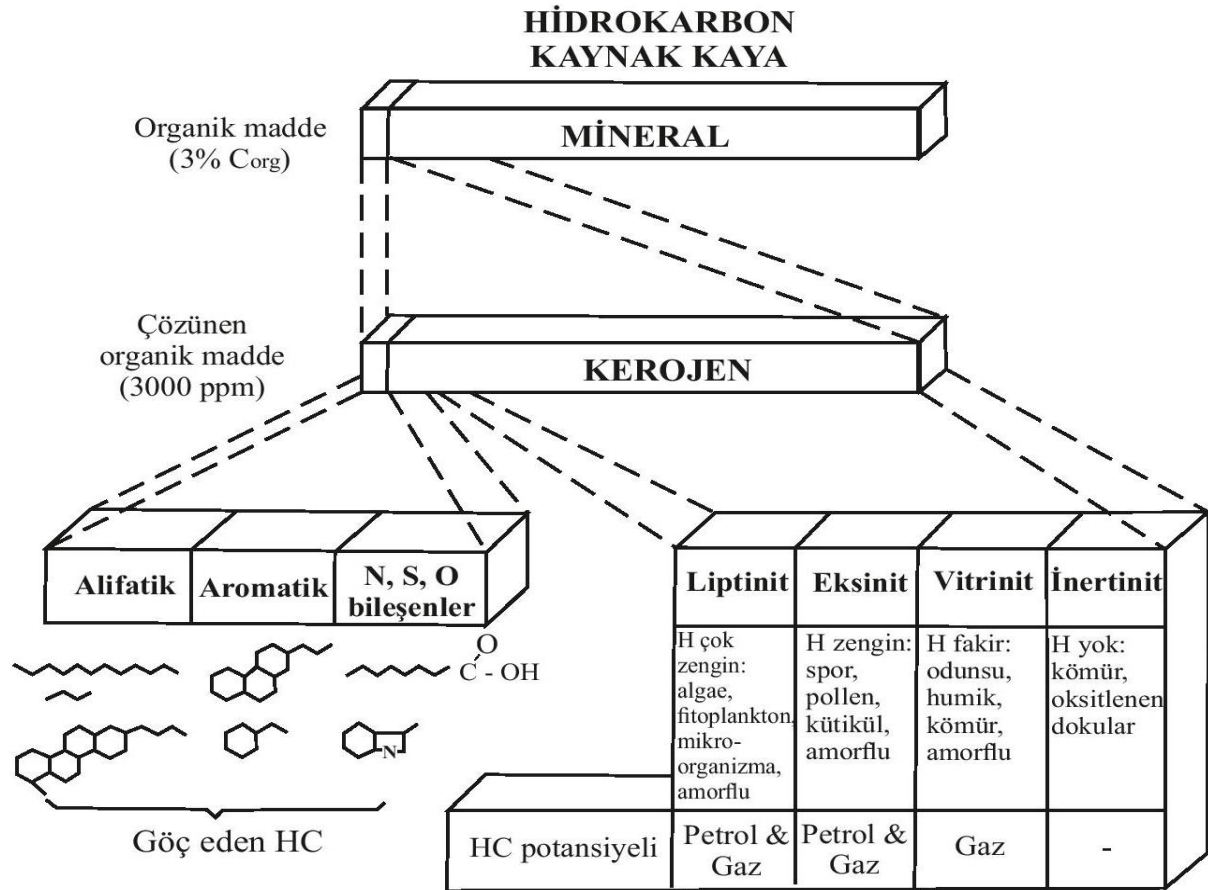
Tortul kayaçların gözenekleri içerisinde su, bitüm, petrol ve/veya gazla kuşatılan mineraller ve organik maddeler bulunur. Kerojen, küçük taneler haline getirilmiş kayanın organik çözücüler ile reaksiyona uğratılmasından sonra kalan organik maddedir. Kayalarda bulunan bitüm ise organik çözücüler içinde çözünmeyen organik maddedir (Şekil 2.1) (Peters ve Cassa 1994). Çizelge 2.1'de petrol, bitüm ve kerojenin elementer bileşiminin karşılaştırması verilmiştir. Kerojen-bitüm-petrol sıralamasına göre karbon içeriğinin artışı ve kükürt, azot ve oksijenin azalışı şeklinde izlenilmektedir (Hunt 1982). Kerojen liptinit, vitrinit ve inertinit ana organik madde bileşenlerine ayrılabilir. Farklı organik maddeler hidrokarbonlar için farklı potansiyele sahiptir (Şekil 2.2) (Brooks vd. 1987).



**Şekil 2.1.** Tortul kayaçlardaki organik maddelerin bileşimi (Peters ve Cassa 1994’ten değiştirilerek alınmıştır)

**Çizelge 2.1.** Petrol, bitüm ve kerojenin elementer bileşimi (%) (Peters ve Cassa 1994)

|          | Petrol | Bitüm | Kerojen |
|----------|--------|-------|---------|
| Karbon   | 84,5   | 82    | 79      |
| Hidrojen | 13     | 10    | 6       |
| Kükürt   | 1,5    | 6     | 5       |
| Azot     | 0,5    | 1     | 2       |
| Oksijen  | 0,5    | 1     | 8       |

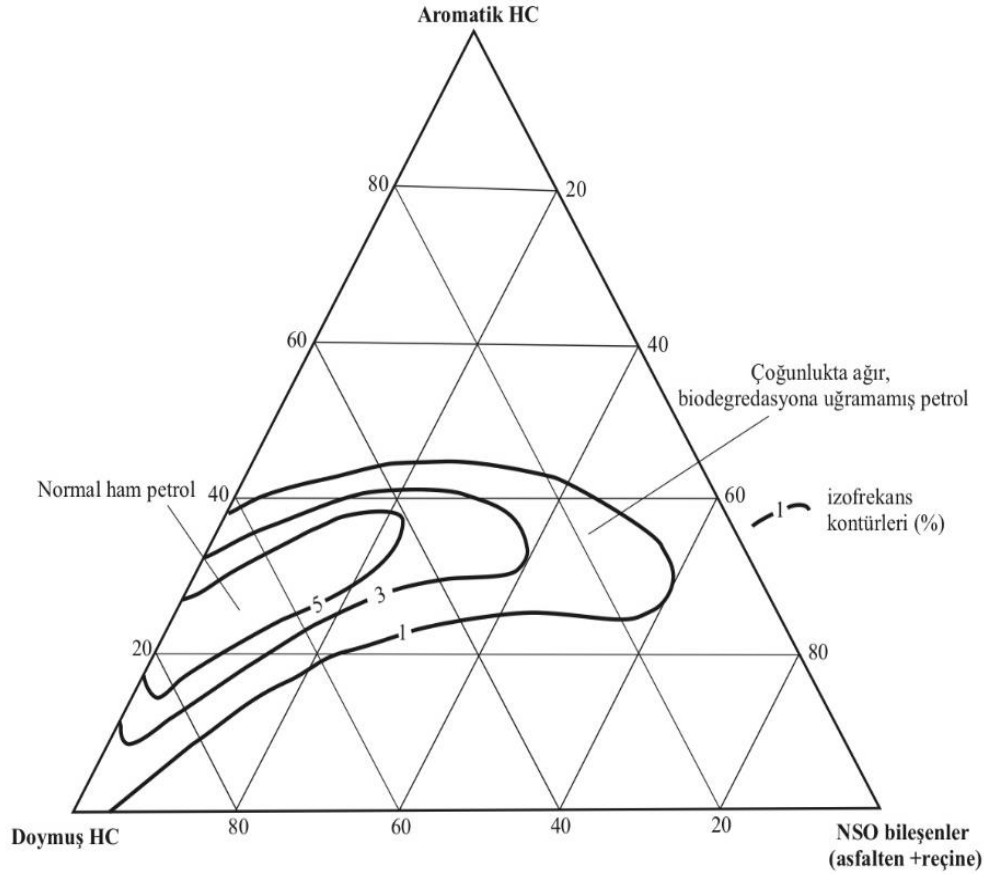
**Şekil 2.2.** Hidrokarbon kaynak kaya bileşimi (Brooks vd. 1987'den değiştirilerek alınmıştır)

Ham petrolün bileşimi aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Şekil 2.3);

- Doymuş hidrokarbonlar genellikle ana grubu oluşturur. Normal ve dallanmış alkanlar (parafinler) ve sikloalkanları (naftenler) içerir.

- Aromatik hidrokarbonlar saf aromatikler, sikloalkanoaromatik (naftenoaromatik) moleküller ve genellikle siklik kükürt bileşiklerini içerir. Bunlar en sık şekilde benzotiofen türevleridir. Miktarları aromatik fraksiyondaki kükürt içeriği ile değerlendirilebilir.

- N, S ve O atomlarını içeren ham petrolün yüksek moleküler ağırlıklı polisiklik fraksiyonlarından oluşan reçineler ve asfaltenler bulunur. Asfaltenler hafif hidrokarbonlarda çözünmez ve bu nedenle n-heksan ile ayrıştırılır. Reçineler daha çözünürdür ancak benzer şekilde çok polardır ve hareketli faz olarak bir polar çözücü kullanılmadıkça sıvı kromatografi yaparken silika jeli üzerinde kuvvetlice tutulurlar (Tissot ve Welte 1984).



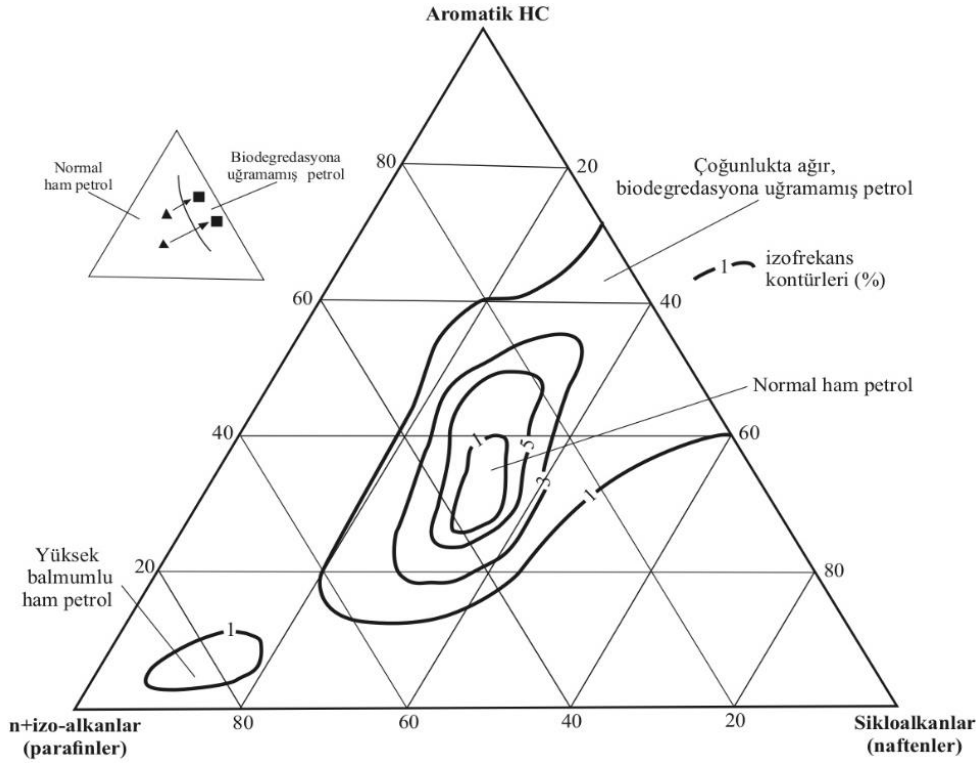
**Şekil 2.3.** Ham petrolün bileşimini gösteren üçlü diyagram: doymuş hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve reçineler+asfaltenler (210°C üzerinde kaynayan fraksiyonda); izofrekans konturlarının oluşumu için 10:10:10 üçgen birim kullanılmıştır (Tissot ve Welte 1984'ten değiştirilerek alınmıştır)

Normal ham petrolerin ana sınıfları aşağıdaki gibidir:

- i) çoğunlukla normal ve izoalkan içeren ve S içeriği % 1'den az olan *parafinik petroler*.
- ii) hem lineer hem de sikloalkanlar içeren ve % 1'den az S içeren *parafinik-naftenik petroler*.
- iii) % 50'den az doymuş hidrokarbon ve genellikle % 1'den daha fazla S içeren *aromatik-ara petroler* (Şekil 2.4) (Tissot ve Welte 1984).

Prekambriyen'den Devoniyene kadar ana organik karbon türeten mavi-yeşil algler ve fotosentetik bakterilerdir. Devoniyen'den beri artan miktarda birincil üretim daha çok yüksek karasal bitkilerden sağlanmıştır (Tissot ve Welte 1984). Çeşitli deniz fitoplanktonik organizmalar, bakteri ve mavi-yeşil algler (Cyanophyta), karasal bitkiler erken Paleozoyik (Kambriyen, Ordovisyen ve Silüriyen) boyunca kıtalarda ortaya çıkıp Orta Devoniyen'e kadar yeterince yayılmakta olan baskın organik karbon kaynakları olmuştur (Zimmermann 1959). Vallentyne (1965), günümüzde bile deniz fitoplanktonları ve bakterilerinin dünya organik karbon üretiminin % 50-60'ını sağladığı tahmin edilmektedir (Filho vd. 2012).





**Şekil 2. 4.** 210<sup>0</sup>C'nin üzerinde ısıdaki fraksiyon hidrokarbonların bileşimini gösteren üçlü şema: n+izo-alkanlar (veya parafinler), sikloalkanlar (naftenler) ve IFP ile analiz edilen ham petrol için aromatikler (Tissot ve Welte 1984'ten değiştirilerek alınmıştır)

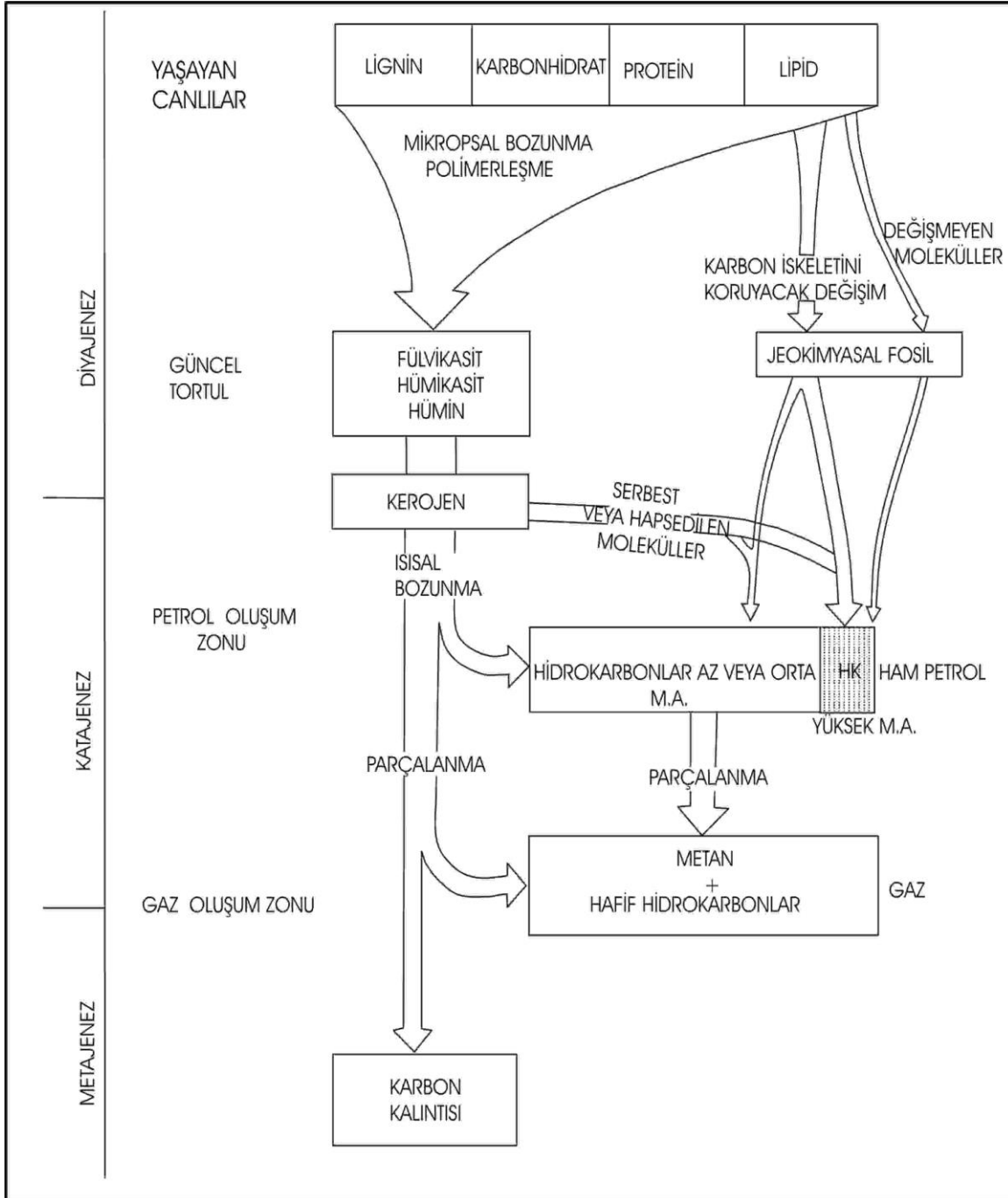
Tissot ve Welte (1984)'e göre, temel olarak tüm organizmalar aynı kimyasal bileşenlerden; proteinler, karbonhidratlar, lipitler ve lignin-tanenlerden oluşmaktadır. Bununla birlikte deniz planktonik algler ve karasal yüksek bitkilerin kimyasal bileşimleri arasında farklılıklar vardır. Deniz planktonunun organik maddesi temel olarak proteinlerden (% 50'ye kadar ve daha fazla), değişik miktarda lipitlerden (% 5 ila 25) ve genellikle % 40'tan fazla karbonhidrattan oluşur. Yüksek karasal bitkiler ise büyük ölçüde selüloz (% 30 ila 50) ve ligninden (% 15 ila 25) oluşur (Filho vd. 2012).

Petrole kaynak olabilecek organizmalar iki grupta toplanabilir:

- i) Bitkiler: Deniz yosunları, diyatomeleler, mantarlar, algal sporlar, bakteri ve dinoflagellatlar.
- ii) Hayvanlar: Foraminiferler, radyolaryalar, süngerler, mercanlar, kurtlar, bryozoalar, molluskalar ve omurgalılar (Tissot ve Welte 1984).

Deniz yosunları petrol için ilk sıradaki kaynaktır. İkinci sırada ise diyatomeleler ve planktonlardır. Karalardan taşınan organik maddelerden de petrol oluşabilmekte ancak bunların miktar olarak oranı denizel canlılara göre oldukça düşüktür. Petrole kaynak olan organizmaların yumuşak kısımlarında protein, karbonhidrat, yağ ve yağ asitleri gibi C ve H'ce zengin moleküller bulunmaktadır. Canlı organizma öldüğünde bu yumuşak kısımları kil, marn, silt gibi ince taneli sedimanlar ile birlikte deniz tabanındaki çamur içinde birikir. Yüksek düzeyde organize olmuş polimer haldeki bu maddeler indirgen ortamlarda bir dizi kimyasal-biyokimyasal reaksiyonlarla önce daha basit monomerlere dönüşürler. Çözünürlükleri daha fazla olan bu monomerler kendi aralarında yeniden birleşerek fülvik asit, hümik asit ve hümün gibi koloidal jeopolimerleri oluştururlar. Jeopolimerlerin inorganik

mineraller ile birlikte birikmesi ve katılaşması ile “kerojen” denilen organik maddece zengin kayalar oluştururlar (Şekil 2.5). Lipid ve hidrokarbonlardan oluşan monomerlerin büyük bir kısmı ise fazla bir değişikliğe uğramadan deniz tabanındaki çamur içinde sıvı halde veya kerojene bağlanmış olarak kalırlar. Bu ürünlere jeokimyasal fosil veya “sapropel” adı verilir. Sedimanların birkaç yüz metre veya en çok 1-2 km ye kadar gömülmesiyle katajenetik evreye erişen kerojen termal olarak parçalanmaya başlar. Önce içinde daha zayıf kimyasal bağlarla bağlanmış olan jeokimyasal fosillere ait ağır moleküller, daha sonra da kerojenin kendisinin parçalanmasıyla orta ve hafif hidrokarbon molekülleri açığa çıkar (Tissot ve Welte 1984; Wolfson 2012; Marshak 2008).



Şekil 2.5. Organik maddeden hidrokarbon oluşumu (Tissot ve Welte 1984’ten değiştirilerek alınmıştır)

## 2.2. Toplam Organik Karbon (TOC) ve Piroliz Verileri

Toplam Organik Karbon (TOC) kaynak kayanın rezervuar kalitesini belirlemek için kritik bir parametredir. Karbon kayanın tüm organik bileşenlerinde, yani kerojen, bitüm ve hidrokarbonlarda bulunur (Espitalie vd. 1980). Kaynak kayaların ekonomik miktarda petrol türetebilmeleri için belirli miktarlarda organik madde içermeleri gerekmektedir. Toplam organik karbon kayacın içindeki kerojene ait karbon miktarı ile bu kerojenden türemiş fakat kaya dışına atılamamış hidrokarbona ait karbonların toplamıdır (Durand vd. 1972; Jonathan vd. 1976). Bir formasyonun petrol veya gaz potansiyeli karbon içeriği ile ilişkilidir. TOC analizi tipik olarak bir formasyonun hidrokarbon üretmek için genel potansiyelini değerlendirmek için yapılan ilk analizidir. Organik karbon inorganik karbondan oluşumu ile ayrılır. Organik karbon biyojenik maddeden, inorganik karbon ise mineral maddeden türetilir. İnorganik karbon, genellikle kalsiyum, magnezyum veya yaygın olarak karbonat kayaçlarında bulunan diğer elementlerle birleştirilen oksitlenmiş bir karbon şeklidir (Tissot ve Welte 1984; Hunt 1979).

Toplam organik karbon (TOC) analizi organik madde zenginliğini gösterdiği için TOC değeri düşük olan kayaçlarda başka analizlerin yapılmasına gerek kalmaz. Bu nedenle kaynak kaya analizlerine başlamadan önce değişik birimlerden alınan örneklerin TOC analizi yapılır. Bunun amacı havzadaki formasyonların genel karakterlerini saptamak, petrol ve türevlerini belirlemektir (Durand vd. 1972; Jonathan vd. 1976).

Toplam organik karbon (TOC, wt. %), kaya numunesindeki organik karbon miktarını tanımlar ve hem kerojen hem de bitüm içerir (Peters ve Cassa 1994). Ekonomik anlamda petrol birikiminin olabilmesi için gerekli olan toplam organik karbon değerleri araştırmacılar tarafından sınıflandırılmıştır (Çizelge 2.2).

**Çizelge 2.2.** Toplam organik karbon miktarına göre ana kaya sınıflamaları

| Thomas (1979) sınıflaması          | TOC ( %) | Ana Kaya Potansiyeli |
|------------------------------------|----------|----------------------|
|                                    | <0.5     | zayıf                |
|                                    | 0.5-1    | orta                 |
|                                    | 1-2      | iyi                  |
|                                    | 2-4      | çok iyi              |
|                                    | > 4      | mükemmel             |
| Kraus ve Parker (1979) sınıflaması | < 0.5    | zayıf                |
|                                    | 0.5-1    | orta                 |
|                                    | > 1      | iyi                  |

### 2.2.1. Organik Madde Miktarı

Sedimanlardaki organik madde içeriği genellikle organik karbonun ağırlık yüzdesi olarak ifade edilir (Jarvie 1991). Bununla birlikte, kerojen önemli miktarda başka elementler, özellikle hidrojen (% 3-10), oksijen (% 3-20), azot (% 0-4) ve kükürt (% 0-4) içerir. Bu elementlerin oranı sabit değildir, fakat organik maddenin kaynağına, korunma durumuna, yaşına ve olgunlaşmasına bağlıdır. Toplam kerojenin karbon içeriği biliniyorsa sedimentteki organik madde içeriği aşağıdaki denklemden elde edilebilir (Littke 1993):

$$OM \text{ wt } \% = TOC * 100 / (\text{wt } \% \text{ C kerojen içeriği}) \quad (2.1)$$

Olgunlaşmamış kömür olmayan sedimanlarda, kerojen (organik madde) içeriği genel olarak kerojen tipine bağlı olarak 1.25-1.48 ile çarpılan TOC'a eşdeğerdir (Çizelge 2.3) (Tissot ve Welte 1984).

**Çizelge 2.3.** Toplam organik maddenin organik karbon içeriğinden hesaplanması için dönüşüm faktörleri (Tissot ve Welte 1984)

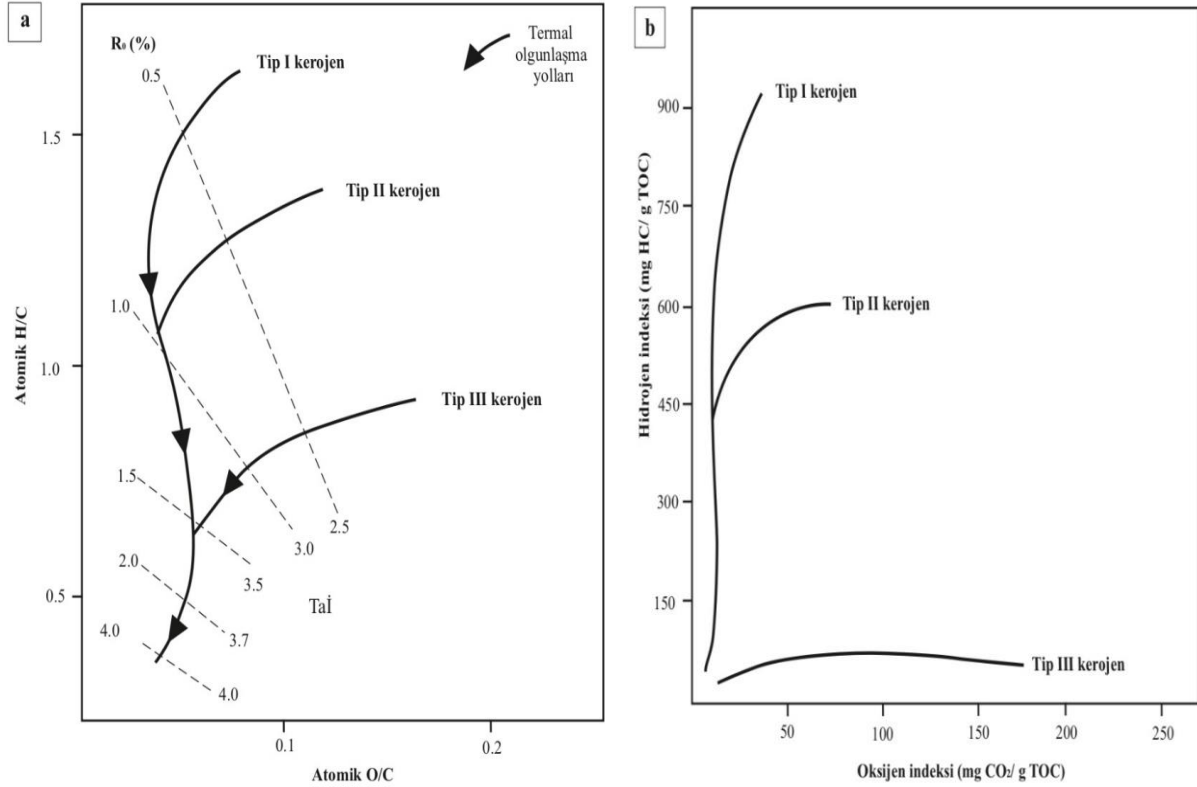
| Aşama          | Kerojen tipleri |      |      | Kömür |
|----------------|-----------------|------|------|-------|
|                | I               | II   | III  |       |
| Diyajenez      | 1,25            | 1,34 | 1,48 | 1,57  |
| Katajenez sonu | 1,20            | 1,19 | 1,18 | 1,12  |

Güncel fitoplanktonda organik maddenin organik karbon oranı yaklaşık 2.3 (Tait 1981; Emery ve Uchupi 1984) ve bu organik maddenin ortalama % 43'ünün karbon olduğunu belirtilir. Deniz planktonunun ağırlık yüzdesi organik madde içeriği, mineralizasyon derecesine, yani  $\text{CaCO}_3$  veya  $\text{SiO}_2$  içeriğine bağlı olarak % 58-95 arasında değişmektedir (Walsh 1983); önceki dönüşüm faktörü kullanılarak bu diatomlarda yaklaşık % 25 ve dinoflagellatlarda yaklaşık % 41'lik genel TOC içeriğine eşittir.

Efektif hidrokarbon kaynak kayalar için minimum miktarda organik madde konsantrasyonu gereklidir. Şeyller için bu genellikle % 0.5 TOC olarak alınır (Tissot ve Welte 1984; Waples 1985; Peters 1986; Bordenave 1993). Bu minimum rakam, kerojen tipinden de etkilenir. Bordenave (1993), illitik kilde gözenek boşluğunun % 25'ini doldurmak için yeterli hidrokarbon üretmek için Tip I kerojen için % 0.6 TOC, Tip II kerojen için % 1.0 TOC ve Tip III için % 2.5 TOC gerektirdiğini hesaplamıştır.

## 2.2.2. Organik Madde Tipi

Rock-Eval analizlerinden elde edilen değerler kullanılarak kerojen tipleri dolayısıyla organik madde türleri belirlenebilmektedir. Kerojenin tipi iki indeks ile karakterize edilmekte olup bunlar; hidrojen ve oksijen indeksleridir. İndeksler organik maddenin bolluğuna bağlı değildir ve temel olarak kerojen bileşimi ile ilişkilidir. Elde edilen  $S_2$  değerinin organik karbon miktarına bölünmesiyle Hidrojen İndeksi ( $HI = S_2/TOC$ ),  $S_3$  değerinin toplam organik karbon miktarına bölünmesiyle Oksijen İndeksi ( $OI = S_3/TOC$ ) bulunur. Kerojenin elementer analizi sonucu elde edilen atomik H/C ve O/C ile HI ve OI doğrudan korele edilebilmektedir. Atomik H/C ve O/C değerleri ile HI ve OI değerleri Van Krevelen diyagramına uygulanarak kerojen tipleri (Tip I, II ve III) belirlenebilmektedir (Şekil 2.6) (Tissot ve Welte 1984).



**Şekil 2.6.** a) H/C ve O/C atom oranlarının ilişkisini gösteren diyagram; b) HI-OI diyagramı (Van Krevelen diyagramı) (Jones ve Edison 1978'den değiştirilerek alınmıştır)

Ancak kerojen sınıflandırması kükürt içeriği dikkate alınarak daha da alt bölümlere ayrılabilir (Çizelge 2.4). Sedimanter kayalarda H<sub>2</sub>S'nin sülfat indirgen bakterileri tarafından kükürtün olması ile yüksek S/C oranlarına sahip ((0.04 ila > 0.10) kerojenler çoğunlukla denizel kayalarda bulunur (Walters 2007).

**Çizelge 2.4.** Kerogen tipleri, oluşumları ve kimyasal bileşimleri (diyajenez sonunda) (Walters 2007)

| Tip | Çökelme ortamı                                   | Birincil kaynaklar                          | H/C       | O/C   | S/C         |
|-----|--------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------|-------|-------------|
| I   | Sınırlı göller, lagünler                         | yeşil alg<br>siyanobakteri<br>dinoflagellat | > 1.4     | < 0.1 | < 0.02      |
| IS  | Sülfat kaynaklı göller (nadir)                   | yeşil alg<br>siyanobakteri                  | >1.4      | < 0.1 | > 0.04      |
| II  | Denizel şeyller                                  | denizel alg,<br>fitoplankton                | 1.2 - 1.4 | ~ 0.1 | 0.02 - 0.04 |
| IIS | Deniz karbonatları<br>evaporitler,<br>silikatlar | denizel alg,<br>fitoplankton                | 1.2 - 1.4 | ~ 0.1 | > 0.04      |

**Çizelge 2.4**'ün devamı

|      |                                                         |                                |           |        |                     |
|------|---------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------|--------|---------------------|
| III  | Kömürler, kömürlü şeyller, deltalar                     | vasküler karasal bitkiler      | 0.7 - 1.0 | > 0.1  | < 0.02 <sup>1</sup> |
| IIIC | Kıyıları (petrol eğilimli kömürler)                     | vasküler karasal bitkiler, alg | 1.0-1.2   | > 0.1  | < 0.02 <sup>2</sup> |
| IV   | Oksidasyon veya ileri olgunlaşma nedeniyle inert karbon | hepsi                          | < 0.5     | < 0.15 | <0.02               |

Tip I kerojen yüksek H/C oranları (1.5-1.8) ve <0.1 olan O/C oranları ile tanımlanır (Tissot ve Welte 1984). Tip I kerojen alglerden oluşur. Tip I kerojenler göllerde biriktirir. Kükürt bakımından zengin Tip IS kerojenleri göl suyunda çözünen eski evaporit tabakalarında (örneğin, jips veya anhidrit) ortaya çıkar (Tyson 1995).

Tip II kerojen yüksek H/C ve düşük O/C oranları gösterir (H/C oranları yaklaşık 1.0 ve 1.3 arasında). Bu tür kerojen genellikle, fitoplankton, zooplankton ve mikroorganizmaların (bakteri) karışımından türetilen otokton organik maddenin, indirgeyici bir ortamda biriktirildiği denizel çökelimlerinde oluşur (Tissot ve Welte 1984). Petrol kaynak kayaları (% 90'ından fazlası), 'marinit' petrol şeylleri (Hutton 1987; Cook ve Sherwood 1991) ve lakustrin kanal kömürleri Tip II bileşimine sahiptir (Jones ve Demaison 1982). Sülfür Tip II kerojende bulunur ve sülfür karbon oranları > 0.04 olan kerojenlere 'Tip II-S' kerojen denir (Orr 1986; Hunt ve Hennessey 1992). Tip II kerojen az miktarda aromatik (benzen türevi), parafinik ve naftenik hidrokarbonların karışımı ile ilişkilidir (Tyson 1995).

Tip III kerojenler düşük H/C oranına (genellikle 1.0'dan az) ve yüksek O/C oranına (0.2 veya 0.3 kadar yüksek) sahiptir. Bunlar karasal bitkilerden elde edilir ve çok fazla bitki kalıntılarını içerir (Tissot ve Welte 1984). Mikroskop altında Tip III kerojen vitrinit kalıntılarını içeren amorf çimentodan oluştuğu anlaşılmaktadır (Durand ve Monin 1980). Bazı kömürler alglerden veya kütiküllü makromoleküllerden türetilmiş petrol eğilimli materyal (Tip IIIC) içerir. Güneydoğu Asya'daki birçok petroler bu tür kerojen içeren Tersiyer kömürlü şeyllerden üretilir (Tyson 1995).

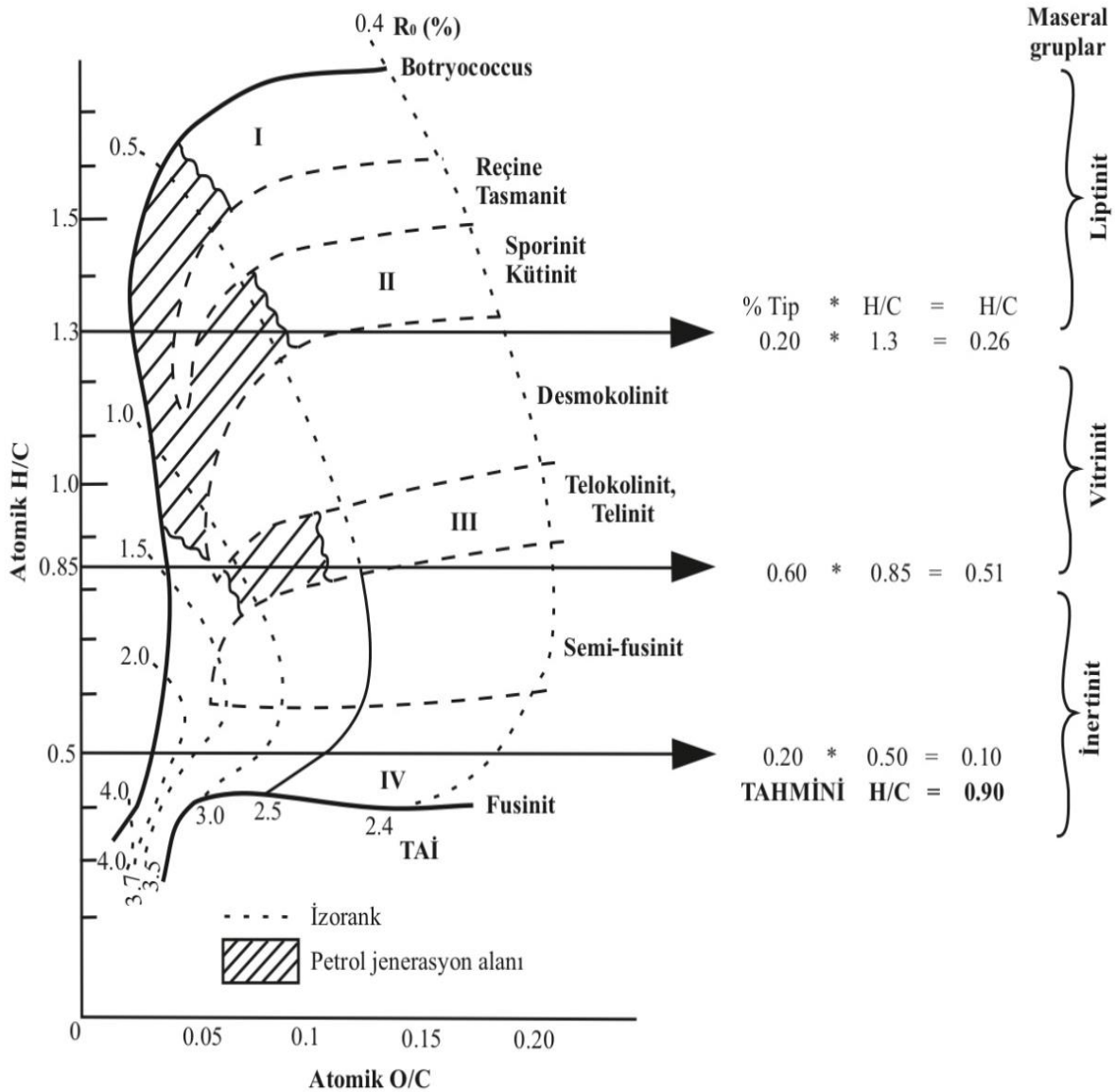
Yukarıdaki tiplerin tanımından sonra Harwood (1977), Tip IV 'kuru-gaz tipi kerojen' tanımlamıştır. Powell ve Snowdon (1980) bunu başlangıçtaki H/C oranının <0,8 olduğu ve genellikle 'gönderilen ışık altında odun veya opak kömür parçacıkları olarak görüldüğü' şeklinde tanımlamıştır. Tissot vd. (1980) 'kalıntı organik madde' kategori 'yüksek oksijen içeriği ile ilişkili anormal derecede düşük hidrojen içeriği' olan malzeme olarak tanımlamıştır (genellikle O/C 0.2-0.3) (Tyson 1995).

Kömür ve tortul kayaçlardaki üç ana makro grup; liptinit (eksinit), vitrinit ve inertinit (Stach vd. 1982). Alginit, sporinit, kütinit ve rezinit gibi liptinit maseralleri,

<sup>1</sup> Kömürlerde genellikle kükürt içeriği düşüktür. Denizel ortamda S/C > 0,02'dir.

<sup>2</sup> Bazı inert pirobitüm ikincil kükürt birleşmesinin sonucu olarak daha yüksek S/C oranlarına sahip olabilir.

genellikle van Krevelen diyagramında tip I veya II kerojen alanı boyunca yer alır (Şekil 2.7). Alglerin korunmuş kalıntıları Botryococcus ve Tasmanit yapısal aljinit örnekleridir. Vitrinit maseralleri (tip III kerojen) karasal bitkilerden kaynaklanır. Kollinit, vitrinitin yapıları olmayan bir bileşenidir, telinit ise karasal bitkilerinin hücre duvarlarının kalıntılarıdır. Şekil 2.7, iki kollinit tipini gösterir: *telokolinit* hiç bir inklüzyon içermez ve vitrinit yansıma ölçümleri için önerilen maseral, *desmokolinit* ise liptinit ve diğer materyallerin submikroskopik inklüzyonlarını gösterir. Inklüzyonlar nedeniyle, desmokolinit daha yüksek atomik H/C oranını gösterir, daha düşük bir yansıma özelliğine sahiptir ve telokolinite göre ultraviyole ışığı altında floresandır. İnertik maseraller fusinit gibi tip IV kerojen alanı boyunca olgunlaşır (Peters ve Cassa 1994).



Şekil 2.7. Van Krevelen diyagramı (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır)

Espitalie vd. (1977), kerojendeki oksijenin piroliz sırasında serbest bırakılan karbondioksit ( $S_3$ ) ile orantılı olduğunu ve hidrojen içeriğinin serbest bırakılan hidrokarbonlarla ( $S_2$ ) orantılı olduğunu göstermiştir (Peters 1986). Çizelge 2.5,  $H_I$  ve  $S_2/S_3$ 'ün, organik madde türünü tanımlamak için nasıl kullanıldığını göstermektedir.

**Çizelge 2.5.** Hidrokarbonun tipini tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters 1986)

| Türü          | HI (mg HC/g C <sub>org</sub> ) | S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> <sup>1</sup> |
|---------------|--------------------------------|---------------------------------------------|
| Gaz           | 0-150                          | 0-3                                         |
| Gaz ve petrol | 150-300                        | 3-5                                         |
| Petrol        | 300<                           | 5<                                          |

### 2.2.3. Organik Madde Olgunluğu

Rock-Eval analizleri sırasında piroliz ısısı bir olgunlaşma göstergesi olarak kullanılabilir. T<sub>max</sub>, pirolizin en yüksek ısını gösteren bir parametredir. Bu durumda S<sub>2</sub> pikinin eriştiği en yüksek noktadaki sıcaklığı göstermektedir. Artan derinlikle birlikte T<sub>max</sub> ısının değeri de artmaktadır. T<sub>max</sub> ısısı 430°C den daha düşük olduğu zaman diyajenetik zonu, 430-465°C arasında olduğu zaman ise katajenetik zonu vermektedir (Tissot ve Welte 1984).

Barker (1974), Claypool ve Reed (1976) ve Espitalie vd. (1977) üretim indeksi (PI=S<sub>1</sub> / (S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>) oranı) ve T<sub>max</sub> sıcaklığı arasındaki bağlantıyı göstermiştir. Çizelge 2.6'da, üretim indeksi (PI) ve T<sub>max</sub>'ın organik madde olgunlaşmasında nasıl kullanılacağı gösterilmektedir. Genel olarak, sırasıyla yaklaşık 0.1 ve 435°C'nin altındaki PI ve T<sub>max</sub> değerleri olgunlaşmamış OM'yi gösterir. 470°C'den büyük bir T<sub>max</sub>, ıslak gaz bölgesini temsil eder. PI, petrol penceresinin altında (ıslak gaz bölgesinin başlangıcında) yaklaşık 0.4'e ulaşır ve kerojenin hidrokarbon üretme kapasitesi tükendiğinde, 1.0'a yükselir. Genellikle bazı S<sub>1</sub> yüksek oranda olgunlaşan kayalarda bile adsorbe edilmiş kuru gaz olarak kalacaktır (Şekil 2.8) (Tissot ve Welte 1984; Peters 1986).

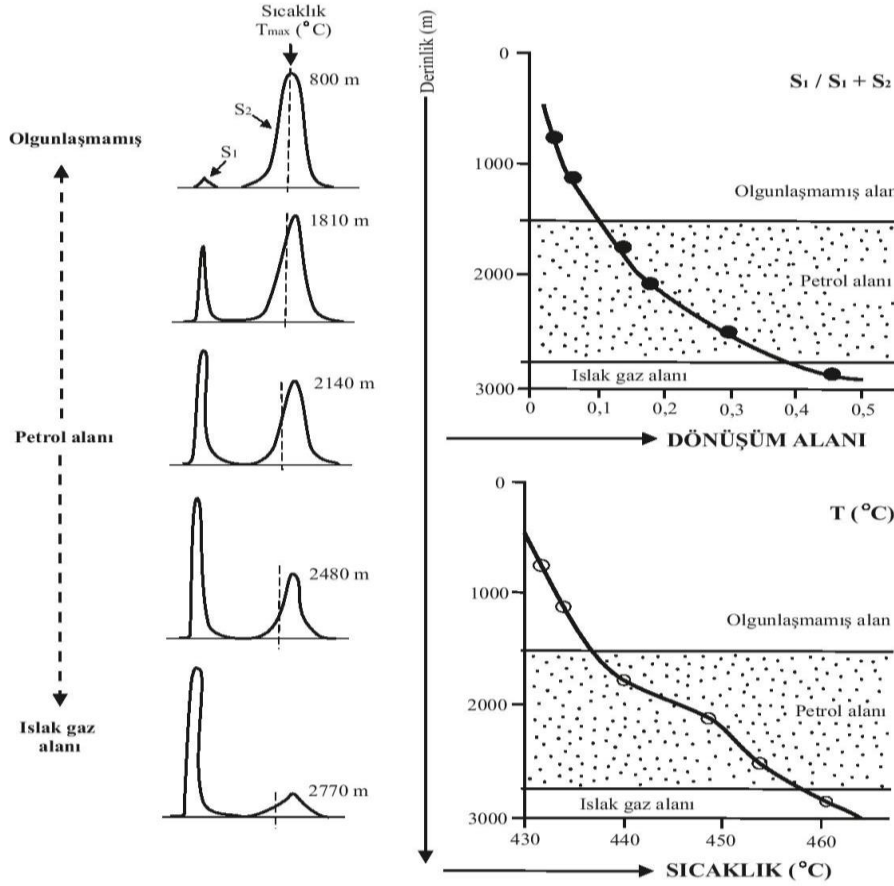
**Çizelge 2.6.** Isısal Olgunlaşma Seviyesini Tanımlayan Jeokimyasal Parametreler (Peters 1986)

| Olgunlaşma                               | PI, [S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> + S <sub>2</sub> )] | T <sub>max</sub> , (°C) | R <sub>0</sub> , (%) |
|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------|
| Üst petrol penceresi<br>(oluşum çizgisi) | -0.1                                                     | -435-445 <sup>2</sup>   | -0.6                 |
| Alt petrol penceresi                     | -0.4                                                     | -470                    | -1.4                 |

<sup>1</sup> Termal olgunlaşma seviyesi R<sub>0</sub> =% 0.6

<sup>2</sup> Birçok olgunlaşma parametresi (özellikle T<sub>max</sub>) OM türüne bağlıdır





**Şekil 2.8.** Piroliz yöntemleri ile kaynak kaya olgunluğunun karakterizasyonu. Dönüşüm oranı ve / veya en yüksek sıcaklık  $T_{max}$ , termal evrimin bir göstergesi olarak kullanılabilir (Tissot ve Welte 1984'ten değiştirilerek alınmıştır)

## 2.2.4. Kaynak Kaya Potansiyeli

Rock-Eval pirolizi verilerinden yararlanılarak ana kaya potansiyeli hakkında bilgi edinilmektedir (Çizelge 2.7). Rock-Eval pirolizinde  $S_1$  değeri jenetik potansiyelin hemen hidrokarbona dönüşebilen miktarını,  $S_2$  değeri ise kerojenen ısısal parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbonları gösterir. Üretim potansiyeli (PY), bir ton ana kayadaki kilogram cinsinden hidrokarbon miktarını verir. Tissot ve Welte (1984)'e göre ana kayanın sınıflaması aşağıdaki gibidir:

- $(S_1+S_2) < 2$  mg HC/ g kaya - petrol ana kayası olamaz ancak doğal gaz kayası olabilirler.
- $2 < (S_1+S_2) < 6$  mg HC/ g kaya - orta derecede petrol ana kayası olabilirler.
- $(S_1+S_2) > 6$  mg HC/ g kaya - iyi bir derecede petrol ana kayası olabilirler.

**Çizelge 2.7.** Kaynak kaya üretim potansiyelini tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters 1986)

| Miktarı | TOC, (%) | $S_1$ , mg HC/g kaya | $S_2$ , mg HC/g kaya |
|---------|----------|----------------------|----------------------|
| Zayıf   | 0-0,5    | 0-0.5                | 0-2.5                |
| Orta    | 0.5-1    | 0.5-1                | 2.5-5                |
| İyi     | 1-2      | 1-2                  | 5-10                 |
| Çok iyi | 2<       | 2<                   | 10<                  |

Petrol üretebilen, üretebilecek tortul kayaçlar kaynak kayalardır (Tissot ve Welte 1984). Efektif kaynak kaya petrol üretiyor veya üretmiş olandır. Efektif kaynak kayaçlar daha kolay tanımlanabilen üç jeokimyasal gereksinimi karşılar (Çizelge 2.8-2.10):

- i) Organik madde miktarı (Çizelge 2.8).
- ii) Organik madde kalitesi ve tipi (Çizelge 2.9).
- iii) Termal olgunluk (Çizelge 2.10) (Peters ve Cassa 1994).

**Çizelge 2.8.** Olgunlaşmamış kaynak kayaların petrol potansiyelini (miktarını) tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters ve Cassa 1994)

| Petrol Potansiyeli | Organik Madde |                               |                               | Bitüm     |           | Hidrokarbon (ppm) |
|--------------------|---------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|-------------------|
|                    | TOC (wt. %)   | Rock-Eval Piroлиз             |                               | (wt. %)   | (ppm)     |                   |
|                    |               | S <sub>1</sub> (mg HC/g kaya) | S <sub>2</sub> (mg HC/g kaya) |           |           |                   |
| Zayıf              | 0-0.5         | 0-0.5                         | 0-2.5                         | 0-0.05    | 0-500     | 0-300             |
| Orta               | 0.5-1         | 0.5-1                         | 2.5-5                         | 0.05-0.10 | 500-1000  | 300-600           |
| İyi                | 1-2           | 1-2                           | 5-10                          | 0.10-0.20 | 1000-2000 | 600-1200          |
| Çok iyi            | 2-4           | 2-4                           | 10-20                         | 0.20-0.40 | 2000-4000 | 1200-2400         |
| Mükemmel           | >4            | >4                            | >20                           | >0.40     | >4000     | >2400             |

**Çizelge 2.9.** Kerojen tipi (kalitesi) ve oluşan ürünlerin karakterini tanımlayan jeokimyasal parametreler (Peters ve Cassa 1994)

| Kerojen tipi | HI (mg HC/g TOC) | S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub> | Atomic H/C | Max Olgunlaşmada üretilen |
|--------------|------------------|--------------------------------|------------|---------------------------|
| I            | >600             | >15                            | >1.5       | Petrol                    |
| II           | 300-600          | 10-15                          | 1.2-1.5    | Petro                     |
| II/III       | 200-300          | 5-10                           | 1.0-1.2    | Karışık petrol ve gaz     |
| III          | 50-200           | 1-5                            | 0.7-1.0    | Gaz                       |
| IV           | <50              | <1                             | <0.7       | -                         |

**Çizelge 2.10.** Olgunlaşma aşamasını gösteren jeokimyasal parametreler (Peters ve Cassa 1994)

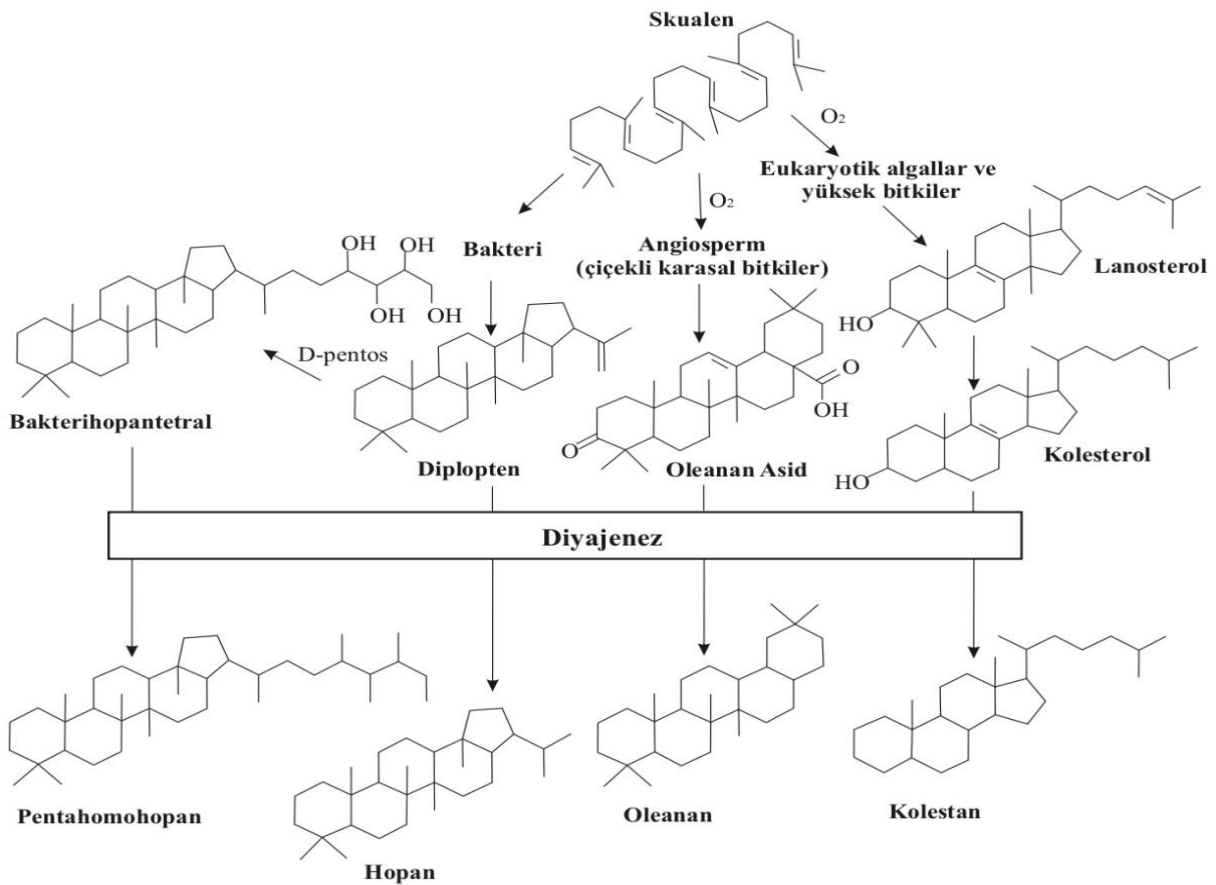
| Petrol için Termal Olgunlaşma Aşaması |       | Olgunlaşma         |                       |         | Jenerasyon |                   |                                                         |
|---------------------------------------|-------|--------------------|-----------------------|---------|------------|-------------------|---------------------------------------------------------|
|                                       |       | R <sub>o</sub> (%) | T <sub>max</sub> (°C) | TAI     | Bitüm/TOC  | Bitüm (mg/g rock) | PI [S <sub>1</sub> /(S <sub>1</sub> + S <sub>2</sub> )] |
| Olgunlaşmamış                         |       | 0.2-0.6            | <435                  | 1.5-2.6 | <0.05      | <50               | <0.10                                                   |
| Olgun                                 | Erken | 0.6-0.65           | 435-445               | 2.6-2.7 | 0.05-0.10  | 50-100            | 0.10-0.15                                               |
|                                       | Zirve | 0.65-0.9           | 445-450               | 2.7-2.9 | 0.15-0.25  | 150-250           | 0.25-0.40                                               |
|                                       | Geç   | 0.9-1.35           | 450-470               | 2.9-3.3 | —          | —                 | >0.40                                                   |
| Olgunlaşmış                           |       | >1.35              | >470                  | >3.3    | —          | —                 | —                                                       |

Potansiyel kaynak kaya petrol üretmek için yeterli miktarda organik madde içerir, ancak düşük sıcaklıklarda bakteri gazı ürettiğinde ya da petrol üretmek için uygun termal olgunluk seviyesine ulaştığında etkili bir kaynak kaya haline gelir. Aktif bir kaynak kaya petrol penceresinde petrolü kritik bir anda üretir ve çıkarır (Dow 1977a). Aktif olmayan bir kaynak kaya petrol potansiyeli göstermesine rağmen petrol üretmez (Barker 1979). Örneğin, aktif olmayan bir kaynak kaya daha fazla petrol üretebilmek için sıcaklıkların yetersiz olduğu bir seviyededir. Üretilmiş petrol kaynak kayası olgunlaşmanın son aşamasına ulaştığında daha fazla petrol üretmez sadece ıslak ve kuru gaz üretebilir (Peters ve Cassa 1994).

Aktif kaynak kayaçlar termal olgunlaşma olmadan petrol üreten kayaları veya çökelleri içerir. Örneğin, bir turba bataklığı ısınma olmadan gömülme nedeniyle mikrobiyal olarak gaz (bataklık gazı) üretebilir. Bu tanıma göre kapanlanmış metan ve bataklık çamurları bir petrol sistemini temsil eder (Peters ve Cassa 1994).

### 2.3. Biyomarker Jeokimyası

Biyomarkerler (Eglinton ve Calvin 1967) moleküler fosillerdir, yani bu bileşikler eskiden yaşayan organizmalardan kaynaklanır. Biyomarkerler karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürtden oluşan karmaşık organik bileşiklerdir. Çökellerde, kayalarda ve ham petrolde bulunurlar ve canlı organizmalardaki ana organik moleküllerinden yapılarında çok az veya hiç bir değişiklik göstermezler (Peters vd. 1993). Diğer bir adı "Kimyasal fosilleri" olan biyomarkerler termal bir değişim geçirdikten sonra canlı organizmalar tarafından üretilen bileşiklere yapısal olarak benzer kalması gerçeğinden kaynaklanmaktadır (Şekil 2.9) (Hsu vd. 2011).



**Şekil 2.9.** Canlı organizmalar tarafından üretilen kimyasalların biyosentezi ve diyajenez yoluyla üretilen eşdeğerleri (Hsu vd. 2011'den değiştirilerek alınmıştır)

Jeolojik koşullar ve petrolün oluştuğu zaman nedeniyle ham petrol önemli biyomarker izleri göstermektedir. Ham petrol bileşimleri petrol kaynakları, petrol üretimi sırasındaki termal rejim, jeolojik göç ve rezervuar koşullarına bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir. Ham petrol:

- i) n-alkanlar, izo-alkanlar, sikloalkanların ve ayrıca çözülmemiş kompleks karışım (ÇKK) profillerinin dağılımı.
- ii) izoprenoid'in normal alkanlara nispi oranları.
- iii) alkillenmiş polinükleer aromatik hidrokarbon (PAH) homologlarının dağılım modelleri ve konsantrasyonlarında büyük farklılıklar gösterebilir. Bu bileşenlerin çoğu, kimyasal yapılarında zaman içinde biyolojik bozunma ve ayrışma gibi çeşitli faktörlerin etkisiyle değişime uğramıştır. Petroldeki diğer hidrokarbon gruplarına göre, örneğin çevrede daha fazla bozunmaya dirençli olan bazı bileşikler vardır; Bunlar pristan, fitan, steran, triterpan ve porfirin'dir. Bu çözülmeyen bileşikler 'biyomarkerler' olarak bilinir (Moustafa ve Morsi 2012).

Biyomarkerler hem ham petrollerde hem de petrol kaynak kayaçlarının ekstraktlarında belirlenebildiği ikisini ilişkilendirmek için bir yöntem sağlar (korelasyon) ve sadece petrol örnekleri mevcut olduğunda petrol kaynağı kayaçlarının özelliklerini yorumlamak için araştırmacılar tarafından kullanılabilir. Biyomarkerler kaynak kayadaki (kaynak) organik madde, çökme ve gömülme (diyajenez) sırasında çevresel koşullar, kaya veya petrolün geçirdiği termal olgunluk (katajenez), biyodegradasyon derecesi, kaynak kaya mineralojisi (litoloji) ve yaş ile ilgili önemli bilgiler verir (Çizelge 2.11). Hava koşullarına, biyolojik bozunmaya, buharlaşmaya ve diğer süreçlere karşı genel dirençleri nedeniyle biyomarkerler genellikle çevrede petrol kirlenme göstergesi olarak da kullanılır (Peters vd. 2005; Hökerek 2015).

**Çizelge 2.11.** Biyolojik girdi veya depolanma ortamının belirteci olan halkalı biyomarkerlar (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)

| BİLEŞEN                                                     | BİYOLOJİK KÖKEN                  | ORTAM                 |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| <b><i>Doymuşlar</i></b>                                     |                                  |                       |
| C <sub>25</sub> -C <sub>34</sub> makrosiklik alkanlar       | Yeşil alg, <i>Bortyococcus</i>   | Göl-Acı               |
| C <sub>15</sub> -C <sub>23</sub> siklohekzil alkanlar (tek) | ~Ordovisiyen, <i>G. Prisca</i>   | Denizel               |
| β -karoten                                                  | Cyanobakteri, alg                | Kurak, hipersalin     |
| Fillokladanlar                                              | Kozalaklı ağaç                   | Karasal               |
| 4β-Eudesman                                                 | Yüksek bitkiler                  | Karasal               |
| C <sub>19</sub> -C <sub>20</sub> trisiklik terpanlar        | <i>Tasmanites</i> ?              | Denizel, yüksek enlem |
| C <sub>24</sub> tetrasiklik terpanlar                       | Bilinmiyor                       | Hipersalin            |
| C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> steranlar                  | Alg ve yüksek bitkiler           | Değişken              |
| 23,24-Dimetil-kolestanlar                                   | Dinoflegellatlar?, haptophytes   | Denizel               |
| C <sub>30</sub> 24-n-propil-kolestan (4-desmetil)           | Chrysophyte alg                  | Denizel               |
| 4-Metilsteran                                               | Bazı bakteriler/dinoflegellatlar | Göl yada deniz        |
| Pregnan, homopregnan                                        | Bilinmiyor                       | Hipersalin            |

**Çizelge 2.11**'in devamı

|                                                                           |                                                 |                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Diasteranlar                                                              | Alg/yüksek bitkiler                             | Kilce zengin kayaçlar                                        |
| Dinosteranlar                                                             | Dinoflegellatlar                                | Denizel, Triyas yada daha genç                               |
| 25,28,30-trisnorhopan                                                     | Bakteri                                         | Anoksik deniz, upwelling?                                    |
| 28,30-bisnorhopan                                                         |                                                 |                                                              |
| C <sub>35</sub> 17 $\alpha$ , 21 $\beta$ (H)-hopan                        | Bakteri                                         | İndirgen-anoksik                                             |
| Norhopan (C <sub>29</sub> hopan)                                          | Değişken                                        | Karbonat/evaporit                                            |
| 2-Metilhopan                                                              | Cyanobakteri                                    | Kapalı havza                                                 |
| 3 $\beta$ -Metilhopan                                                     | Metanotrofik bakteri                            | Gölsel?                                                      |
| Bikadinan                                                                 | Yüksek bitki                                    | Karasal                                                      |
| 23,28-Bisnorhopan                                                         | Yüksek bitki                                    | Karasal                                                      |
| Gamaseran                                                                 | Bakteriler üzerinde beslenen tetrahymanol       | Tabakalı su, sülfat indirgeyen, hipersalin (düşük steroller) |
| 18 $\alpha$ -Oleanan                                                      | Kretase veya daha genç yüksek bitkiler          | Paralık                                                      |
| Hekzahidrobenzohopanlar                                                   | Bakteri                                         | Anoksik, karbonat-anhidrit                                   |
| <b>Aromatikler</b>                                                        |                                                 |                                                              |
| Benzotiyofen, alkildibenzotiyofen                                         | Bilinmiyor                                      | Karbonat/evaporit                                            |
| 13C-zengin, 2,3,6-trimetil yerine geçen aril isoprenoidler, isorenieraten | Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi | Anoksik fotik zon                                            |
| Metil n-pristan ve metil i-butil maleimides                               | Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi | Anoksik fotik zon                                            |
| Isorenieratane                                                            | Chlorobiaceae, anaerobik yeşil kükürt bakterisi | Anoksik fotik zon                                            |
| Trimetil kroman (2-metil-2-(4,8,12-trimetil-tridesil)                     | Fitoplankton                                    | Tuzlu fotik zon?                                             |

Biyomarkerlerin kullanıldığı bilimsel alanlar; tıp, hücre biyolojisi, astrobiyoloji, jeoloji ve petrol'dür (Moustafa ve Morsi 2012). Biyomarker ve biyomarker olmayan jeokimyasal parametreler en iyi şekilde, arama, geliştirme, üretim ve çevresel veya arkeolojik problemleri çözmek için en güvenilir jeolojik yorumları sağlar. Biyomarker çalışmalarından önce, petrol ve kayaç örnekleri tipik olarak biyomarker olmayan analizler kullanılarak yapılmaktaydı. Biyomarker parametrelerinin etkisi, kaynak-kaya çökeltme ortamı, termal olgunluk ve petrolün biyodegradasyonu ile ilgili soruları cevaplamak için daha ayrıntılı bilgi sağlamalarıdır (Peters vd. 1993).

Biyomarkerlerin dağılımları petrol ve özütlerini (extracts) korele etmek için kullanılabilir. Örneğin, C<sub>27</sub>-C<sub>28</sub>-C<sub>29</sub> steranları veya monoaromatik steroidler yüksek doğrulukla petrol-kaynak türünü ayırır. Taramalı gaz kromatografisi / kütlesi, spektrometre / kütle spektrometresi (GCMS/MS) gibi ileri analitik teknikler düşük biyomarker konsantrasyonlu hafif petrol ve kondensat korelasyonu için hassas ölçümler sağlar (Peters vd. 1993).

Farklı çökeltim ortamları farklı organizmalar ve biomarkerler topluluğuyla karakterize edilir. Yaygın olarak kabul edilen organizma sınıfları bakteri, yosun ve yüksek bitkileri içerir. Örneğin, bazı kayalar ve petroler, görsel koloni algler olan *Botryococcus braunii* tarafından üretilen botryococane biyomarker içerir. Denizel, karasal, deltaik ve tuzlu ortamlar biyomarker bileşiminde karakteristik farklılıklar göstermektedir (Çizelge 2.12) (Peters vd. 1993).

**Çizelge 2.12.** Biyodegradasyona uğramamış denizel, karasal ve görsel organik maddelerden oluşan kaynak kayalardan türeyen petrol bitümlerin genelleştirilmiş jeokimyasal özellikleri (Peters vd. 2005)

|                                             | DENİZEL                | KARASAL                | GÖLSEL                 |
|---------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Sülfür (ağırlıkça %)                        | Yüksek (anoksik)       | Düşük                  | Düşük                  |
| C <sub>21</sub> -C <sub>35</sub> n-alkanlar | Düşük                  | Yüksek                 | Yüksek                 |
| Pristan/fitan                               | <2                     | >3                     | ~1-3                   |
| Pristan /nC <sub>17</sub>                   | Düşük (<0,5)           | Yüksek (>0,6)          | -                      |
| 4-Metilsteran                               | Orta                   | Düşük                  | Yüksek                 |
| C <sub>27</sub> -C <sub>29</sub> steran     | Yüksek C <sub>28</sub> | Yüksek C <sub>29</sub> | Yüksek C <sub>27</sub> |
| C <sub>30</sub> 24-n-propilkolestan         | Düşük                  | Yok yada düşük         | Yok                    |
| Steran/hopan                                | Yüksek                 | Düşük                  | Düşük                  |
| Bisiklik sesquiterpanlar                    | Düşük                  | Yüksek                 | Düşük                  |
| Trisiklik diterpanlar                       | Düşük                  | Yüksek                 | Yüksek                 |
| Tetrasiklik diterpanlar                     | Düşük                  | Yüksek                 | Düşük                  |
| 28,30-Bisnorhopan                           | Yüksek (anoksik)       | Düşük                  | Düşük                  |
| Lupanlar, bisnorlupanlar                    | Düşük                  | Yüksek                 | Düşük                  |
| Oleananlar                                  | Düşük yada yok         | Yüksek                 | Düşük                  |
| β-Karotan                                   | Yok                    | Yok                    | Yüksek (kurak)         |
| Botryococcan                                | Yok                    | Yok                    | Yüksek (hafif tuzlu)   |
| V/(V+Ni)                                    | Yüksek (anoksik)       | Düşük yada yok         | Düşük ya da yok        |

Organik maddenin (organik fasiyes) dağılımı, miktarı ve kalitesi petrol kaynak kayanın hidrokarbon potansiyelini belirleyen faktörlerdir. Çökeltme sırasında ve sonrasında organik maddenin optimal olarak korunması genellikle organik açıdan zengin ve petrol kaynak kayalarına yol açan anoksik çökeltme ortamlarında meydana gelir. C<sub>35</sub> homohopane indeksi gibi çeşitli biyomarker parametreleri deniz sedimentlerinin çökeldiği oksitlik derecesini gösterebilir (Peters vd. 1993).

Biyomarker parametreleri petrol-oluşum penceresi boyunca petrolün nispi olgunluğunu sıralamak için etkili bir araçtır. Petrol derecesi petrol penceresi içindeki bölgelerle (örneğin erken, orta veya geç oluşum) korele edilebilir. Bu bilgi, üretilen petrolün miktarına ve kalitesine bir ipucu verebilir ve nicel petrol dönüşüm ölçümleri (örneğin termal modelleme programları) ile birleştğinde, petrol oluşumunun zamanlamasına yardımcı olabilir (Peters vd. 1993).

Biyomarkerler biyolojik olarak parçalanmış, kaynak ve olgunluk belirlemek için kullanılan izleyicilerdir. Sırasıyla n-alkanlar, asiklik izoprenoidler, steranlar, terpanların değerlendirilmesine dayanmaktadır (Peters vd. 1993).

Biyomarkerler petrol için kaynak kaya yaşı hakkında bilgi sağlar. Oleanan sadece Tersiyer ve Üst Kretase kayaları ve petrolünde bulunan angiospermlere (çiçekli bitkiler) özgün biyomarkerdir.  $C_{26}$  norkolestanları diatomlardan türemiştir ve Tersiyer'i Kretase'den ve Kretase yaşlıları eski petrolerden ayırmak için kullanılabilir. Dinosteran, Paleozoyik kaynak girdisinden Mesozoyik ve Tersiyer'i ayırt edebilen deniz dinoflagellatlı biyomarkerdir (Peters vd. 1993).

Treibs (1934), porfirinlerin bitki klorofilinden üretildiğini öne sürerek ham petrolerde porfirinlerin tanımlanması konusundaki çalışmasıyla biyomarkerler konseptini ilk geliştiren olmuştur. Blumer vd. (1963) ve Blumer ve Thomas (1965), pristanı deniz çökellerinden izole edip klorofil fitolün yan zincirinden türediği sonucuna varmışlardır. Daha sonra, diğer araştırmacılar çeşitli bozunma- dirençli organik bileşik sınıflarını sunmuştur ve biyomarker uygulamaları tanımlanmıştır (Moustafa ve Morsi 2012).

Petrol biyomarkerleri petrolde eskiden yaşamış organizmalardan türeyen kompleks organik bileşiklerdir (Mobarakabad vd. 2011). Yapılarında ana organik moleküllerden çok az değişiklik ya da hiç değişiklik olmadığını ve bu biyomarkerlerin diğer bileşiklerden ayırt ettiğini göstermektedir (Maioli vd. 2011). Farklı jeolojik koşullar ve yaşlar altında oluşan çeşitli biyomarkerler çeşitli biyomarker izleri olan değişik karbon aralıklarında ortaya çıkabilir (Moustafa ve Morsi 2012).

Biyomarker analizinden elde edilen bilgiler aynı zamanda, petrol-petrol ve petrol-kaynak kayası ve kaynak potansiyeli açısından petrol korelasyonu için önemlidir. Kaynak kayadan rezervuara geçiş yollarının belirlenmesi için kullanılabilir. Ayrıca, biyomarkerlerin, kimyasal analizi yapılan petrolün kaynağının belirlenmesi, petrolün farklılaştırılması, korelasyon yapılması, bozunma sürecinin ve çok çeşitli koşullar altında petrolün ayrışma durumunun izlenmesi açısından çevresel araştırmalara büyük önem veren bilgiler elde edilmektedir (Moustafa ve Morsi 2012).

### 2.3.1. N-alkan ve İzoprenoidler

Metan ve etan,  $C_nH_{2n+2}$  formüllü doymuş hidrokarbonların en basit bileşikleridir. Bu bileşiklere alkan veya parafin denir. n arttırılarak, homolog bir dizi bileşik elde edilir. Çizelge 2.13'teki düz zincirli karbon atomları bileşiklere normal alkanlar veya normal parafinler (sırasıyla n-alkanlar veya n-parafinler) denir. Düz zincirli olmayan karbon bileşiklere izoalkanlar, dallanmış alkanlar veya izoparafinler denir (Peters vd. 1993).

**Çizelge 2.13.** Seçilmiş asiklik alkan homologları, n-alkan izomerlerinin kaynama noktaları ve izomerlerin sayısı (Peters vd. 1993)

| Karbon sayısı (n) | Ad     | Formül      | Kaynama noktası ( $^{\circ}C$ ) | Mümkün isomerler |
|-------------------|--------|-------------|---------------------------------|------------------|
| 1                 | Metan  | $CH_4$      | -164                            | 1                |
| 2                 | Etan   | $C_2H_6$    | -89                             | 1                |
| 3                 | Propan | $C_3H_8$    | -42                             | 1                |
| 4                 | Butan  | $C_4H_{10}$ | 0                               | 2                |
| 5                 | Pentan | $C_5H_{12}$ | 36                              | 3                |
| 6                 | Heksan | $C_6H_{14}$ | 69                              | 5                |

**Çizelge 2.13**'ün devamı

|    |            |                                 |     |                     |
|----|------------|---------------------------------|-----|---------------------|
| 7  | Heptan     | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 98  | 9                   |
| 8  | Oktan      | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 126 | 18                  |
| 9  | Nonan      | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>  | 151 | 35                  |
| 10 | Dekan      | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | 174 | 75                  |
| 11 | Undekan    | C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> | 195 | 159                 |
| 12 | Dodekan    | C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> | 216 | 355                 |
| 20 | Eikosan    | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> | 343 | 366 319             |
| 30 | Triakontan | C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> | 450 | 4 × 10 <sup>9</sup> |

n-alkanlar ve sikloheksilalkanların dağılımları erken Paleozoik örneklerde bulunan Gloeocapsomorpha prisca'ya özgüdür. 24-Propilkolestan Devoniyen'den günümüze uzanan deniz yosun biyomarkeridir (Peters vd. 1993).

Gaz kromatogramından elde edilen n-alkan dağılımları ile çökeltme ortamı, organik madde tipi, biyodegradasyon ve ısısal olgunluk hakkında bilgi edinilebilmekte ve bu veriler ile de yorumlamalar yapılabilmektedir (Çizelge 2.14) (Peters vd. 2005; Hökerek 2015).

**Çizelge 2.14.** Biyolojik girdi ve depolanma ortamı olarak asiklik (halkalı olmayan) biyomarkerler (Bileşenlerin yüksek konsantrasyonlarda olduğu varsayılmıştır) (Peters vd. 2005)

| BİLEŞİM                                                                 | BİYOLOJİK KÖKEN                       | ORTAM                       |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| nC <sub>15</sub> , nC <sub>17</sub> , nC <sub>19</sub>                  | Alg                                   | Göl, deniz                  |
| nC <sub>15</sub> , nC <sub>17</sub> , nC <sub>19</sub>                  | ~Ordovisiyen, <i>G.prisca</i>         | Tropikal deniz              |
| nC <sub>27</sub> , nC <sub>29</sub> , nC <sub>31</sub>                  | Yüksek bitki                          | Karasal                     |
| nC <sub>23</sub> -nC <sub>31</sub> (tek)                                | Denizel olmayan alg                   | Göl                         |
| 2-metildokosan                                                          | Bakteri?                              | Hipersalin                  |
| Orta zincirli monometil alkanlar                                        | Cyanobacteria                         | Sıcak kaynaklar, deniz      |
| Pristan/fitan (düşük)                                                   | Phototrop, Archaea                    | Anoksik, yüksek tuzlu       |
| PMI (PME), 2,6,10,15,19-pentametileikosan                               | Archaea, metanojenler, methanotroplar | Hipersalin, anoksik         |
| Crosetane                                                               | Archaea, methanotroplar?              | Metan sızıntısı?            |
| C <sub>20</sub> HBI, 2,6,10-trimetil-7-(3-metilbutil)-dodekan           | Diatomlar                             | Denizel, gölsel             |
| C <sub>25</sub> HBI, 2,6,10, 14 tetrametil-7-(3-metilpentil) pentadekan | Diatomlar                             | Denizel, gölsel             |
| Squalan                                                                 | Archaea                               | Hipersalin?                 |
| C <sub>31</sub> -C <sub>40</sub> baş -baş isoprenoidler                 | Archaea                               | Tanımlanmamış               |
| Botryococcan                                                            | Yeşil alg ( <i>Botryococcus</i> )     | Göl-Acı (hafif tuzlu)-tuzlu |
| 16-Desmetil- Botryococcan                                               | Yeşil alg ( <i>Botryococcus</i> )     | Göl-Acı (hafif tuzlu)-tuzlu |
| Polymetilsqualan                                                        | Yeşil alg ( <i>Botryococcus</i> )     | Göl-Acı (hafif tuzlu)-tuzlu |

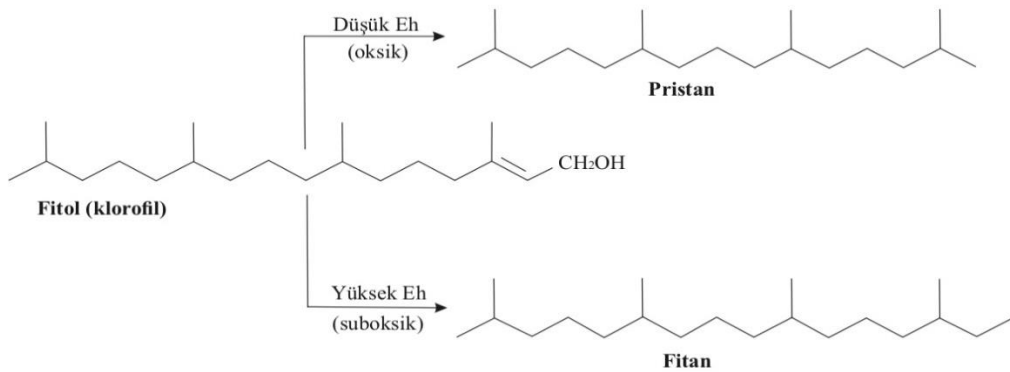


Biyomarkerler ve biyomarker olmayan parametrelerin kombinasyonları petrol kaynak kayasının organik madde türü, çökelme ortamı ve mineralojisini tanımlamak için kullanılabilir. Çizelge 2.15, şeyl kaynaklı kayalara karşı karbonattan türetilen petrolerin özelliklerini gösteren bir örnektir. "Karbonat kayalar" terimi tipik olarak evaporitik, silisli ve killi bileşenlerle ilişkili % 50 veya daha fazla karbonat mineralini içeren ince taneli tortul kayaları belirtir. Çizelgedeki veriler sadece en yüksek petrol üretimine kadar olan benzer olgunluğa sahip petroler için geçerlidir (Peters vd. 2005; Hökerek 2015).

**Çizelge 2.15.** Petrolün karbonat ve şeyl kaynaklı kayalarda bazı özellikleri (Peters vd. 2005)

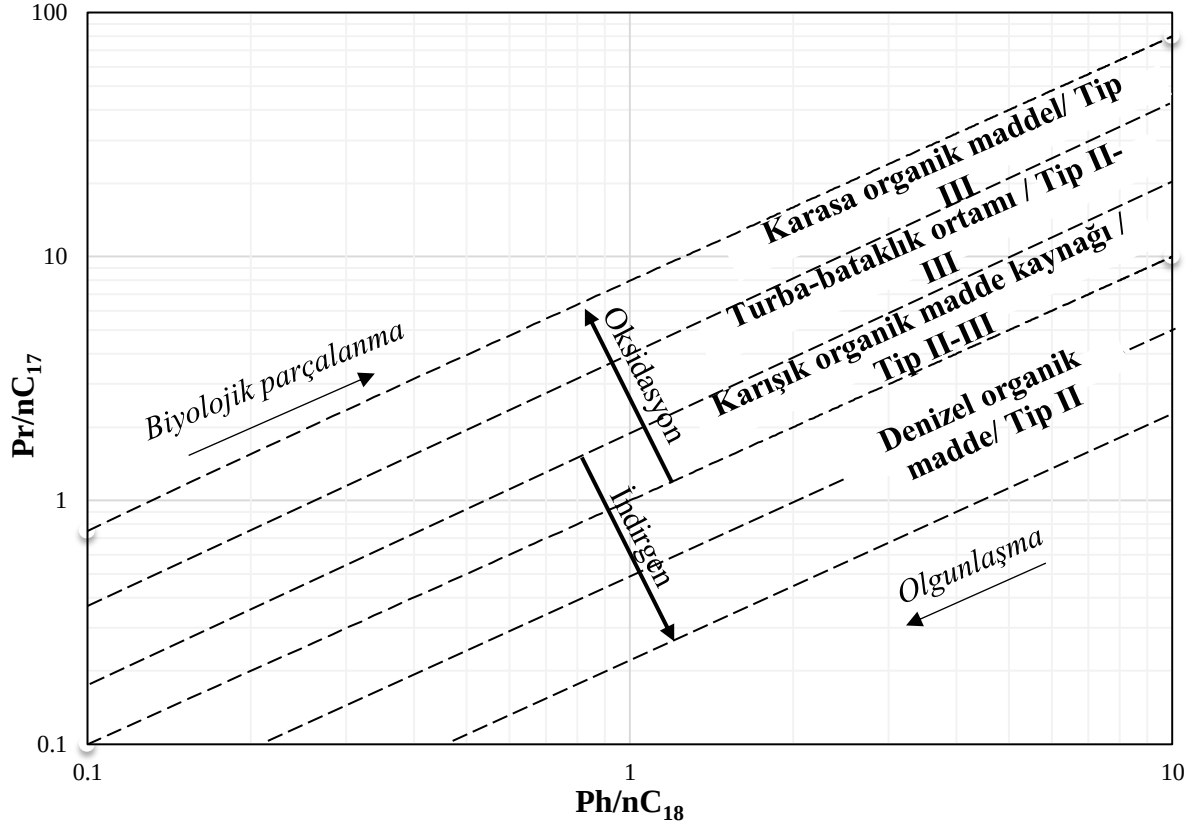
|                                                           | ŞEYL         | KARBONAT         |
|-----------------------------------------------------------|--------------|------------------|
| <b><i>Biyomarker olmayan parametreleri</i></b>            |              |                  |
| API, gravite                                              | Orta-yüksek  | Düşük-orta       |
| Sülfür, wt. %                                             | Değişken     | Yüksek (denizel) |
| Tiofenik sülfür                                           | Düşük        | Yüksek           |
| Doymuş/aromatik                                           | Orta-yüksek  | Düşük-orta       |
| Naften/alkan                                              | Orta-düşük   | Orta-yüksek      |
| CPI (C <sub>22</sub> –C <sub>32</sub> )                   | ≥1           | ≤1               |
| <b><i>Biyomarker parametreleri</i></b>                    |              |                  |
| Pristan/fitan                                             | Yüksek (≥1)  | Düşük (≤1)       |
| Fitan/nC <sub>18</sub>                                    | Düşük (≤0.3) | Yüksek (≥0.3)    |
| Steran/17α-hopan                                          | Yüksek       | Düşük            |
| Diasteran/steran                                          | Yüksek       | Düşük            |
| C <sub>24</sub> tetra-/C <sub>26</sub> trisiklik diterpan | Düşük-orta   | Orta-yüksek      |
| C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> hopan                    | Düşük        | Yüksek (>1)      |
| C <sub>35</sub> homohopan indeks                          | Düşük        | Yüksek           |
| Heksaahydrobenzohopan ve benzohopan                       | Düşük        | Yüksek           |
| Dia/(Reg + Dia) monoaromatik steroid                      | Yüksek       | Düşük            |
| T <sub>s</sub> /(T <sub>s</sub> + T <sub>m</sub> )        | Yüksek       | Düşük            |
| C <sub>29</sub> monoaromatik steroid                      |              | Yüksek           |

İsoprenoidler ise pristan (Pr) ve fitan (Ph) olup sırasıyla nC<sub>17</sub> ve nC<sub>18</sub> ile çift pikler gibidir. Pr ve Ph'nin her ikisi de fitolden (klorofil-A) türerler. Bu değerlerle biyolojik köken, olgunlaşma, çökelme ortamının redoks koşulları gibi bulgular elde edilebilmektedir. Anoksik ortamda fitolden Ph, oksik-suboksik ortamda fitolden Pr oluşur (Şekil 2.10) (Peters vd. 2005).



**Şekil 2.10.** Fitolden pristan ve fitanın diyagenetik kökeni (klorofilin yan zincirinden türetilmiştir) (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

Pristan/ $nC_{17}$  ve fitan/ $nC_{18}$  bazen petrol korelasyonu çalışmalarında kullanılır (Şekil 2.11). Örneğin, Lijmbach (1975), açık su koşullarında biriken kayalardan elde edilen petrolerin  $Pr/nC_{17} < 0.5$  olduğunu, turba bataklıklarından elde edilenlerin 1'den daha büyük oranlara sahip olduğunu belirtmiştir. Hem  $Pr/nC_{17}$  hem de  $Ph/nC_{18}$  petrolün termal olgunluğu ile azalır. Alexander vd. (1981),  $Pr/nC_{17}$  veya  $Ph/nC_{18}$ 'e göre termal olgunluktaki değişikliklerden az etkilendiği için  $(Pr + nC_{17})/(Ph + nC_{18})$  oranının kullanılmasını önermiştir (Connan ve Cossou 1980; Peters vd. 2005).



Şekil 2.11.  $Pr/nC_{17}$  ve  $Ph/nC_{18}$  diyagramı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

Ham petroldeki  $Pr/Ph < 1$  özellikle yüksek porfirin ve kükürt içeriği ile birlikte kullanıldığında anoksik kaynak-kaya birikimini,  $Pr / Ph > 1$  ise oksik birikimi gösterir (Didyk vd. 1978). Petrol  $Pr / Ph$  genellikle artan termal olgunluk ile artar (Connan 1974),  $Ph / nC_{18}$  azalır (Ten Haven vd. 1987).

$Pr / Ph$  yaygın olarak uygulanır, çünkü  $Pr$  ve  $Ph$  gaz kromatografisi kullanılarak kolayca ölçülür. Petrol penceresi içindeki kaya ve petrol numuneleri için pristan / fitan, biriktirme redoks koşullarıyla zayıf bir korelasyon gösterir. Yüksek  $Pr / Ph (> 3.0)$ , oksik koşullar altında bölgesel organik madde girişini belirtirken, düşük değerler ( $< 0.8$ ) anoksik, genellikle hipersalin veya karbonat ortamlarını belirtir. Bununla birlikte, çoğu ham petrol  $Pr / Ph$ 'a oldukça az bir aralıkta (0.8-3) düşmektedir, bununla birlikte çökeltme redoks koşullarından etkilenirken, diğer faktörlerden de etkilenir.  $Pr/Ph$ 'dan kaynak sedimentlerin redoks potansiyeli üzerindeki çıkarımlar her zaman diğer jeokimyasal ve jeolojik verilerle desteklenmelidir. Tipik olarak, petrolün  $Pr/Ph$ 'dan çıkan kaynak-kaya birikimi koşulları kükürt içeriği veya  $C_{35}$  homohopan indeksi gibi diğer göstergelere bağlıdır (Peters vd. 2005).

Fitan pristana göre düşük olgunluktaki petrollerde ve kaynak kayalarda sık sık görülür. Petrol  $Pr / Ph$  oranı genellikle artan termal olgunluk ile artar (Connan 1974),  $Ph/nC_{18}$  ise

azalır (Ten Haven vd. 1987). Koopmans vd. (1999), olgunlaşma ile Pr/Ph oranının artışı pristan öncülerin (precursor) kerojenlerde fazla miktarda olmasından kaynaklandığını ifade etmiştir.

n-alkan dağılımları ve  $nC_{23}$ - $nC_{31}$  aralığındaki bileşimler genellikle karasal yüksek bitki mumları ile ilişkilidir. Ham petrol ve kaynak kaya özütlerinde  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  ve  $C_{31}$  n-alkanlar temel olarak yüksek bitki kütüklü ve mumlarından kaynaklanır (Eglinton ve Hamilton 1967). Kaynak kayalara ve petrole alglerin katkıları genellikle daha kısa zincirli n-alkanlar özellikle  $nC_{17}$  ile gösterilir (Blumer vd. 1971). Karbonat kaynaklı kayaçlarla ilgili bitüm ve petroler genellikle n-alkan karbon sayısı baskınlığını gösterir. n-alkanlardaki bu baskınlık killi kayalardan elde edilen birçok gölsel ve denizel petrolde yaygındır. Birçok Alt Paleozoyik bitüm ve petroleri (örneğin, Orta Ordovisiyen)  $nC_{20}$ 'nin altındaki tek numaralı n-alkanların dağılımları Gloeocapsomorpha prisca'ya özgüdür (Reed vd. 1986; Rullkötter vd. 1986; Jones 1987).

Yüksek moleküler ağırlıklı n-alkanlar ( $nC_{27}$ 'ye yakın) karasal yüksek bitkilerden kaynaklanır, bu petroldeki n-alkanların algal lipidlerden olduğu anlaşılmaktadır (Gelpi vd. 1970; Moldowan vd. 1985). Yüksek moleküler ağırlıklı n-alkanlar olgunlaşma sırasında daha hafif ürünlere parçalanır. İki olgun petrolde n-alkan dağılımının olmaması büyük ölçüde termal olgunlaşmadan kaynaklanmaktadır. Yüksek termal olgunluğa rağmen örnekler alındıktan sonra buharlaşma veya ayrışma nedeniyle  $\sim nC_{15}$ 'in altındaki bileşiklerde petrol tüketilir. Bu dipteki petrolün ( $24^0$  API) diğerlerine göre düşük graviteye sahip olduğu açıklar (Peters vd. 2005).

Birkaç sınırlama gaz kromatografi fragmentogram kullanılarak petrol ve bitümlerin korelasyonunu etkiler. n-alkanlar ve asiklik izoprenoidler diğer bileşiklere göre petroldeki yüksek konsantrasyonları nedeniyle birçok gaz kromatogramında baskındır. Bu bileşikler biyolojik bozunma, olgunlaşma ve göç gibi ikincil işlemlerle kolayca değiştirilir. Örneğin, n-alkan dağılımları ve çift veya tek karbon sayısındaki baskınlık artan termal olgunluk ile kaybedilir. Bu nedenle, petroler gaz kromatografide farklı n-alkan dağılımları gösterebilir çünkü bunlar farklı kaynak kayalardandır ya da farklı ikincil işlemler yaşamışlardır. Bu nedenle n-alkanlar genellikle rezervuar korelasyonları için kullanılmazlar (Peters vd. 2005).

Petrol örneklerinin çeşitli özellikleri görece termal olgunluk seviyelerini değerlendirmek için kullanılabilir. Termal olgunluğun artmasıyla ham petrol için n-alkan düşük ağırlıklı moleküler homologlarıyla yer değiştirir. API gravite ve  $nC_{19}/nC_{31}$  ve doymuş/aromatik oranlar artarken kükürt, azot ve izoprenoid/n-alkan oranları azalır (Peters vd. 2005).

Bazı n-alkanların oranları sediment veya kaya ekstraktlarında karasal veya denizel hidrokarbon değişikliklerini tanımlamak için kullanılabilir. Örneğin, çeşitli sediment ekstraktlarındaki daha yüksek karasal/denizel oranları (TAR) çevredeki havzadan su kaynaklarına göre daha fazla karasal katkı (input) olduğunu göstermektedir (Bourbonniere ve Meyers 1996):

$$TAR = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}) \quad (2.2)$$

Diğer yaygın n-alkan oranları, karbon tercihi indeksi (CPI) (Bray ve Evans 1961) ve geliştirilmiş tek-çift tercihidir (OEP). Bu indeksler TAR'a benzer çünkü  $nC_{25} - nC_{35}$  tek-karbon numaralı n-alkanları  $nC_{25}$ - $nC_{34}$  ile çift numaralı n-alkanlarla karşılaştırması dışında, hem kaynak girdisinden (input) hem de olgunluktan etkilenirler. Karasal organik maddeli

olgunlaşmamış kaynak kayalarda tek sayılı karbonlu n-alkanlar özellikle nC<sub>27</sub>, nC<sub>29</sub> ve nC<sub>31</sub> baskındır. Denizel organik maddesinden türetilen nC<sub>24</sub>-nC<sub>35</sub> alkanlarda CPI az ya da yok olur, tuzlu karbonatlı veya evaporit kayanak kayalarda CPI çift sayılı karbonlar için belli bir derecede olur. Karbon sayısı tercihleri termal olgunluk arttıkça düşer (Peters vd. 2005).

Tek ve çift karbon sayılı n-alkanların göreceli bolluğu petrolün termal olgunluğunu belirlemek için kullanılabilir. Bu ölçümler karbon tercih endeksini (CPI) (Bray ve Evans 1961) ve geliştirilmiş tek-çift baskınlığı (OEP) (Scalan ve Smith 1970) içerir. Uygulamada, OEP belirlenmiş herhangi bir karbon sayısı aralığını içerecek şekilde ayarlanabilir. Bazı CPI ve OEP varyasyonlarına örnekler aşağıda gösterilmiştir (Peters vd. 2005).

$$CPI = \{(C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}) + (C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}) / (C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34})\} / 2 \quad (2.3)$$

$$CPI(1) = 2 * (C_{23} + C_{25} + C_{27} + C_{29}) / [C_{22} + 2 * (C_{24} + C_{26} + C_{28}) + C_{30}] \quad (2.4)$$

$$OEP(1) = (C_{21} + 6C_{23} + C_{25}) / (4C_{22} + 4C_{24}) \quad (2.5)$$

$$OEP(2) = (C_{25} + 6C_{27} + C_{29}) / (4C_{26} + 4C_{28}) \quad (2.6)$$

CPI veya OEP değerlerinin 1.0'dan yüksek (tek tercih) veya düşük (çift tercih) olması düşük termal olgunluğa işaret etmektedir. 1.0 değeri petrol veya kaya ekstraktının termal olarak olgun olduğunu tahmin eder. 1.0'ın altındaki CPI veya OEP değerleri anormal ve karbonatlı veya tuzlu ortamdaki düşük olgunluğa sahip petrol veya bitümleri belirtir (Peters vd. 2005).

### 2.3.2. Terpanlar ve Steranlar

Terpanlar ve steranlar, biyobozunmaya karşı oldukça dirençlidir ancak az sayıda çalışma, şiddetli iklim koşullarında, yani geniş mikrobiyal bozunma altında belirli bir dereceye kadar parçalanabileceğini göstermiştir (Chosson vd. 1991).

Petroldeki birçok terpan bakteriyel (prokaryotik) membran lipidlerinden kaynaklanır (Ourisson vd. 1982). Bu bakteriyel terpanlar asiklik, bisiklik (drimanlar), trisiklik, tetrasiklik ve pentasiklik bileşikler dahil olmak üzere birçok homolog seri içerir.

Bisiklik terpanlar sedimanlarda ve ham petrolerde ve bu nedenle mikrobiyal kökenli oldukları düşünülmektedir (Alexander vd. 1983). Trisiklik terpanlar (Connan vd. 1980; Aquino Neto vd. 1983) izoprenoid yan zincirlerinden dolayı C<sub>19</sub>'dan en azından C<sub>54</sub>'e kadar uzanır (Moldowan vd. 1983; De Grande vd. 1993).

Trisiklik terpanların (<C<sub>30</sub>) triksikloheksaprenol gibi normal C<sub>30</sub> izoprenoidten kaynaklandır (Aquino Neto vd. 1983) ve prokaryot membranlarında bileşenler olabilir (Ourisson vd. 1982). Trisiklik terpanların yüksek konsantrasyonlarda olması Tasmanitle zengin kayalar ile ilişkilidir ve onların ilkel yosunlardan kaynakladığını gösterir (Volkman vd. 1989; Azevedo vd. 1992). C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> trisiklikler petrol ve kaya özleri (Seifert 1980; Seifert ve Moldowan 1981) korelasyonlarında yaygın olarak kullanılmıştır.

Bazı trisiklik terpanlar karasal göstergelerdir (Noble 1986). Trisiklik diterpanlar (C<sub>19</sub>-C<sub>20</sub>) vasküler bitkiler tarafından üretilen reçine asitleri (C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) gibi diterpenoidlerden kaynaklanmaktadır (Barnes ve Barnes 1983).

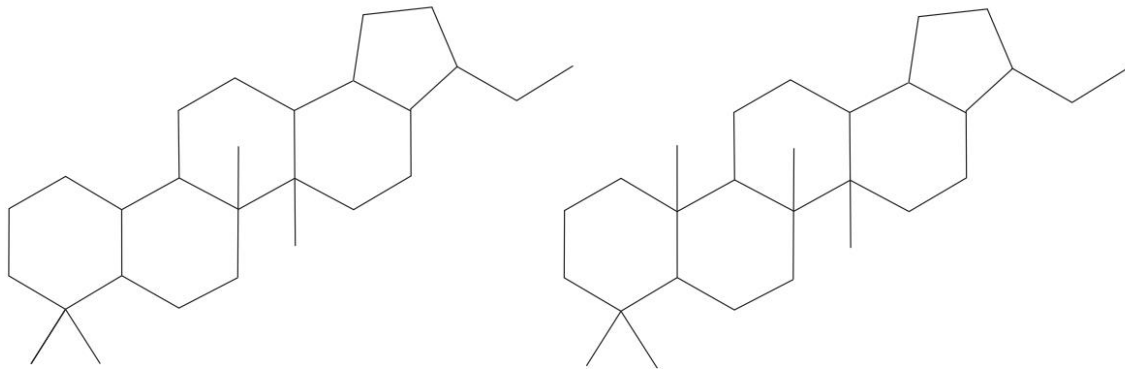
Yapısal çalışmalara göre (Trendel vd. 1982),  $C_{24}$ - $C_{27}$  tetrasiklik terpanlar bozunmuş hopanlar gibi görünmektedir. Tetrasiklik terpanların biyodegradasyona ve olgunlaşmaya karşı hopanlardan daha dayanıklı olduğu tespit edilmektedir.

Pentasiklik triterpenoidler hopanların öncüleri ile prokaryotlarda ve daha yüksek bitkilerde ortaya çıkar, ancak ökaryotik alglerde yoktur. Bakteriler sedimanter hopanoidlerin ana kaynağıdır.

Hopanlar 4 altı üyeli halka ve 1 beş üyeden oluşan naftenik yapıda 27-35 karbon atomu içeren pentasiklik triterpanlardır (Van Dorsseleer vd. 1977). Hopanlar bakteriyel membranlarda öncülerinden kaynaklanır (Ourisson vd. 1979).

Trisiklikler, tetrasiklikler, hopanlar ve diğer bileşikler terpan fragmentogramda ( $m/z$  191) katkıda bulunurlar ve yaygın olarak petrol ve kaynak kayaları ilişkilendirmek için kullanılırlar (Seifert vd. 1980). Terpan kaynak kaya birikme ortamını ve organik madde girişini yansıtır. Bakteriler çökeltilerde her yerde bulunabileceğinden, hemen hemen tüm petrolde terpanlar meydana gelir ve benzer koşullar altında biriken farklı kaynak kayalardan elde edilen petrol benzer terpan gösterebilir. Denizel, karbonat, gölsel, paralik, kömür / reçine ve evaporitik petroleri ayırt etmek için çeşitli trisiklik terpanların karbon sayılarına oranı kullanılır.  $C_{22} / C_{21}$  ve  $C_{24} / C_{23}$  TT oranları karbonat kaynaklı kayalardan türetilen ekstrakt ve ham petroleri belirlemeye yardımcı olmaktadır.  $C_{26} / C_{25}$  TT oranı gölsel ve denizel petroleri ayırmak için kullanılır (Peters vd. 2005).

**BNH ve TNH:** Bir korelasyon aracı olarak son derece spesifik; bazı anoksik birikme ortamları ile ilişkili biyomarkerler. 28,30-Bisnorhopan (BNH) ve 25,28,30-trisnorhopan (TNH),  $17\alpha$ ,  $18\alpha$ ,  $21\beta$  (H) -,  $17\beta$ ,  $18\alpha$ ,  $21\alpha$  (H) - ve  $17\beta$ ,  $18\alpha$ ,  $21\beta$  (H) –epimerlerden meydana gelen desmetilhopanlardır (Şekil 2.12). Yüksek BNH ve TNH konsantrasyonları anoksik koşullar altında biriken petrol kaynaklı kayalar için tipiktir. Anoksik deniz koşullarında biriken kaynak kayalardan elde edilen petrolerin çoğunda yüksek 28,30-bisnorhopan yoktur (Peters vd. 2005).



**Şekil 2.12.** 25, 28, 30-Trisnorhopan (TNH) ve 28, 30-bisnorhopan (BNH) (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

**BNH /  $C_{30}$  hopan** kaynak parametre olarak yaygın şekilde kullanılır, ancak BNH, üretim ilerledikçe kaynak kayadan daha hızlı tüketilir. BNH ve TNH, kerojenden üretilmez fakat kaynak kayadaki orijinal serbest bitümden petrole geçirilir (Moldowan vd. 1984; Tannenbaum vd. 1986; Noble vd. 1985). Bu nedenle, kaynak kayalar olarak BNH ve TNH düşüşü konsantrasyonları olgunlaşma sırasında petrol üretir. BNH ve TNH, kaynak kayanın

kilce fakir, anoksik koşullar altında birikmesini gösterir (Katz ve Elrod 1983; Mello vd. 1988b; Curiale ve Odermatt 1989).

**C<sub>29</sub> (norhopan) / C<sub>30</sub> hopan:** C<sub>29</sub> / C<sub>30</sub> hopan pek çok karbonat kaynaklı kayadan elde edilen petrollerde daha düşüktür ancak bu organik fasiyes için gözlenen aralık içindedir. Yüksek 30-norhopan / hopan, anoksik karbonat veya marn kaynaklı kayaların ve petrolerin tipik bir örneğidir. M/z 191 kromatogramı kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca C<sub>29</sub> / C<sub>30</sub> hopane (C<sub>29</sub> / H) olarak ifade edilmiştir. C<sub>29</sub> / C<sub>30</sub> 17a-hopan (m/z 191 düzeltilmemiş pik yükseklikleri) birçok anoksik karbonat veya marn kaynaklı kayalar ve bununla ilişkili petroler için 1.0'dan daha büyüktür, ancak diğerleri için genellikle 1.0'dan azdır. Norhopan yüksek termal olgunluk seviyelerinde hopandan daha dayanıklıdır. Böylece, ilgili petrol grubu olan 30-norhopan / hopan termal olgunluk ile artabilir (Peters vd. 2005).

**Homohopan dağılımları:** Kaynak kaya redoks koşullarını değerlendirmek ve korelasyon için kullanışlıdır. C<sub>31</sub> – C<sub>35</sub> uzatılmış hopanların (homohopanlar) dağılımları kaynak kayanın biriktirilmesi sırasında redoks koşullarını anlamak için kullanılabilir. Yüksek oranda indirgeyici koşullar altında birikten kaynak kayalar C<sub>35</sub>< hopanları koruyabilir. Homohopanlar (C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub>) prokaryotik mikroorganizmalarda yaygın olan bakteri hopanetrol ve diğer polifonksiyonel C<sub>35</sub> hopanoidlerden kaynaklanır (Ourisson vd. 1979; Ourisson vd. 1984; Rohmer 1987). Deniz petrolündeki C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17a 22S ve 22R homohopanların nispi dağılımı, kaynak çökelimlerin sırasında ve hemen çökeltimesinde redoks potansiyelinin (Eh) bir göstergesi olarak kullanılır. Yüksek C<sub>35</sub> homohopanları, deniz karbonatları veya evaporitleri ile ortakır (Boon vd. 1983; Connan vd. 1986; Fu vd. 1986; Ten Haven vd. 1988; Mello vd. 1988a, b; Clark ve Philp 1989).

**C<sub>35</sub> homohopan indeksi:** Diyajenez sırasında deniz sedimentlerinde redoks potansiyelinin göstergesidir. Yüksek değerler anoksi'yi gösterir, ancak aynı zamanda termal olgunluktan da etkilenir (homohopan indeksi olgunlukta azalır). M/z 191 kromatogramlarından ölçülmüştür. C<sub>35</sub> homohopan indeksi (homohopan indeksi) genellikle C<sub>35</sub> / C<sub>34</sub> ve C<sub>35</sub>S / C<sub>34</sub>S hopanlar olarak ifade edilen C<sub>35</sub> / (C<sub>31</sub> – C<sub>35</sub>) homohopanlar oranıdır. C<sub>29</sub> / C<sub>30</sub> ve C<sub>35</sub> / C<sub>34</sub> hopan oranları petrol kaynak kayalarını tanımlamak için birlikte kullanılabilir. Yüksek konsantrasyonlarda C<sub>33</sub>, C<sub>34</sub> veya C<sub>35</sub> homohopanları gösteren benzer olgunluğa sahip petroler ve bitümlerin serbest oksijen içermeyen yüksek oranda indirgen (düşük Eh) deniz kaynaklı kaya çökeltme ortamları gösterir. C<sub>33</sub> ve C<sub>34</sub> homohopan baskınlıkları, bakteri girişinin farklı tiplerini yansıtabilir (Obermajer vd. 2000). Oksik koşullar altında biriken kömür tipi III kaynaklı kayalar, düşük C<sub>32</sub> – C<sub>35</sub> hopan ve düşük homohopan indeksli petroler verir. Ekstraktlar için yüksek C<sub>35</sub> hopan oranları petrol eğilimli organik maddenin daha iyi korunması nedeniyle kaynak kayalarda yüksek hidrojen indeksleri ile koreledir (Rangel vd. 2000).

**17a-diahopan / 18a-30-norneohopan (C<sub>30</sub>\* / C<sub>29</sub>T<sub>s</sub>):** C<sub>30</sub>\* ve oksik-suboksik / kilce zengin çökeltme ortamları arasındaki bağlantıdır. M / z 191 kromatogramları ve m / z 191 GCMS / MS kullanılarak ölçülür; ayrıca C<sub>30</sub>\* / C<sub>29</sub>T<sub>s</sub> olarak da ifade edilir. 17a-Diahopan / 17a-hopan benzer bir uygulamaya sahiptir. C<sub>30</sub>\* bakteriyel girdiden oksik veya suboksik koşullar altında biriken kil içeren çökellere kadar yükselir. C<sub>30</sub>\* ve C<sub>29</sub>T<sub>s</sub>'lerin miktarları biriktirme ortamına bağlıdır ve oksik-suboksik şartlar altında biriken şekillerden elde edilen petrolerin anoksik şartlar altında biriken kaynak kayalardan daha yüksek oranlar gösterdiği belirlenmektedir. C<sub>30</sub>\* / C<sub>29</sub>T<sub>s</sub> 'ler termal olgunluk ile artmalıdır. Yüksek C<sub>30</sub>\* / C<sub>29</sub>T<sub>s</sub> 'ler oksik-suboksik kaynak kaya koşullarını gösterir (Peters vd. 2005).

**Gamaseran indeksi:** Kaynak kaya çökelimi sırasında su kolonu boyunca depolanma için oldukça spesifik. M/z 412 veya 191 fragmentogramları kullanılarak ölçülür. Ayrıca 10X gamaseran / (gamaseran + C<sub>30</sub> hopan), gamaseran / C<sub>31</sub> 22R hopan ve Ga / C<sub>31</sub>R olarak da ifade edilir. Gamaseran derinlerde aşırı tuzlulukla ortaya çıkan, denizel ve denizel olmayan kaynak kaya birikme ortamlarında (Sinninghe Damst vd. 1995) tabakalı bir su sütununda çökelimi gösterir. Kaynak kaya depolanma ortamındaki artan su tuzluluğu daha yüksek gamaseran indekslerine neden olur. Daha yüksek tuzluluğa tipik olarak düşük tabakalanma ve düşük Pr / Ph ile sonuçlanan dip sulardaki (yani düşük Eh) düşük oksijen içeriği ve düşük tabakalanma eşlik eder. Gamaseran ayrıca karbonat-evaporit kaynaklı kayalardan elde edilen denizel ham petrolde bol miktarda bulunur (Rohrbach 1983; Moldowan vd. 1985; Mello vd. 1988a; Moldowan vd. 1991a). Büyük miktarlarda gamaseran indirgen ortamı gösterir; katkıda bulunan organik maddenin birikme sırasındaki hipersalin koşulları yansıtır (Moldowan vd., 1985; Fu vd. 1986). Gamaseran hopanlara göre biyolojik parçalanmaya dirençlidir (Zhang vd. 1988).

**T<sub>m</sub> (C<sub>27</sub> 17a (H) -22,29,30-Trisnorhopan) / T<sub>s</sub> (C<sub>27</sub> 18a (H) -22,29,30 Trisnorneohopan:** Bir çok karasal kayalar oksik/suboksik koşullara maruz bırakılmış ve kilce zengindir. C<sub>30</sub>\* bakteriyel girdilerden oksik veya suboksik koşullar altında biriken killeri içeren çökellerden kaynaklanır. (Philp ve Gilbert 1986; Volkman vd. 1983).

**22S / (22S + 22R) Homohopan İzomerizasyonu:** Olgunlaşmamış ve erken petrol oluşumuna özgündür. M/z 191 kromatogramı veya tipik olarak C<sub>31</sub> veya C<sub>32</sub> homologları kullanılarak GCMS / MS kullanılarak ölçülür. 22R ve 22S'nin oranları, C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> bileşiklerinin herhangi biri veya tümü için hesaplanabilir. Bu 22R ve 22S, m / z 191 kütle kromatogramında C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> aralığında çiftler homohopanlar olarak adlandırılır (Peters vd. 2005).

C<sub>31</sub> veya C<sub>32</sub> homohopan sonuçları 22S / (22S + 22R) oranını hesaplamak için kullanılır. 22S / (22S + 22R) oranı olgunlaşma sırasında 0'dan 0.6'ya (0.57-0.62 = denge) yükselir (Seifert ve Moldowan 1981). 0.50-0.54 aralığında 22S / (22S + 22R) oranlarını gösteren numuneler petrol üretimi fazına girmiştir, oysa 0.57-0.62 arasındaki oranlar, petrol üretiminin ana fazına ulaşıldığını veya geçtiğini gösterir. Çok hafif termal strese maruz kalan bazı petroler görünüşte 22S / (22S + 22R) oranlarını 0,50'un altına düşürebilir (Peters vd. 2005).

Ten Haven vd. (1987), hipersalin koşulları altında biriken olgunlaşmamış kayalardan elde edilen bitümlerin genellikle olgun hopan yapısını gösterdiğini belirtmiştir. 17α-homohopan ve moretan için 22S / (22S + 22R) oranları termal olgunlukla sırasıyla 0,6 ve 0,4'e yükselir (Peters vd. 2005).

**Moretan / Hopan:** Olgunlaşmamış ve erken petrol üretimine ait parametredir. C<sub>29</sub> veya C<sub>30</sub> homologları kullanılarak m / z 191 kromatogramları veya GCMS / MS'de ölçülür. 17β, 21a (H) -moretanlar termal olarak 17a, 21β (H) -hopanlardan daha az stabildir, C<sub>29</sub> ve C<sub>30</sub> moretanlar hopanlara göre termal olgunlukla azalır. Organizmalarda hopanoidlerin biyolojik 17β, 21β (H) konfigürasyonu (ββ) dengesizdir ve olgunlaşmamış organik madde ile kirlenmediği sürece ham petrolde bulunmaz. 17β, 21α (H) moretanların 17α, 21β (H) hopanlara oranı olgunlaşmamış bitümenlerde 0.8'den olgun kaynak kayalarda <0.15'e ve petrolde ise 0.05'e kadar düşer (Mackenzie vd. 1980a; Seifert ve Moldowan 1980). 234 ham petrole dayanarak Grantham (1986), Tersiyer kaynak kayaçlarından elde edilen petrolerin eski kayalardan (genellikle -0.1) elde edilenden daha fazla moretan / hopan oranı (0.15-0.20) gösterdiği sonucuna varmıştır. Kanıtlar, moretan / hopan'ın kısmen kaynak girişine veya çökelme ortamına bağlı olduğunu göstermektedir. Örneğin, Rullkotter ve Marzi (1988), bitişik

şeyllere göre hipersalin kayalarından elde edilen bitümenlerde daha yüksek moretan / hopan oranını kaydetmiştir (Peters vd. 2005).

**$T_s / (T_s + T_m)$ :** Olgunlaşmamış, olgunlaşmakta olan, olgunlaşmış aralıkta uygulanabilir, ancak kaynağa bağlı olan  $C_{27}$  hopan nispi stabilitesine dayanan termal parametre.  $M / z$  191 veya GCMS / MS ( $m / z$  370  $\rightarrow$  191) kullanılarak ölçülür. Ayrıca  $T_s / T_m$  olarak ifade edilmiştir. Katajenez sırasında,  $C_{27}$  17 $\alpha$ -trisorhopan ( $T_m$  veya 17 $\alpha$ -22,29,30-trisorhopan),  $C_{27}$  18 $\alpha$ -trisorhopan II göre ( $T_s$  veya 18 $\alpha$ -22,29,30-trisor-neohopan) dayanıksızdır (Seifert ve Moldowan 1979). Bazen  $T_s / T_m$  olarak bildirilen  $T_s / (T_s + T_m)$  oranı hem kaynağa hem de olgunluğa bağlıdır (Moldowan vd. 1986).  $T_s / (T_s + T_m)$  oranı tutarlı bir organik fasiyes kaynağından gelen petroleri değerlendirirken olgunluk göstergesi olarak en güvenilir orandır. Litolojinin ve birikme ortamının bu oranı kontrol etmedeki göreceli önemi önemli etkiler gösterse de belirsizliğini korumaktadır.  $T_s / (T_s + T_m)$  kil katalizli reaksiyonlara karşı duyarlı gibi görünmektedir. Örneğin, karbonat kaynaklı kayalardan elde edilen petrolerin şeyllerden elde edilenlere karşılaştırsak düşük  $T_s / (T_s + T_m)$  oranları olduğu görülmektedir (McKirdy vd. 1983; McKirdy vd. 1984; Rullkotter vd. 1985; Price vd. 1987). Birçok hipersalin kaynaklı kayaçtaki bitümenler yüksek  $T_s / (T_s + T_m)$  oranlarını göstermektedir (Fan vd. 1987; Rullkotter ve Marzi 1988).

**$C_{29} T_s / (C_{29} \text{ Hopan} + C_{29} T_s)$ :** Spesifik bir olgunlaşma aralığı bilinmemektedir. Uzun süre bilinmeyen  $C_{29}$  terpan ve  $C_{29}X$  bileşeni olarak tanımlanan  $C_{29}$  17 $\alpha$ -hopanın hemen ardından gelen 18 $\alpha$ -30-norneohopan ( $C_{29} T_s$ ) olarak tanımlanmıştır (Moldowan vd. 1991b). Birçok araştırma 17 $\alpha$ -hopanla ilişkili olan bu bileşenin miktarının ısısal olgunlaşma ile ilgili olduğunu göstermiştir (Hughes vd. 1985; Cornford vd. 1988; Riediger vd. 1990).  $C_{29} T_s / (C_{29} \text{ Hopan} + C_{29} T_s)$  oranı,  $T_s / (T_s + T_m)$  oranının ısısal olgunlaşmanın etkisi ile karşılaştırılabilir ancak çok az bir fark bulunmaktadır.

**Steranlar / Hopanlar:** Genel olarak, yüksek steran konsantrasyonları ve yüksek steranlar/hopanlar ( $\geq 1$ ) planktonik ve / veya bentik alglerden (Moldowan vd. 1985) türeyen denizel organik maddeyi belirtir. Bunun tersine, düşük steranlar ve düşük steranlar / hopanlar daha çok bölgesel ve/veya kalıntı (rezidü) organik maddenin göstergesidir (Tissot ve Welte 1984). Bazı çalışanlar steranların alglerden ve daha yüksek bitkilerden kaynaklandığını, triterpanların ise çoğunlukla bakterilerden geldiğini varsayarsak, organik madde girişinin bir göstergesi olarak steranlar/triterpanları kullanır. Örneğin, Connan vd. (1986), düşük mikrobiyal girdilerin kanıtı olarak düşük steranlar/triterpanlar ( $< 0.05$ ) ve bitüm için anoksik, karbonat-anhidrit fasiyesin diğer moleküler verilerini kullanırlar. Her iki oran da, steranlara ve özellikle de triterpanlara katkıda bulunan çeşitli organizmaların kullanımından dolayı sınırlıdır. Örneğin, genişletilmiş trisiklik terpanlar ( $> C_{20}$ ) bakteri veya algal kaynaklara ek olarak, bölgesel bitkilerden kaynaklanabilir (Peters vd. 2005).

Petroldeki steranlar ekaryotların hücrelerindeki sterollerden kaynaklanır. Triterpanlar ve steranlar yapılarında farklılık gösterir ancak altı izopren alt biriminden oluşur. Steranlar bazı terpenoid karakter gösterir. İzopren kuralına uymayan terpenoidler biyokimyasal veya diğer reaksiyonlardan kaynaklanır (Peters vd. 2005).

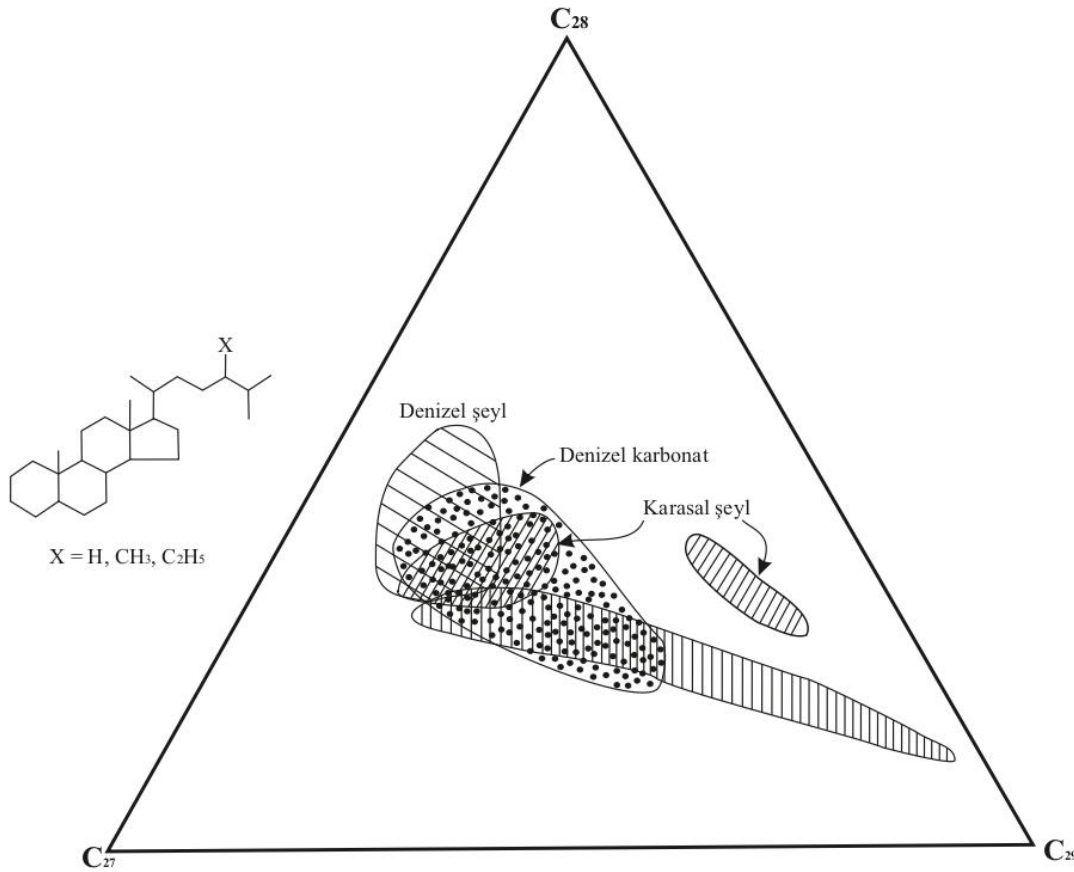
Ekaryotik organizmalardaki steroller kaynak kaya ve petrollerdeki steranların öncüleridir (Mackenzie vd. 1982; De Leeuw vd. 1989). Canlı organizmalardaki steroller aşağıdaki konfigürasyonu göstermektedir: 8 $\beta$ , 9 $\alpha$ , 10 $\beta$  ( $CH_3$ ), 13 $\beta$  ( $CH_3$ ), 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  (H) 20R. Steranlar önemli bir steroidal biyomarkerler sınıfıdır. Kaynak kaynaklarda kalan organik maddenin çoğu biyokütlenin bozulmamış kalıntılarıdır (Ourisson vd. 1984).



Karbonat kaynakları düşük steranlar/hopan oranlı silisyum klastik kaynak kayalara göre fazla bakteri içerir. Petroldeki biyomarker kaynak kayalarının litolojisi hakkında bilgi sağlar. Örneğin, yeniden düzenlenmiş steranların yokluğu, kilce fakir (genellikle karbonat) kaynak kayalardan türetilen petrolü belirtmek için kullanılabilir. Bazı petrollerde bol miktarda gammaceran kaynak kayalarının birikimi sırasında tuzlu çökelim ortamı göstermektedir (Peters vd. 1993).

### C<sub>27</sub>–C<sub>28</sub>–C<sub>29</sub> steranlar

Steranlar, organik madde kaynaklarını ayırt etmek için kullanılan biyomarkerlerdir (Seifert ve Moldowan, 1978; Schwark ve Emt, 2006). C<sub>27</sub> steranlarının planktondan türetildiği düşünülür (Smith vd. 1982), C<sub>29</sub> steranları karasal yüksek bitkilerinde bol miktarda bulunur (Hartmann, 1998). Bu nedenle, C<sub>27</sub> / C<sub>29</sub> steran oranı, denizel ve karasal organik madde oranlarını belirlemek için kullanılabilir (Huang ve Meinschein, 1979; Hatem vd. 2016). C<sub>27</sub> – C<sub>28</sub> – C<sub>29</sub> steran üçlü diyagramlarının temel kullanımı, ham petrol gruplarını farklı kaynak kayalardan veya aynı kaynak kayaya ait farklı organik fasiyeden ayırmaktır (Şekil 2.13) (Moldowan vd. 1985).



**Şekil 2.13.** C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub>'un normal steranlarının üçlü diyagramı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

**Diasteranlar / steranlar:** Diasteran/steran oranları petrolü karbonattan, klastik kaynaklı kayaçlardan ayırmak için yaygın olarak kullanılır (Mello vd. 1988b). Petrolde düşük diasteran/steran oranları (m/z 217), anoksik kilce fakir veya karbonat kaynaklı kayayı gösterir. Bu karbonat sedimanlarının diyajenezinde bakteri aktivitesi, bikarbonat ve amonyum iyonları sağlar (Berner vd. 1970), bu da su alkalitesinin artmasına neden olur. Bu yüksek pH ve düşük

Eh koşulları altında, çökelme eğilimi gösterir ve organik madde korumasını sağlar. Yüksek diasteran/steran oranları kil bakımından zengin kaynak kayalardan elde edilen petrolün tipik özellikleridir. Bazı ham petroldeki yüksek diasteran/steran oranları yüksek termal olgunluktana ve/veya ağır biyoparçalanmadan kaynaklanabilir (Seifert ve Moldowan 1979).

**20S/(20S+20R) İzomerizasyonu:** Olgunlaşmamış-olgunlaşan aralığına oldukça özgündür.  $m/z$  217 veya tercihen  $C_{29}$  steranlarının GCMS / MS analizi ile ölçülür. Aynı zamanda % 20S ve 20S / 20R olarak da ifade edilir.  $C_{20}$  izomerizasyon  $C_{29}$  5 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 17 $\alpha$  (H) steranlarda termal olgunluğun artmasıyla 20S / (20S + 20R) 'nin 0'dan 0.5'e (0.52-0.55 = denge) yükselmesini sağlar (Seifert ve Moldowan 1986). Seifert ve Moldowan (1981), 0.23-0.29 aralığında 20S / (20S + 20R) ile çok az sayıda olgun petroleri gözlemlemiştir. Petrol üretiminin başlangıcı en iyi şekilde hopan epimer oranları veya porfirin olgunluk parametresi kullanılarak tahmin edilmektedir.

**$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$  İzomerizasyonu:** Olgunlaşmamış-olgunlaşan aralığına oldukça özgündür.  $m/z$  217 veya tercihen  $C_{29}$  steranlarının GCMS / MS ile ölçülür. Ayrıca %  $\beta\beta$  olarak da ifade edilir.  $C_{29}$  20S ve 20R düzenli steranlarda  $C_{14}$  ve  $C_{17}$ 'de izomerizasyon, olgunluğun artmasıyla  $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  sıfıra yakın değerlerden  $\sim 0.7$ 'ye (0.67-0.71 = denge) yükselmeye neden olur (Seifert ve Moldowan 1986). Bu oran kaynak organik madde girişinden bağımsız ve 20S / (20S + 20R) dengesine ulaşmak için biraz daha yavaş görünmekte böylece daha yüksek olgunluk seviyelerinde etkili olmaktadır (Peters vd. 2005).

$C_{29}$  steranları için 20S / (20S + 20R) 'ye karşı  $\beta\beta / (\alpha\alpha + \text{vers})$  grafikleri kaynak kayaların veya petrolerin termal olgunluğunu tanımlamak için özellikle etkilidir (Seifert ve Moldowan 1986). Grafikler olgunluk parametresini diğerine göre kontrol etmek için kullanılabilir (Peters vd. 2005).

Rullkotter ve Marzi (1988), bitişik şeyllere karşılaştırarak hipersalin kayalardan elde edilen ekstraktlar için daha yüksek  $\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$  olduğuna dikkat çekmiştir. Laboratuvar ısıtma deneyleri  $\beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$  'nın farklı kaynak kaya litolojilerine farklı tepki verdiğini göstermektedir (Peters vd. 1990). Bu bulguya rağmen,  $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  çoğu petrol ve bitümen için olgunluğun belirlenmesinde çok faydalıdır (Peters vd. 2005).

### 2.3.3. Aromatik bileşikler

Aromatik sülfür bileşikleri dibenzotiofen (DBT), metildibenzotiofen (MDBT) ve dimetilbenzotiofen (DMDBT), ham petrolerin ve kaynak kayaların organik maddesinin yaygın bileşenleridir ve kaynak kaya karakterizasyonu, paleo-ortam ve olgunlaşma değerlendirmeleri için yararlı bir araçtır (Radke vd. 1991; Radke vd. 1986; Hughes, 1984; Chakhmakhchev vd., 1997; Radke vd. 1997). Aromatik hidrokarbonlara dayanan GC-MS ölçümünden çıkarılan parametreler metilfenantrenler, di- ve trimetilfenantrenlerdir. Kaynak kayalarda ve ham yağlarda termal olgunluğu değerlendirmek için en yaygın parametre Radke & Welte (1981) tarafından kurulan metilfenantren indeksidir (MPI-1). MPI-1, sırasıyla gaz kromatogramlarından veya  $m/z$  178 ve 192 kütle kromatogramlarından fenantren ve metilfenantrenlerin pik alanları kullanılarak hesaplanabilir (denklem 2.2) (Peters vd. 2005):

$$\text{MPI-1} = [1.5 (2\text{-MP} + 3\text{-MP}) / (P + 1\text{-MP} + 9\text{-MP})] \quad (2.2)$$

Hughes vd. (1995) DBT / Phen'e karşı Pr/Ph farklı ortamlardan ve litolojilerden kaynaklı hidrokarbonları kategorize eden bir grafiği önermiştir. Deniz karbonatlarının ve marnların birikimi sırasında anoksik durum oluşur ve kükürt bol miktarda bulunur. Bu

nedenle, bunlardan elde edilen petroler normalde yüksek dibenzotiofen konsantrasyonu ve düşük Pr/Ph oranı gösterir. Diğer yandan, akışkan ve deltaik kaynaklardan ve deniz şeyillerinden üretilen hidrokarbonlar için, oksik koşullar altında birikme ve ortamdaki sülfür kütliği nedeniyle Pr / Ph ve DBT / P oranları sırasıyla yüksek ve düşüktür.

## 2.4. Vitrinit Yansıma ( $R_o$ ) Ölçümü

Vitrinit yansıması araştırmacıların ısısal olgunluğu değerlendirmek için kullandıkları en yaygın araçlardan biridir. Örneğin, kaynak kaya horizonları üzerinde bölgesel olgunluk haritaları oluşturmak, uyumsuzluklarda erozyon kaybını hesaplamak ve havza modellerini kalibre etmek için kullanılır (Peters vd. 1993).

Vitrinit yansıması ( $R_o$ ) ısısal olgunlaşma sırasında, karmaşık, geri dönüşü olmayan aromatisasyon reaksiyonları nedeniyle artar. Çizelge 2.16'da petrol üretiminin başlangıcı ve bitişi için yaklaşık  $R_o$ , TAI ve  $T_{max}$  değerleri verilmiştir.

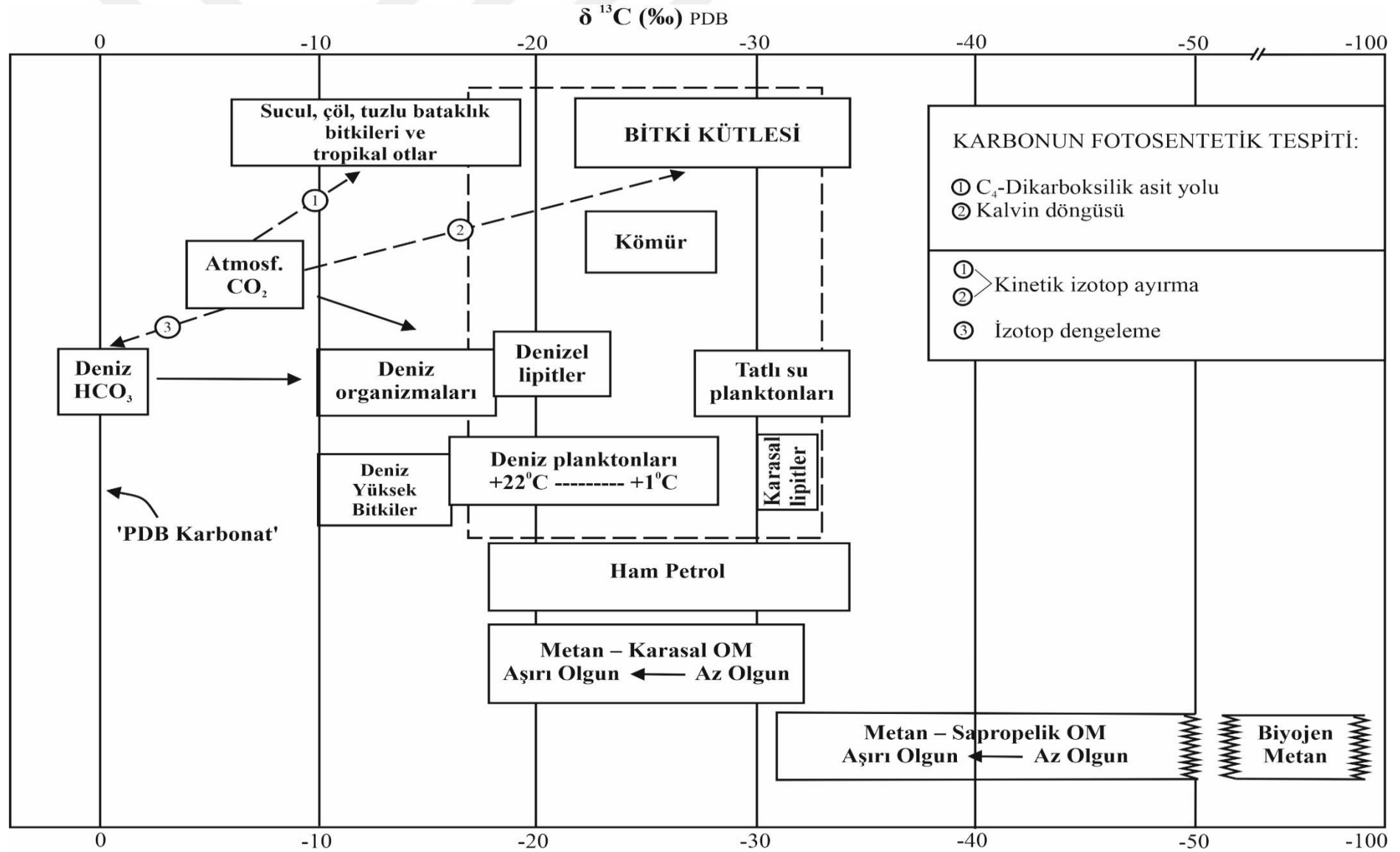
**Çizelge 2.16.** Isısal olgunluk parametreleri (Peters ve Cassa 1994)

| Olgunluk      | $R_o$ (%) | $T_{max}$ ( $^{\circ}C$ ) | TAI     |
|---------------|-----------|---------------------------|---------|
| Olgunlaşmamış | 0.20-0.60 | <435                      | 1.5-2.6 |
| Olgun         |           |                           |         |
| Erken         | 0.60-0.65 | 435-445                   | 2.6-2.7 |
| Orta          | 0.65-0.90 | 445-450                   | 2.6-2.7 |
| İleri         | 0.90-1.35 | 450-470                   | 2.9-3.3 |
| Aşırı Olgun   | >1.35     | >470                      | >3.3    |

## 2.5. Karbon izotop

Karbon izotop hidrokarbonların ve bunların petrol ve gaz aramalarında kullanılabilecek öncülerin oluşumu, olgunlaşması ve genetik korelasyonu hakkında bilgi verir. Şekil 2.14 metanın doğal gazlar, ham petroler, kömürler ve öncülerindeki karbon izotop varyasyonlarını göstermektedir (Stahl 1979).

Sedimanter havzalarda biriken planktonlar, bitkiler ve deniz organizmaları bakteriler tarafından sıkışmamış çökellerde değişikliğe uğratılırlar ve hümkik asit komplekslerine dönüştürülür. Bu kompleksler diyajenetik olarak tortuda dönüştürülür, bu çökellerde çözünmeyen organik karbon olarak tanımlanır ve petrolün kaynak maddesini oluşturur. Kerojenin karbon izotop varyasyonu esasen -33 ila -17 ‰ arasında  $\delta$ -değerleri ile karakterize edilir, ancak karbonun fotosentetik sabitlenmesi  $C_4$ -dikarboksiklik asit yolunu izlerse izotopik olarak daha ağır karbon beklenmesi gerekir. Kerojenlere göre ham petroler (yaklaşık 2 ‰ veya daha az)  $^{13}C$ 'a fakirdir. Ham petrolerin çoğu -34 ila -18 ‰ arasındaki  $\delta$ -değerleriyle tanımlanır. Ham petrol ve kerojen arasındaki izotop ilişkisinden dolayı denizel ve denizel olmayan ham petrolerin karbon izotopları arasında farklılık vardır. Denizel olmayan doğal gazdan elde edilen metanlar -30 ila -20 ‰  $\delta$ -değerleriyle kömüre benzerdir ve organik kaynak kaya ile karbon izotop bileşimi arasında ilişki göstermektedir. Ağırlıklı olarak denizel kaynak kayalardan elde edilen metanların karbon izotop bileşimi benzer bir olgunluk ilişkisi ile karakterize edilir. Bununla birlikte, denizel ortamındaki metan, "karasal" metan ile karşılaştırıldığında  $^{12}C$  ile zenginleştirilmiştir (Stahl 1979).



Şekil 2.14. Doğal gaz, ham petrol ve onların kaynak malzemelerinin karbon izotop oranları (Stahl 1979'dan değiştirilerek alınmıştır)

### 3. MATERYAL VE METOT

Tezin amacı ve kapsamına yönelik yapılan işlemler; büro çalışmaları, arazi çalışmaları ve laboratuvar çalışmaları olarak üç ana başlık altında sınıflandırılmıştır.

#### 3.1 Büro Çalışmaları

Çalışma alanı ile ilgili literatür bilgilerinin toplanması, arazi ve laboratuvar çalışmalarından elde edilen sonuçların yorumlanması, verilerin petrol jeolojisindeki güncel gelişmelerle denetlenmesi ve tez yazım aşaması büro çalışmalarını oluşturmaktadır.

#### 3.2 Arazi Çalışmaları

Arazi çalışmaları 2018-2019 yılları kış ayları içerisinde gerçekleştirilmiştir. Mevcut jeoloji haritasının düzenlenmesi ve gözlemlerin yapılması ile çalışmanın amacına uygun olarak Embamunaygaz Anonim Şirketi (Kazakistan) tarafından gerçekleştirilen yeni petrol katmanları ve rezervini belirlemek amacıyla açılan sondajlardan kuzey-güney ve doğu-batı yönlü iki hat belirlenerek bu güzergah boyunca açılmış olan sondaj ve üretim kuyularından 51 adet petrol ve 20 adet karot örneği alınmıştır. Bölgenin genel stratigrafik dizilimini görebilmek için önceki çalışmalardan, arazi gözlemlerinden ve stamlardan yararlanılmıştır. Alınan örnekler analiz için laboratuvara getirilmiştir.

#### 3.3 Laboratuvar Çalışmaları

Laboratuvar çalışmaları kapsamında analizlerin yapıldığı yerler ve uygulanan yöntemler aşağıda sırasıyla açıklanmıştır. Biyomarker analizlerinin tamamı Kaspimunaygas Anonim Ortaklığı Jeokimya Laboratuvarında (Kazakistan), piroliz ve karbon izotop analizleri Tomsk Petrol ve Gaz Araştırmaları Tasarım Enstitüsü Laboratuvarında (Rusya) gerçekleştirilmiştir.

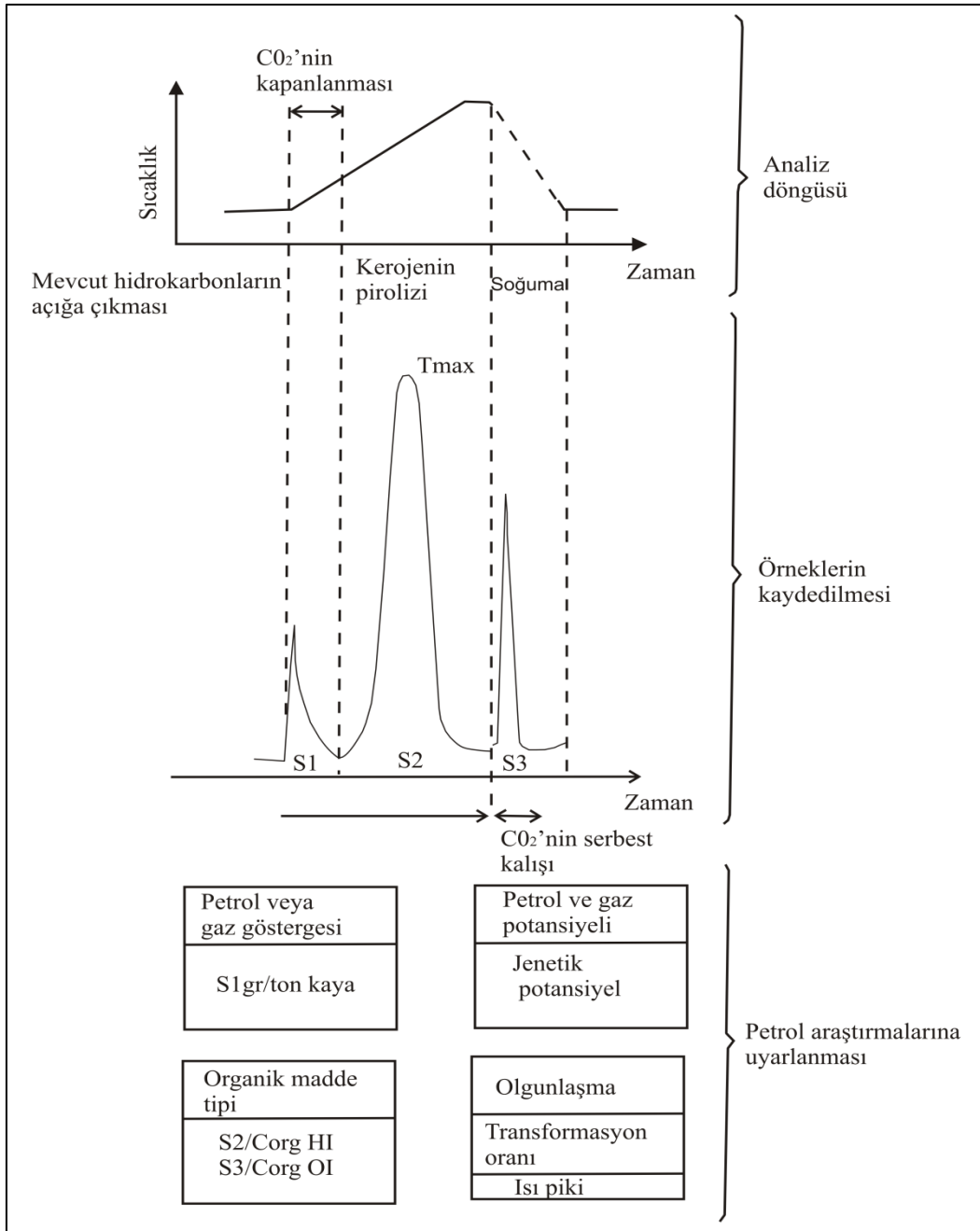
Piroliz değerleri IFP Rock Eval cihazında saptanmıştır. Piroliz değerleri ile organik madde miktarı ve tipine göre hidrokarbon üretme potansiyeli, organik maddenin olgunluğu, kaynak kaya çökeliş ortamı, kaynak kaya litolojisi hakkında bilgiler sağlanmıştır. Tüm kaya numuneleri temizlenmiş, öğütülmüş ve metanol ve metilen diklorit ile ekstrakt edilmiştir. Kaya ekstraktları ve ham petroler n-pentan ile çöktürülerek asfaltinleri uzaklaştırmak için muamele edilmiş, metanol ve metilen diklorür kullanılarak alifatik hidrokarbonlar, aromatik hidrokarbonlar ve NSO bileşenleri halinde sıvı kolon kromatografisiyle (silis jel) fraksiyonlanmıştır. Dallanmış siklik alkanların alifatik hidrokarbonlardan n-pentan ile elüsyon yoluyla hızlı izolasyonu için silikalit kolonlar kullanılmıştır. Doymuş ve aromatik hidrokarbon fraksiyonlarının duraylı karbon izotop kompozisyonları belirlenmiş ve dallı/siklik fraksiyonlar, gaz kromatografisi (GC) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Gaz Kromatografi (GC) analizi “Agilent Technologies 7890 GC System” Düşük Termal Kütle ve Yüksek Direnç Tipi cihazda gerçekleştirilmiştir. Biyomarkerleri yorumlamak, kaynak kaya denetirmeleri yapmak, organik maddenin olgunlaşma düzeyini ve depolanma ortamını belirleme çalışmalarına veri üretmek amacıyla yapılan Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometre (GC-MS) analizi “GC-MSD (Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi) Agilent Technologies 7693 GC System Plus 5977 MSD” tipi cihazda gerçekleştirilmiştir. Doymuş ve aromatik hidrokarbon izotop verilerinden organik maddenin kökenine açıklık getirmek amacıyla yapılan duraylı izotop analizlerinden <sup>13</sup>C izotop analizleri “MS Delta Plus XP” cihazında

yapılmıştır. Karbon izotop sonuçlarının “VPDB” uluslararası standartlara göre kalibrasyonu yapılmıştır.

### 3.3.1. Piroliz Analizi

Rock-Eval piroliz analizi kayaların petrol üretim potansiyelini ve termal olgunluğunu hızlı bir şekilde değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir (Peters 1986). Kerojen herhangi bir organik çözücüde çözülemediğinden yalnızca ısısal olarak parçalanır. Bu ısısal parçalanma olayına “piroliz” denir. Son yıllarda geliştirilen bu yöntemle örneklerin özel bir ısı programı altında ve oksijensiz bir ortamda pirolizi yapılır. Piroliz analizine devam edilebilmesi için genel olarak karbonatlarda minimum miktarda % 0,3; şeyllerde % 0,5 organik karbon olması gerekir (Espitalie vd. 1977; Peters 1986). Çalışma alanından alınan kaya örneklerinin organik madde miktarı, türü ve termal olgunluğu hakkında bilgi almak amacıyla piroliz analizi IFP Rock-Eval cihazında yapılmıştır.

Rock-Eval pirolizinde serbest hidrokarbonların ( $S_1$ ), kerojenin ısısal parçalanması sonucunda açığa çıkan hidrokarbonların ( $S_2$ ), kerojen içindeki karbondioksitin ( $S_3$ ) ve maksimum sıcaklığın  $T_{max}$  değeri belirlenebilmektedir. Pirolizin yapılabilmesi için toz haline getirilmiş 100 mg örnek taban ve tavanı geçirimli çelik bir hücre içerisine konur (Şekil 3.1). Bu hücre sıcaklığı programlanabilen bir mikropiroliz fırınına yerleştirilir. Sıcaklık helyum atmosferinde dakikada 25°C artırılarak 600°C'ye kadar yükseltilir. 300°C'ye kadar açığa çıkan hidrokarbonlar kayadaki serbest hidrokarbonları ( $S_1$ ), 300°C den sonra açığa çıkan hidrokarbonlar ise kerojenin parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbonları ( $S_2$ ) oluştururlar. 400°C'nin altında oluşan karbondioksit ( $S_3$ ) ise yalnızca organik kökenli olarak kabul edilmektedir.  $T_{max}$  değeri ise piroliz sırasında kerojenin parçalanması sonucunda açığa çıkan hidrokarbon miktarının maksimumuna ulaştığı sıcaklığı göstermektedir (Espitalie vd. 1977, Özçelik vd. 2009). Rock-Eval'daki TOC OM 600°C'te oksitleyerek elde edilen karbonu toplayarak belirler. TOC genellikle  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_3$ 'teki piroliz edilen karbonun toplamından daha büyüktür (Peters 1986).

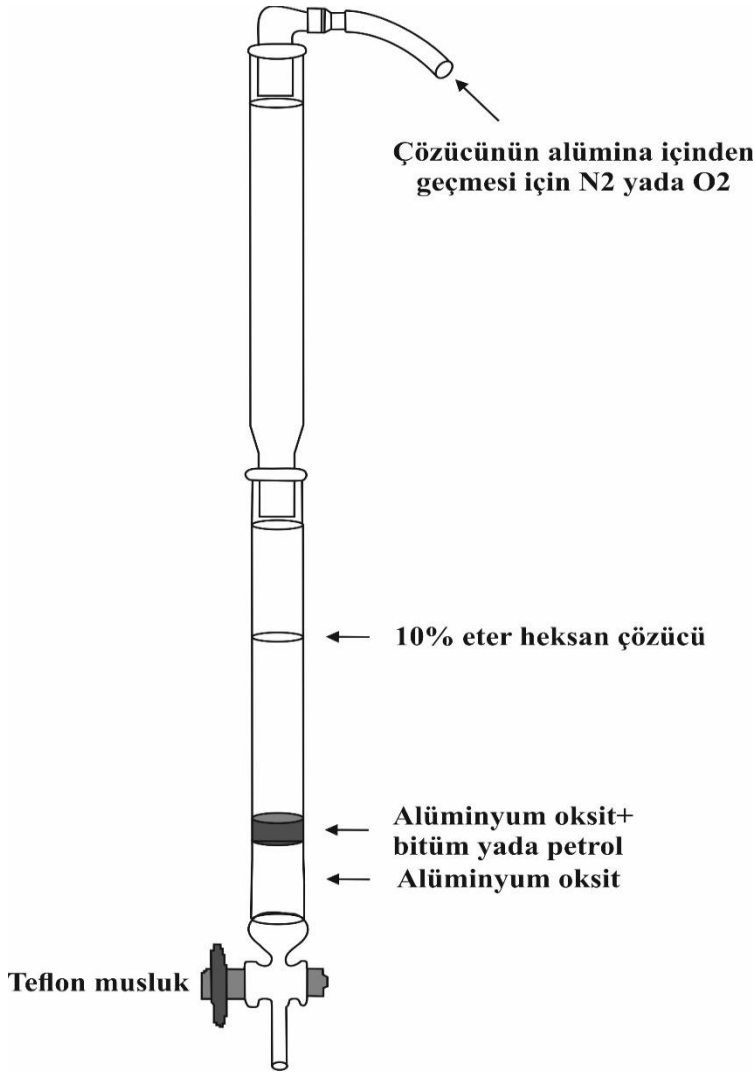


**Şekil 3.1.** Rock-Eval piroliz yönteminde analiz döngüsü, örneklerin kaydedilmesi ve petrol araştırmalarına uygulanması (Espitalie vd. 1977'den değiştirilerek alınmıştır)

### 3.3.2. Örnekleri Hazırlama

**Alümina üzerinde numunenin adsorpsiyonu:** Petrol veya bitüm numunesi metilen klorürde (yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) dereceli) eritilir, ağırlığının 15 katı alümina ile karıştırılır ve yuvarlak bir şişenin alt kısmında dağıtılır. Eritici alümina parçacıklarının çarpmasını ve oluşumunu önlemek için düşük hızda rotoevaporasyon yoluyla uzaklaştırılır. Son rotoevaporasyon şişeyle vakumunda 40°C su banyosunda (~170–200 mBar) yapılır (Peters vd. 1993).

**Kolon hazırlama ve yükleme:** Kromatografi kolonu yarı yarıya dietil efir: heksan (10: 90 hacim: hacim) ile doldurulur, buna alümina (numunenin ağırlığının 50 katı) eklenir (Şekil 3.2) (Peters vd. 1993).



**Şekil 3. 2.** Petrol numunelerinden doymuş aromatik ve porfirin polar fraksiyonların ayrılması için alüminyum kolon. Bu şekilde, alümina ve numuneyi (alt) içeren sütun, fraksiyonları ayırmak için kullanılan efir: heksan karışımını yerleştirmek üzere başka bir sütun (Peters vd. 1993'ten değiştirilerek alınmıştır)

Adsorbe edilmiş numune alümina kolonuna yüklenir ve birkaç mililitre efir:heksan kullanılarak sütun duvarlarından temiz olana kadar durulanır. 10: 90 efir:heksan kullanılarak kolondan elüsyon yapılır (HPLC derecesi, temiz alüminin ağırlığının on katı). Bu basamak için sütun, orijinal sütunun üstüne başka bir cam sütun bölümü ekleyerek genişletilebilir. Moleküler elek kapanları kullanılarak temizlenmiş azot veya havanın pozitif basıncı, çözücünün kolondan geçişine yardımcı olmak için çözücü akımının üstüne uygulanabilir. Porfirinler ve polar bileşikler, koyu kahverengi bir bant kolondan çıkıncaya kadar % 100 kloroform (HPLC dereceli) kullanılarak ayırt edilir. Ayrışma kantitatif izolasyon için ultraviyole (UV)-görünür spektrofotometri (350-600 nm) ile kontrol edilebilir. Döner buharlaşma ve tartmadan sonra doymuş-aromatik ve porfirin-polar fraksiyonlar, HPLC kullanılarak daha fazla ayrılmaya hazırdır (Peters vd. 1993).

Katı faz ekstraksiyonu (SPE), kolon kromatografisi vb. gibi analizler yardımıyla doymuş hidrokarbonlar, aromatikler gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyon kullanmanın avantajları analizler için harcanan zaman ve maliyetin azalması, ayrıca emülsiyon oluşumundan kurtulmadır. Solvent kullanımı da daha azdır. En yaygın kullanılan silika bağlı adsorbanlar arasında oktadesil ( $C_{18}$ ), oktil ( $C_8$ ), etil ( $C_2$ ),

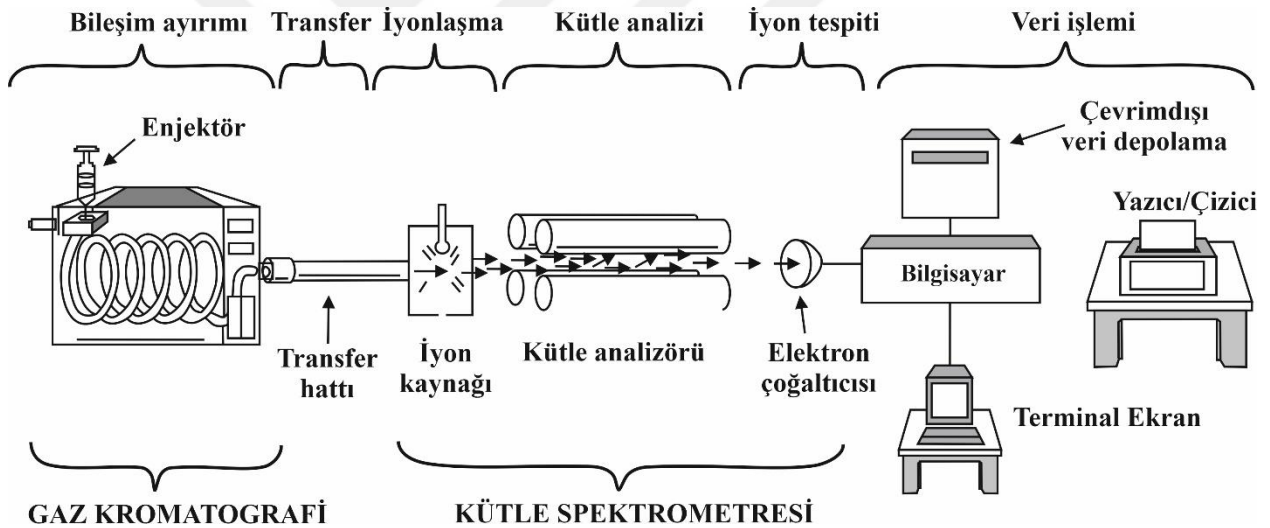


sikloheksil (CH), diol (OH) ve siyanopropil (CN) bulunur. SPE yönteminin iki ana kullanımı örnek temizleme ve konsantrasyondur (Stenstrom and Lau 2017).

### 3.3.3. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Gaz kromatografi karışım içindeki bileşenlerin zamanla ayrılmasıdır. Gaz kromatografinin temel çalışma prensibi numunenin ısıtılmış giriş portunda (enjektör) uçucu hale getirilmesini, karışımın bileşenlerinin özel olarak hazırlanmış bir kolonda ayrılmasını ve her bileşenin detektör tarafından tespit edilmesini içerir. Gaz kromatografinin önemli bir yönü numuneyi enjektörden, kolondan ve detektöre aktarmak için hidrojen veya helyum gibi bir taşıyıcı gazın kullanılmasıdır. Kolon veya kolon dolgusu sabit bir fazın kaplamasını içerir. Bileşenlerin ayrılması her bir bileşenin taşıyıcı gaz (mobil faz) ve sabit faz arasında dağılımı ile belirlenir. Sabit fazda çok az zaman harcayan bileşen hızlı bir şekilde ayrılır. Gaz kromatograflarının ana özellikleri enjektörü, detektörü ve transfer hatlarını ısıtan ve kolonun programlanmış sıcaklık kontrolünü sağlayan sistemdir (Kitson vd. 1996).

Enjektör (syringe) belli bir miktarda (tipik olarak <0.1 ul) çözünen veya çözünmeyen doymuş veya aromatik hidrokarbon fraksiyonun gaz kromatografisine enjekte edilmesi için kullanılır (Şekil 3.3, üst kısmı). Gaz kromatografide her enjekte edilen örnek buharlaştırılır ve taşıyıcı gaz genelde helyum veya hidrojenle karıştırılır (David ve Sandra 1999). Buharlaştırılmış numune ve taşıyıcı gaz karışımı kılcal kolon boyunca hareket eder (Peters vd. 1993).



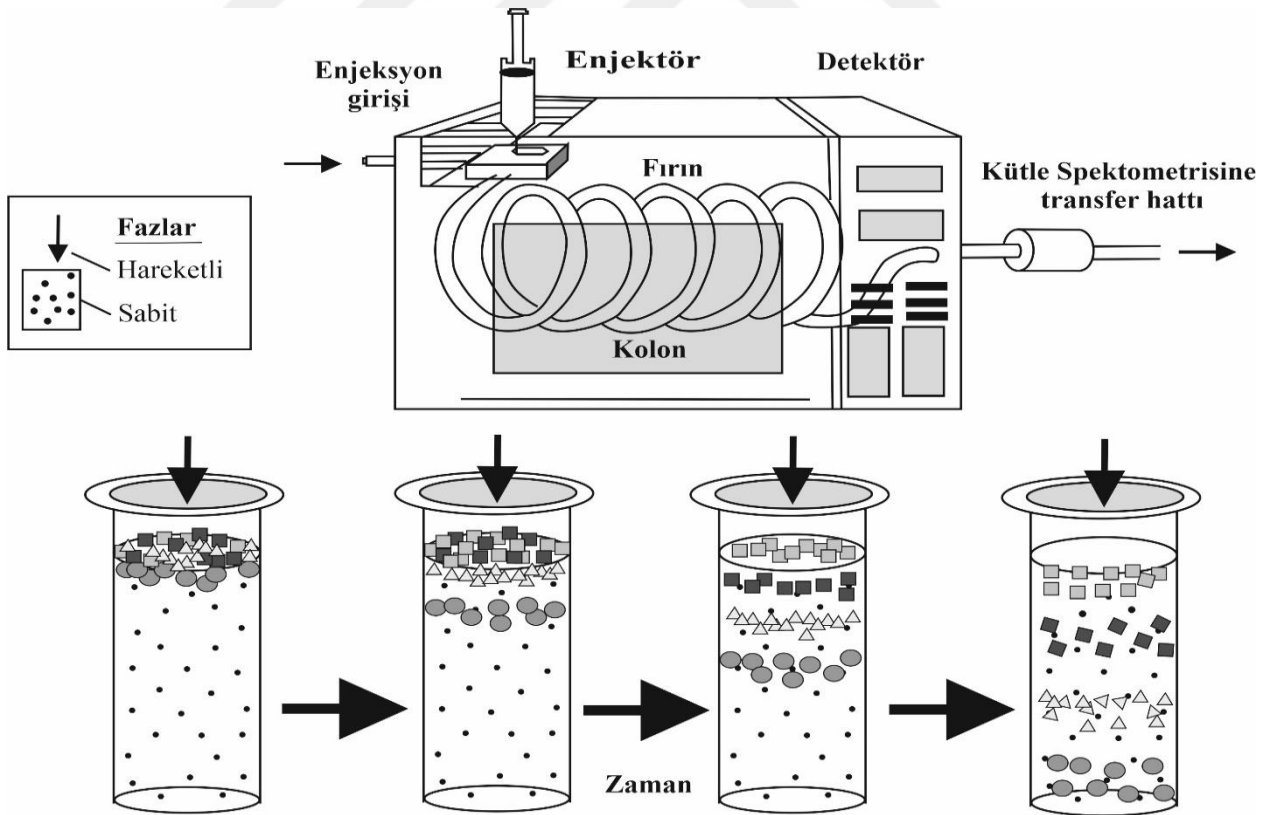
**Şekil 3. 3.** Tipik bir gaz kromatografi / kütle spektrometresi altı işlevi gerçekleştirir (soldan sağa): (1) gaz kromatografisi ile bileşik ayırma; (2) ayrılmış bileşiklerin kütle spektrometresinin iyonlaştırıcı odasına aktarılması; (3) bileşiklerin uçuş borusundan (Peters vd. 1993'ten değiştirilerek alınmıştır)

**Enjeksiyon.** Analiz edenlerin amaçlarına bağlı olarak kılcal kromatografi için çeşitli enjeksiyon teknikleri kullanılabilir (Grob 2001). Bu tekniklerden bazıları klasik buharlaştırıcı enjeksiyon, programlanmış basınçlı buharlaştırıcı (PBB) enjeksiyon ve sütun üstü enjeksiyondur. Klasik buharlaştırmalı enjeksiyonda numune kolona transfer edilmeden önce sıcak bir buharlaştırma odasında buharlaşır. Daha sonra bu örneği buharlaştırmak için ısıtılan oda, bu yöntemin yerini büyük ölçüde değiştirir. PBB'da numunedeki daha büyük moleküller, odayı ve gaz kromatografik kolonun tepesindeki sabit fazı işleminden geçirilmiş soğuk kapanda tutabilir. Kolonların sıcaklığı soğukta tutulan bileşiklerin hareket etmesine neden olacak şekilde sıcaklık programlanmış bir fırın kullanılarak kademeli olarak yükseltilir (Peters vd. 1993).

PBB ayırımı, ayırimsız, solvent-ayırım veya direk enjeksiyon içerebilir. Buharın sadece küçük bir kısmı bölünmüş enjeksiyonla kolona girer. Konsantre numuneler ve gaz analizi için tercih edilen yöntem budur. Bölünmemiş enjeksiyonda, neredeyse tüm numune kolona transfer edilir. Bu yöntem, petroldeki biyomarkerleri analiz etmek ve kirlenmiş numunelerdeki eser bileşenleri analiz etmek için yaygın olarak kullanılır. Çözücü buharının büyük kısmı havalandırılır ve çözünen, ayırık modda kolona aktarılır ve böylece iz analizi için büyük hacimli enjeksiyonlar yapılır. Bütün buhar doğrudan enjeksiyonla kolona aktarılır. Bu metot iz analizi için kullanılır ve genellikle dolgu kolon gaz kromatografisinden kılcal gaz kromatografisine dönüştürülen aleti içerir (Peters vd. 1993).

Kolon içi enjeksiyonda, sıvı numune kolon girişine veya bir fırın termostatlı kapiler ön kolona enjekte edilir. Bu yöntem mükemmel sonuçlar sağlar, ancak genellikle aşırı kirlenmiş örnekler için uygun değildir. Klasik sütun üstü enjeksiyon küçük miktarlarda numune gerektirir. Bununla birlikte ön sütun çözücü ayırma kullanılırken daha büyük hacimler sütun üzerine enjekte edilebilir. Tutma boşluğu tekniği için, kolon girişini kaplayan numune sıvısının neden olduğu bant genişliğinin üstesinden gelmek için kaplanmamış bir ön kolon kullanılır. Önceden sütun çözücü ayırma işleminde, çözücü buharının çoğu, bir buhar çıkışına bağlı bir ön sütun içine enjeksiyon yoluyla salınır (Peters vd. 1993).

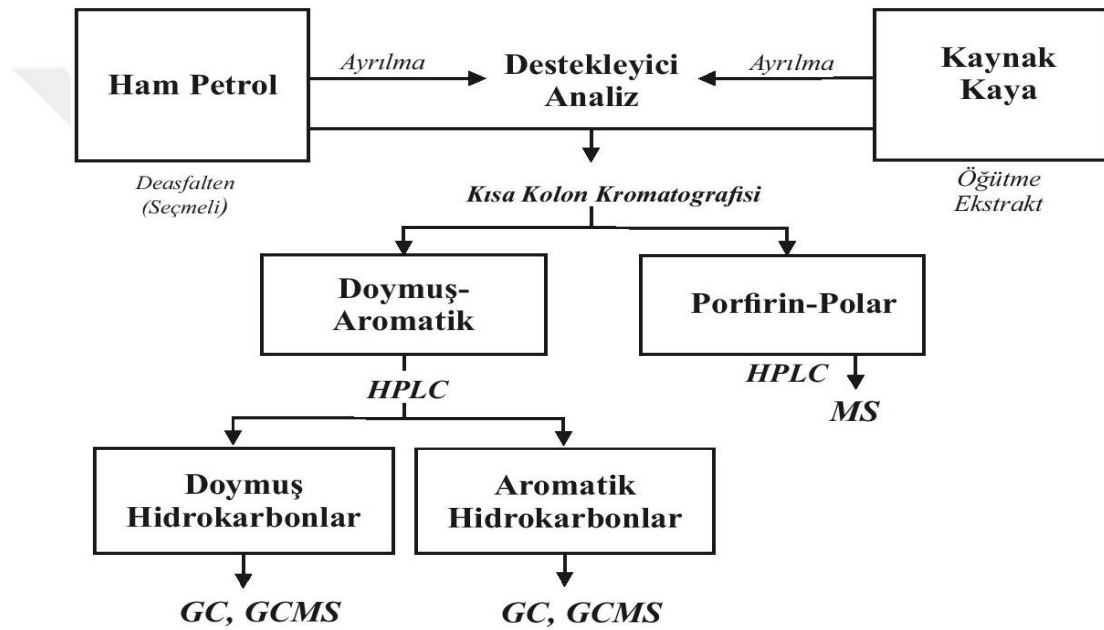
**Gaz kromatografisi ile bileşik ayırma.** Gaz (mobil faz) ve numune karışımı, iç yüzeyi uçucu olmayan bir sıvı (sabit faz) (0.25 µm kalınlığında) ile kaplanmış uzun, ince bir kılcal kolonda (0.20-0.25 mm ID, 30-60 m uzunluğunda) hareket eder. Farklı bileşenler kolon boyunca hareket ederken, sabit faz tarafından tekrar tekrar tutulur ve her faz için uçuculuklarına bağlı olarak hareketli faza salınırlar (Şekil 3.4) (Peters vd. 1993).



**Şekil 3. 4.** Bileşiklerin ayrıştırılması için kullanılan gaz kromatografisinin ayrıntılı görünümü. Hareketli ve sabit fazlar arasında tekrar tekrar bölünmelerinden kaynaklanan, kromatografik kolonun aşağı hareketi sırasında bileşiklerin ayrılmasını gösterir (Peters vd. 1993'ten değiştirilerek alınmıştır)

### 3.3.4. Kolon Kromatografi Analizi

Geleneksel kolon kromatografisinde doymuş ve aromatik hidrokarbon fraksiyonları sırasıyla n-pentan veya n-pentan/diklorometan ilave edilerek, silika jeli ve alümina ile doldurulmuş bir cam sütuna numunelerden ayrılabilir. Modifiye edilmiş bir kolon kromatografisi yöntemi petrol göç izleyicileri (yani benzokarbazoller) olarak kullanılmak üzere polar azot fraksiyonlarını izole etmek için nötr alümina kullanır (Li vd. 1992; Larter vd. 1996). İkinci prosedür, serbest petrol ve bitümün, doymuş ve aromatik hidrokarbon fraksiyonlarına ve n-heksan, toluen ve kloroform/metanol ile sıralı yıkama yoluyla azotlu bir fraksiyona ayrılmasını sağlar. Bununla birlikte, nötr alümina metodu geleneksel metoda göre aromatik hidrokarbon fraksiyonunda monoaromatik hidrokarbonların ciddi şekilde değiştirilmiş dağılımlarını sağlar (Chunqing vd. 2000). Genel örnek temizleme ve ayırma prosedürlerinin detayları aşağıda açıklanmıştır. Şekil 3.5, prosedürlerin genelleştirilmiş bir akış şemasını göstermektedir (Peters vd. 1993).



**Şekil 3. 5.** Petrol ve bitüm analizi için fraksiyonlara ayırma prosedürünü gösteren akış şeması. GCMS - gaz kromatografisi / kütle spektrometresi, MS - kütle spektrometresi, HPLC - yüksek performanslı sıvı kromatografisi (Peters vd. 1993'ten değiştirilerek alınmıştır)

### 3.3.5. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Kütle spektrometre ve gaz kromatografi (GC/MS) kombinasyonu petrol ürünlerinin analizi için en bilgilendirici yöntemdir, çünkü bileşenlerinin yapısı hakkında, özellikle, grup bileşiminde, farklı hidrokarbon gruplarının ve heteroatomik bileşiklerin miktarının belirlenmesinde daha detaylı bilgi elde edilebilir. Bu bileşik gruplar, bazı gruplara özgü olan ve bazı gruplara özgü olmayan karakteristik iyonların oluşumu ile elektron iyonlaşması (EI) üzerine spesifik moleküler parçalanma yolları ile karakterize edilir. Doymuş ve/veya aromatik hidrokarbonların toplam konsantrasyonunun belirlenmesi, bu bileşiklerin spesifik kütle-spektral özelliklerine göre gerçekleştirilebilir (Brodsky vd. 2018).

GC/MS'de analiz edilen maddenin miktarı herhangi bir m/z analizör tipinde iyonizasyon kaynağı ile elde edilen veriler kullanılarak belirlenebilir (kantitatif). Veri tam spektrum modunun sürekli izlenmesi, seçilen iyon izlemenin (SIM) veya MS / MS ile seçilmiş reaksiyon izlemenin (SRM) kullanılması ile elde edilebilir (Sparkman vd. 2011).

### 3.3.6 Karbon İzotop Analizleri

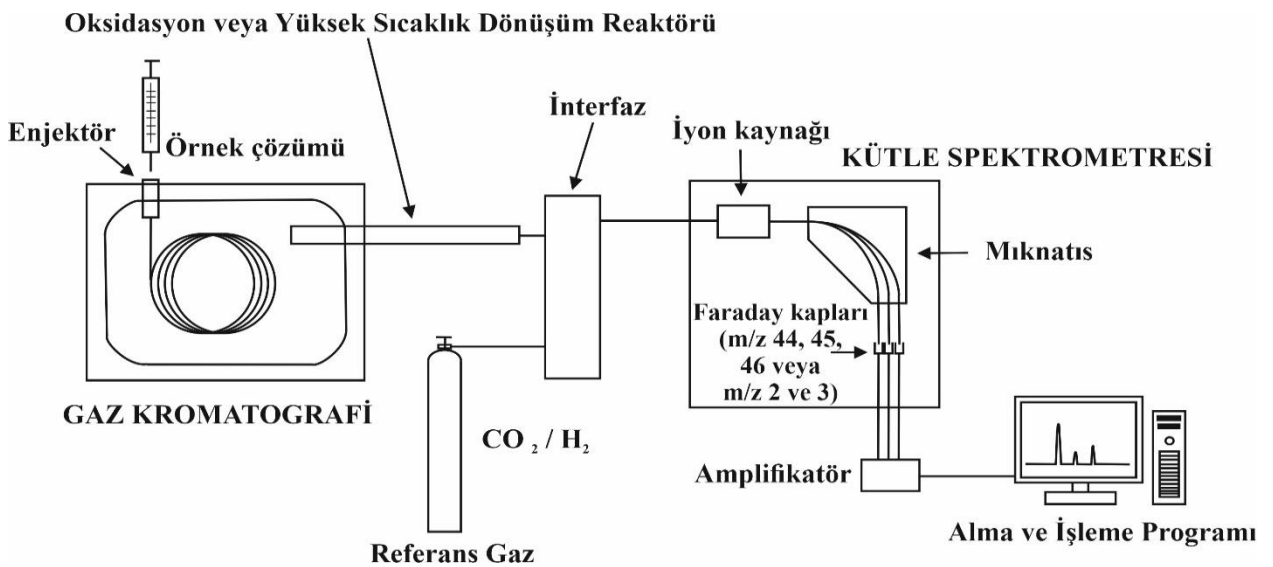
Karbon çekirdekteki tek bir nötronun kütlesine göre farklılık gösteren iki sabit izotoptan (karbon 12 ve karbon 13) oluşur. Organik ve inorganik maddelerde  $C^{13}/C^{12}$  oranı yaklaşık 0.01'dir ve doğada % 10'a kadar değişir (Stahl 1979).

Karbon izotop oranları, gaz kütle spektrometresi ile belirlenir ve  $\delta$ -değerleri olarak rapor edilir.  $\delta$ -değeri, bir numunenin izotop oranları ile kullanılan standardın izotop oranına bağlı bir standart arasındaki farktır (Denklem 3.1) (Stahl 1979).

$$\delta = [ ((^{13}C/^{12}C)^{\text{örnek}} / (^{13}C/^{12}C)^{\text{standart}}) / (^{13}C/^{12}C)^{\text{standart}} ] * 1000 (\text{‰}) \quad (3.1)$$

Tüm petrol veya n-alkil bileşikler ile doymuş fraksiyon genellikle IRMS'de tekrar üretilebilir sonuçlar elde etmek için gereken numunenin miktarını ölçmek için önce gaz kromatografi alev iyonizasyon detektörü (GC-FID) veya gaz kromatograf kütle spektrometresi (GC-MS) kullanılarak analiz edilmelidir. En kesin  $\delta^{13}C$  ve  $\delta^2H$  ölçümlerini elde etmek için, n-alkan tepe noktalarının (örneğin n-alkanlara ek olarak başka bileşikler içeriyorsa) temel çözünürlüğü ve (sisteme özgü) yeterli bir sinyal-arka plan oranına sahip olması gerekir; bileşiğe özgü ölçümler yanma ( $\delta^{13}C$ ) ile birleştirilmiş GC-IRMS kullanılarak yapılır. Gaz kromatografi ve bu "çevrimiçi" kurulumla donatılmış modern kütle spektrometreleri genellikle 0.1-5 nmol C içeren bileşikler için  $\pm 0.1$ -0.3 in aralığında  $\delta^{13}C$  için hassasiyet sağlar (Pedentchouk ve Turich 2018).

Şekil 3.6,  $\delta^{13}C$  ölçümleri için bir yanma reaktörü ile donatılmış GC-IRMS sisteminin basitleştirilmiş şemasını göstermektedir. n-alkan içeren fraksiyon GC'ye enjekte edilir, burada bileşikler bir kılcal kolon üzerinde ayrılır ve daha sonra bir  $O_2$  kaynağı ve bir katalizör kullanılarak reaktörde  $CO_2$ 'ye dönüştürülür.  $CO_2$  gazı daha sonra iyonize edildiği kütle spektrometresine aktarılır.  $m/z$  44, 45 ve 46 için Faraday kapları daha sonra sırasıyla  $^{12}C^{16}O_2$ ,  $^{13}C^{16}O_2$  ve  $^{12}C^{18}O^{16}O$  izotopomerlerine karşılık gelen iyonları toplamak için kullanılır (Potansiyel olarak  $m/z$  45 ve 46'ya ilave edilen diğer izotopomerler kantitatif olarak önemsizdir). Tek tek bileşiklerin  $\delta^{13}C$  değerleri, bir referans gaza veya bilinen bir izotopik  $\delta^{13}C$  değerine sahip birlikte enjekte edilmiş bir bileşiğe göre hesaplanır (Pedentchouk ve Turich 2018).



**Şekil 3. 6.**  $\delta^{13}C$  veya  $\delta^2H$  ölçümleri için yapılandırılabilen gaz kromatografi-izotop oranı kütle spektrometresi (GC-IRMS) sisteminin basitleştirilmiş şeması (Pedentchouk ve Turich 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

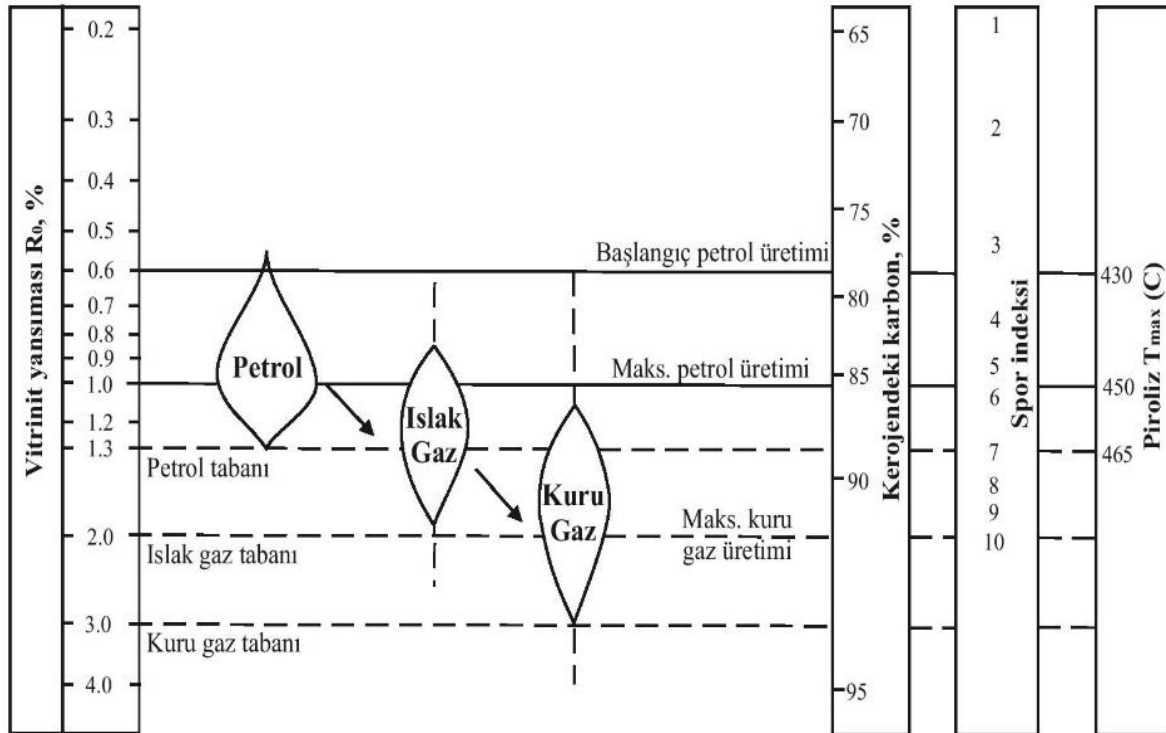
### 3.3.7. Vitrinit Yansıma ( $R_o$ ) Ölçümü

Vitrinit yansıması için sedimanter kayalardan izole edilen kerojen bir lam üzerine epoksi içine veya bir epoksi tapasına gömülür ve düz, parlak bir yüzeyde parlatılır (Bostick ve Alpern 1977; Baskin 1979). İmmersiyon yağı altında sürülen vitrinit partikülleri (tercihen telokolinit) yüzeyindeki yansıyan ışığın yüzdesi (genellikle 546 nm dalga boyunda) ölçümü yapılır (Stach vd. 1982).  $R_o$ 'daki "o" alt dizini immersiyon yağındaki ölçüm anlamına gelir. Aşağıdaki formül, Rock-Eval piroliz  $T_{max}$ 'ı vitrinit yansımasına ( $R_o$ ) dönüştürmek için kullanılabilir:

$$R_o(\text{hesaplanan}) = 0.0180 \cdot T_{max} - 7.16 \quad (3.2)$$

Formül düşük kükürtlü tip II ve tip III kerojen içeren şeylli kayalar baz alınarak elde edilmiştir (Jarvie vd. 2001). Birçok tip II ve tip III kerojen için oldukça iyi sonuçlar verir ancak tip I kerojenler için uygun değildir. Çok düşük veya yüksek olgunluğa sahip numuneler için (burada  $T_{max} < 420^\circ\text{C}$  veya  $500^\circ\text{C} < \text{olduğu}$ ) veya  $S_2$ , 0.50 mg HC/g kayadan düşük olduğunda formülün kullanılması önerilmez (Peters vd. 1993).

Vitrinitler, karasal yüksek bitkilerden elde edilen makro gruptur. Kara bitki toplulukları Devoniyen dönemine göre iyi geliştiği için vitrinitler Devoniyen veya daha genç tortul kayalarda önemli unsurlar olabilir. Organik petrograflar vitrinit grubunu tellinit ve kollinit olarak ayırır. Kollinit, bitkilerin selülozik olmayan kısımlarından kaynaklanır ve amorf partiküller veya ince lifler olarak oluşabilir. Her ne kadar vitrinit grubu maseraller genellikle gaz eğilimli olsa da, kollinit, bazen hidrojen bakımından zengin reçineler veya petrol oluşumuna katkıda bulunan balmumları içerir. Hidrojen bakımından zengin reçineler veya balmumları içeren bazı kollinitler yavaş aromatisasyon oranları gösterir. Tellinit ve kollinit genellikle daha düşük termal olgunluk seviyelerinde ( $R_o < 1.0\%$ ) farklı  $R_o$  artış oranları gösterir (Peters vd. 1993). Yaygın olarak kullanılan birkaç olgunlaşma tekniklerinin karşılaştırılması ve bunların petrol ve gaz üretim limitleriyle ilişkisi Şekil 3.7'de verilmiştir.

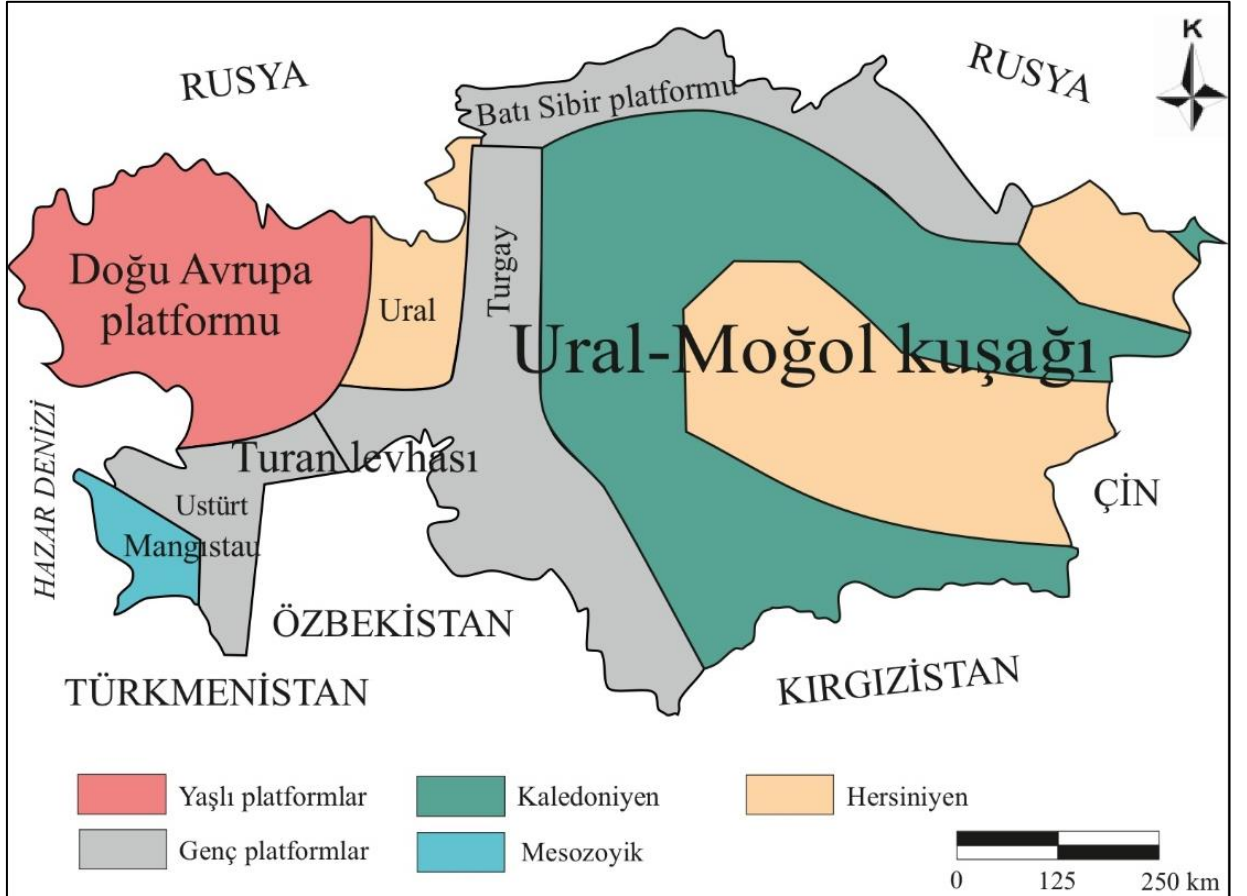


Şekil 3.7. Petrol üretimi bölgeleri (Dow 1977b'den değiştirilerek alınmıştır)

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

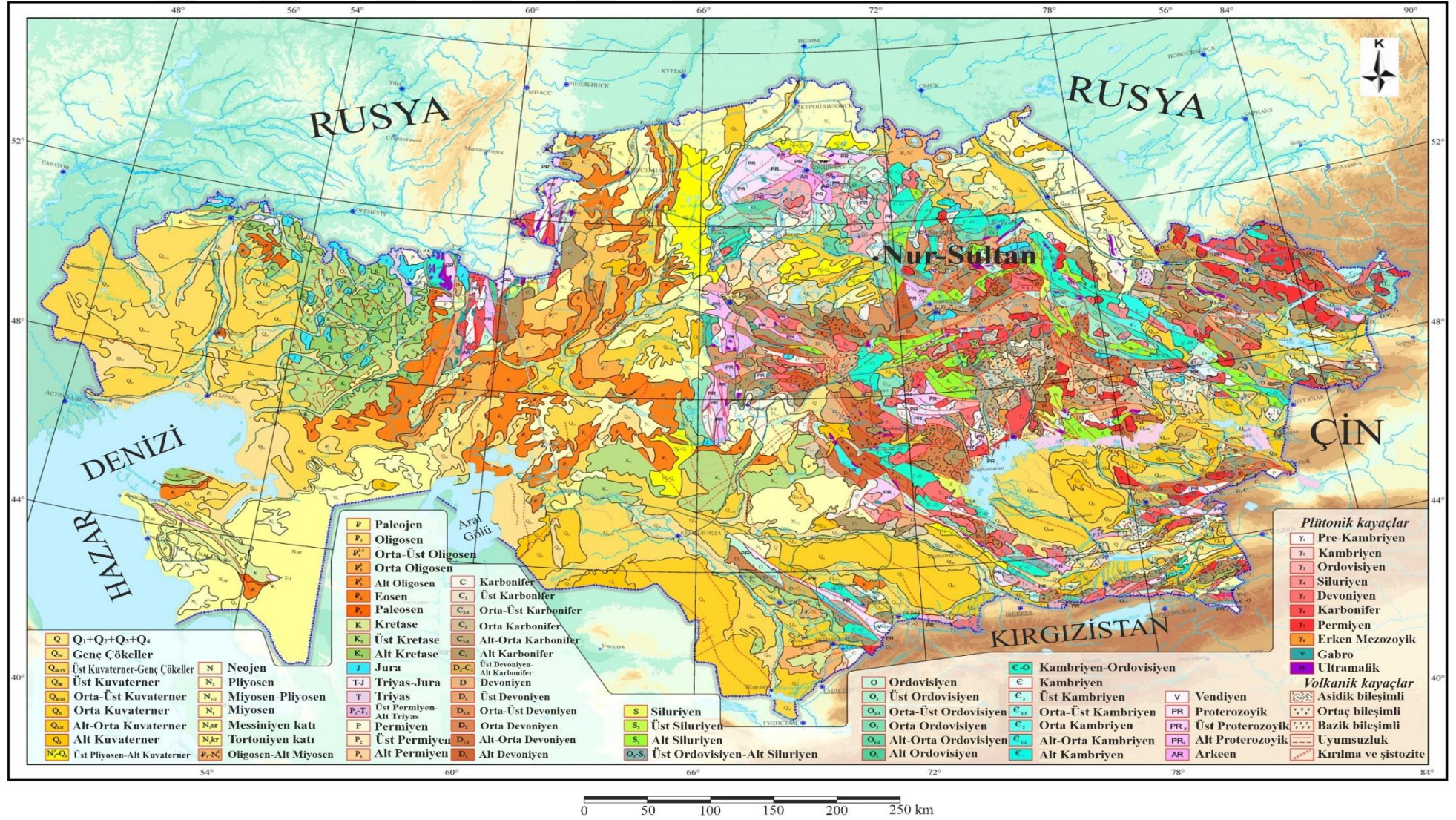
##### 4.1. Bölgesel Jeoloji

Kazakistan, batıda Hazar Denizi'nden doğuda Çin sınırına kadar yaklaşık 3000 km boyunca uzanan bir ülkedir. Yüzölçümü 2 727 300 km<sup>2</sup>'dir. Kazakistan, Doğu Avrupa platformunun güney-doğu kısmında (Hazar Ovası), Ural-Moğol kuşağının güney-batısında, Mezo-Senozoyik kayalarla örtülen Turan levhasının güneybatısında yer almaktadır (Şekil 4.1). Pre-Kambriyen ve Paleozoyik kayaları ile Mesozoyik dönemdeki rift havzalarında oluşan çöklere içermektedir (Şekil 4.2) (Fairbridge 1997).



**Şekil 4. 1.** Kazakistan'ın genel jeolojik haritası (<https://ru.wikipedia.org>'den değiştirilerek alınmıştır)

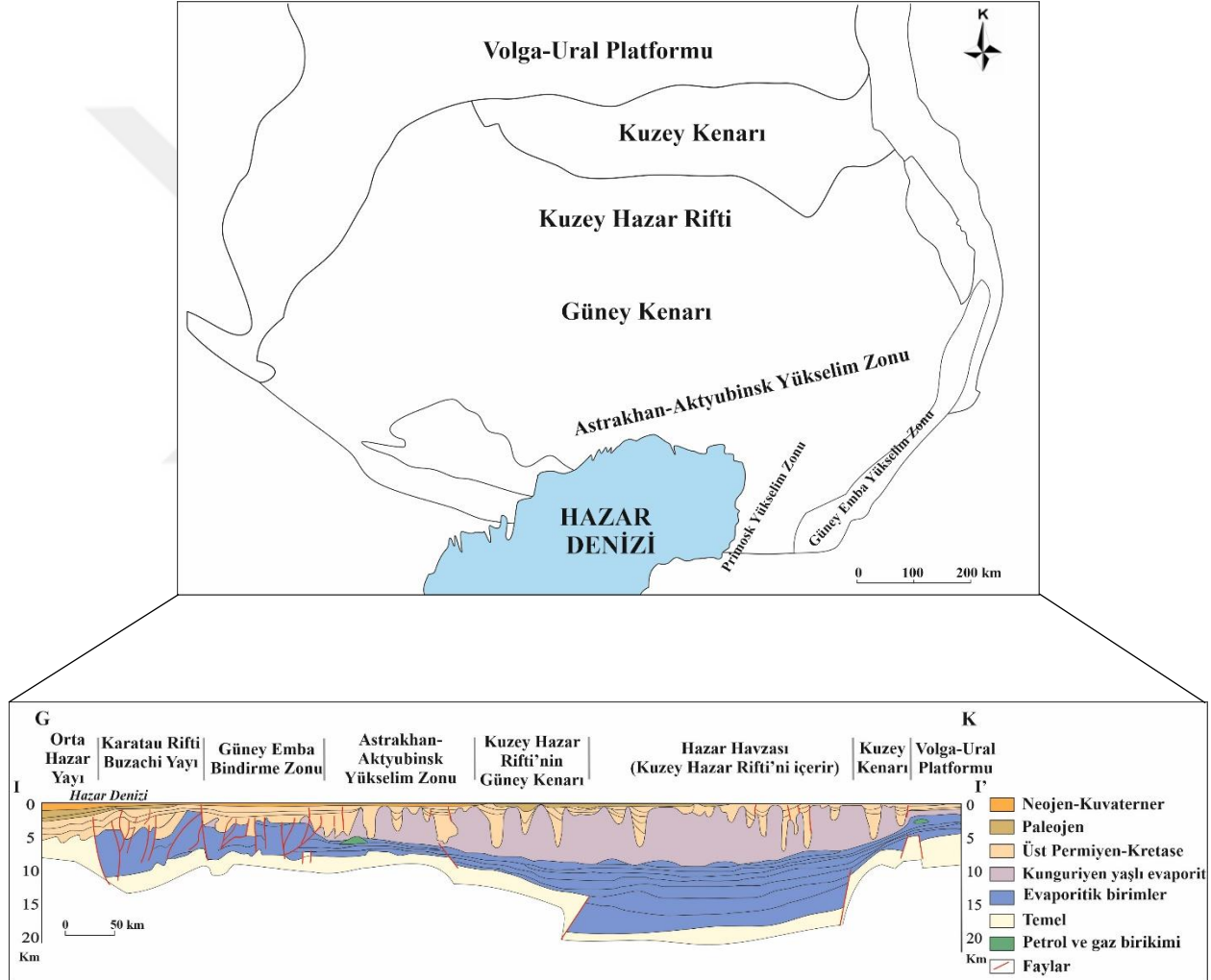




Şekil 4. 2. Kazakistan'ın jeolojik haritası (<http://www.gis.geology.gov.kz>'den değiştirilerek alınmıştır)



Araştırılan petrol ve gazın çoğunluğu Hazar havzasındadır. 122 petrol ve gaz yatağı bulunmaktadır. Bu Kazakistan hidrokarbon miktarının % 80'ini içermektedir. 1000 km genişliğindeki Hazar Havzası, Alt-Orta Devoniyen dönemde oluşmaya başlamıştır. Havza geometrisi, doğuda (Ural kapanım) ve güneydeki (Donets - Karpinsky - Güney Emba rifti kapanımıyla ilişkili) bindirme kuşağıyla da tanımlanır. Havzanın görünüşte basit olan eliptik şekli, tektonik faktörlerin karmaşık bir etkileşimi sonucunda ortaya çıkmakta, bu da kayaların havza kenarlarında çökteltmektedir. Hazar Havzası içindeki petrol sistemi esas olarak bölgesel bir örtü oluşturan Üst Devoniyen kaynak kaya ve Alt Permiyen tuz birikimlerine dayanmaktadır (Şekil 4.3) (Blackbour 2015).

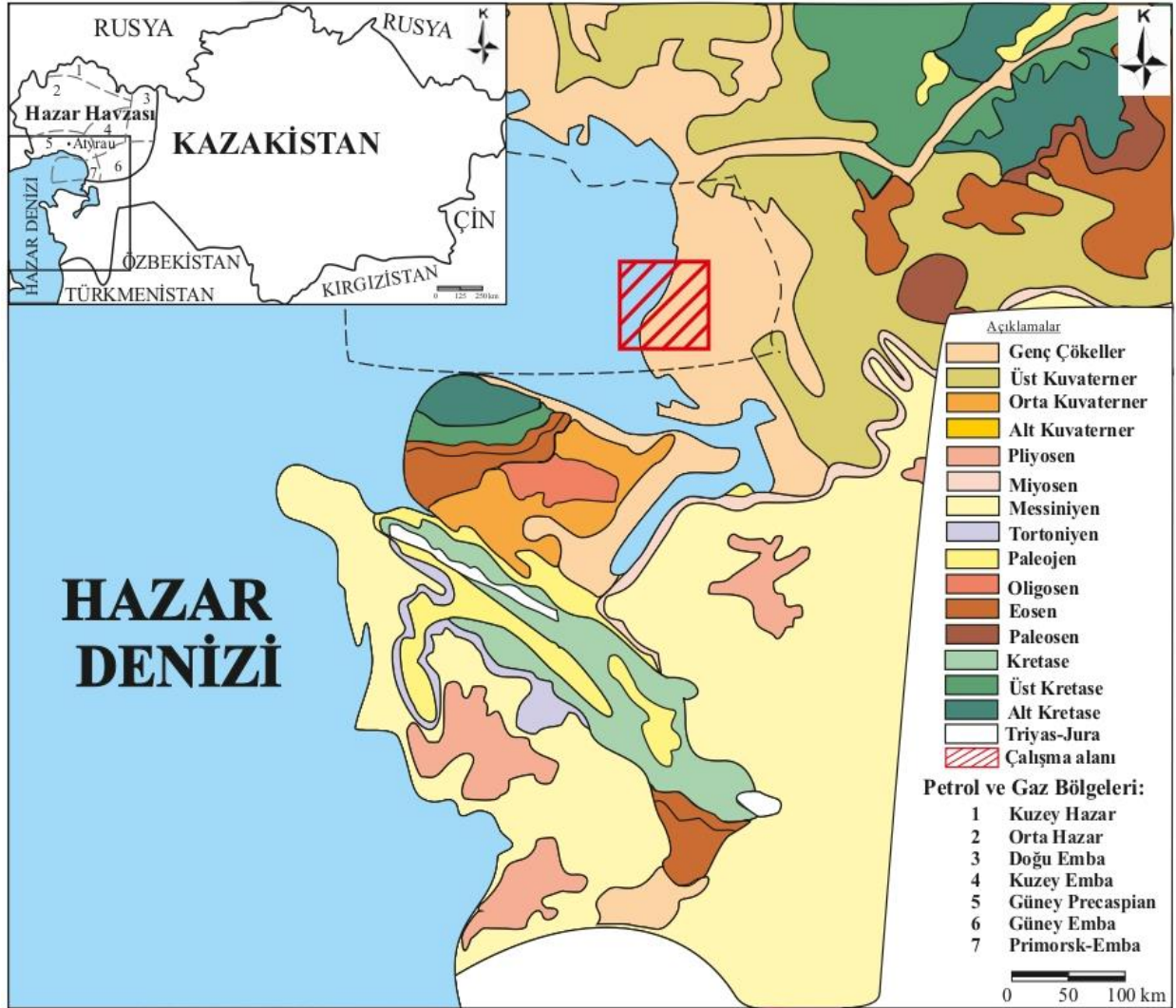


**Şekil 4.3.** Sismik verilere göre Hazar Havzası boyunca alınan güney-kuzey yönlü jeolojik kesit (Blackbour 2015'ten değiştirilerek alınmıştır)

Hazar Havzası 7 petrol ve gaz bölgesine ayrılır; Kuzey Hazar, Orta Hazar, Doğu Emba, Kuzey Emba, Güney Hazar, Güney Emba ve Primorsk-Emba bölgeleridir. Çalışma alanı idari olarak Batı Kazakistan Atyrau bölgesinde, Atyrau şehrinin güney-güneydoğusunda ve Hazar Denizi'nin kuzeydoğu kıyısında, Primorsk-Emba bölgesinde yer almaktadır (Şekil 4.4). Petrol sahasında Paleozoyik, Mesozoyik ve Senozoyik sedimanlarında sondaj kuyuları açılmıştır.



Kesitlerde Permien, Triyas, Jura, Kretase, Paleojen ve Kuvaterner yaşı kayalar tespit edilmiştir. Petrol, gaz ve kondensat birikimlerin Kalloviyen'e (I, II, III horizonlar) ve petrol birikimlerin Orta Jura (IV, V) ve Triyas'a (I, IV, V) ait olduğu belirlenmiştir (Bulekbayev vd. 1996).



**Şekil 4.4.** Çalışma alanını ve yakın çevresinin jeoloji haritası (<http://www.gis.geology.gov.kz>'den değiştirilerek alınmıştır)

#### 4.2. Stratigrafi

Daha önceki yıllarda yapılan çalışmalara göre inceleme sahasında sondaj kuyularından elde edilen veriler sonucunda Paleozoik ve Meso-Senozoyik yaşı sedimanlar görülmüştür. Bunlar sırasıyla Permien, Triyas, Jura, Kretase, Paleojen, Kuvaterner yaşı çökellerdir. Paleozoik yaşı **Kunguriyen döneminin** üst kısmını jips, anhidritle birlikte bulunan kırıntılar, alt kısmını ise beyaz kristal tuz birimleri oluşturmaktadır. Bölgedeki yoğunluklu olarak diğer birimler aşağıdaki gibidir;

#### 4.2.1. Mesozoyik Birimler

**Triyas** yaşlı kayalar uyumsuz şekilde Permiyen yaşlı kayalarının üzerine çökelmiştir. Bu kayalar alt ve üst kısımlarıyla temsil edilir. Alt Triyas, sırayla, Hint ve Olenek katmanlarından oluşmuştur. Üst Triyas ise üç litolojik tabaka (aşağıdan yukarıya): kum-silttaşı, kil-silttaşı, kumlu-kilin varlığı ile karakterize edilir.

**Jura** yaşlı çökeller *alt*, *orta* ve *üst* bölümleriyle temsil edilir.

**Alt kısım  $J_1$ 'dir.** Alt Jura'daki tortullar kumlar ve kumtaşları ile temsil edilir. Kumlar ince ve düzensiz gri ve açık gri olup, değişik derecelerde yoğunlaşmıştır. Kumtaşları orta-ince taneli, düzensiz kırılma gösteren ve gri renktedirler. Kömürleşmiş bitki artıkları ve ince dağılmış pirit taneleri bulunmaktadır. Killer genellikle gri, bazen yeşilimsi-gri, sert, bazı katmanlar ince tabakalıdır. Kilde kömürleşmiş bitki kalıntıları yer alır.

**Orta Jura -  $J_2$ .** Orta Jura litolojik olarak gri renkli kumlu killerle temsil edilir. Az oranda killer ve kahverengi kömürün bileşimleri bulunur. Kumlar gri ve kahverengimsi gri, ince ve orta taneli, killidir. Kumtaşları küçük ve orta tanelidir. Yer yer bitki kırıntıları içerir.

Orta Jura tüm katları ile temsil edilir. *Bajosiyen katı* kil ve kumtaşı aralanmasından meydana gelmiştir. Killer koyu gri, ipeksi ve yoğundur. Kumtaşları ise gri, orta ve ince tanelidir.

*Batoniyen katı* kil, kum ve kumtaşı değişkeni ile temsil edilir. Killer gri, koyu gri, siltlidir. Kumlar ve kumtaşları gri renkli, ince taneli, karbonatsızdır.

*Kallovien katı -  $J_2k$* , kumtaşı, silttaşı ve kiltası aralanmasından oluşur. Bazen killi ve kumlu kömür seviyeleri ile ince kömür katmanlarıyla temsil edilmektedir (Şekil 4.5, 4.6).

**Üst Jura  $J_3$ 'tür.**

*Oksfordien katı -  $J_3o$*  katman çökelleri killi, kumlu kayaçlar ve silttaşları ile temsil edilir. Killi karbonat çökelimleri seviyenin üst kısmında yer alır. Killer gri, yeşilimsi gridir ve bitki izleri vardır.

*Kimmericiyen katı -  $J_3km$*  birikintileri, karbonatlı kil ve marnlar ile yoğun kireçtaşları ile temsil edilir. Kireçtaşları gri, koyu gri, ince tabakalıdır.

**Alt Kretase  $K_1$ 'dir.**

*Valanjiniyen katı -  $K_{1v}$* . Valanjiniyen ve Jura çökellerinin Güney Emba petrol bölgesindeki kalınlığı az olup erozyonla aşınmıştır. Bu kalınlık güney yönünde artar. Bu kat genellikle derin deniz kökenli kireçtaşlarından oluşmaktadır.

*Apsiye katı -  $K_{1a}$* . Apsiye çökellerin üzerinde Barremiyen yer almaktadır. Litolojik olarak koyu gri, siyaha yakın killer aralarında ince kum tabakalarıyla temsil edilir. Apsiye çökellerinde kumtaşı, kum ve marn katmanları da bulunur.

*Albiyen katı -  $K_{1al}$* . Albiyen'in temelini kumtaşı ve koyu gri killer oluşturmuştur. Kumlar açık yeşilimsi-gri renkli tanelidir. Gri kil, glokonit ve kömürleşmiş bitki artıkları da bulunmaktadır.

**Üst kısım -  $K_2$**

Üst Kretase çökelleri *Senomaniyen*, *Turonien*, *Koniasiyen*, *Santonien*, *Kampanien* ve *Maastrichtien* katları ile temsil edilmektedir.

*Senomaniyen katının  $K_{2cm}$  alt bölümleri kum, kumtaşı ve killerle temsil edilir. Bunlar*

içerisinde yer yer kömürlü ve bitki kırıntılarının görüldüğü seviyeler de yer alır.

*Turoniyen ve Koniasiyen katı*  $K_{2t} + cn$ , esas olarak yeşilimsi-gri renkli marn ile temsil edilir, fauna parçaları ve kömürleşmiş bitki kalıntıları katmanlar boyunca izlenir.

*Santoniyen katı*  $K_{2s}$  alt ve üst kısımlarında marnlar ve ortasında ise beyaz killi ve yeşil renkli kumlu katmanlar bulunur.

*Kampaniyen*  $K_{2cp}$  alt ve üst kısımlarında yeşilimsi-gri renkli marn, bol, siltli kil ile temsil edilir. Orta kısımda fauna parçaları dahil ve açık gri renkli kireçli kil tabakaları vardır.

*Maastrichtiyen*  $K_{2m}$  değişken marn ve karbonatlarla temsil edilir. Marn koyu grimsi yeşil, yoğun ve bazı yerlerde fosil izleri vardır. Karbonatlar beyaz bazen yeşilimsidir.

#### 4.2.2. Senozoyik Birimler

**Paleojen sisteminde (P)** Maastrichtiyen'den Daniyen'e tedrici geçiş vardır. Bu bölüm gri ve yeşil renkli killerden oluşmuştur. *Daniyen katı*  $P_{1d}$  çökelleri yeşilimsi beyaz kil ara katkılı, kırıntılı karbonatlarla temsil edilir. Katmanın üst kısmındaki marnlar koyu gri ve killidir.

**Kuvaterner sisteminin (Q)** çökelleri yeşilimsi gri kumlu killi ve sarımsı gri killi kumlardan oluşmuştur (Bulekbayev vd. 1996).

#### 4.3. Petrol'ün Bulunduğu Düzeyler

İnceleme sahası Hazar petrol ve doğal gaz havzasının petrol üretimindeki önemli payını sağlayan sahadır. Jeofizik araştırmalar ve Sondaj kuyularından elde edilen verilerin korelasyonlarına göre 10 ayrı petrol ve doğal gaz seviyesi belirlenmiştir. Bunlar;

- i) Üst Kalloviyen horizonu (J-I) - petrol ve gaz.
- ii) Orta Kalloviyen horizonu (J-II) - petrol ve gaz.
- iii) Alt Kalloviyen horizonu (J-III) - petrol ve gaz.
- iv) Orta Jura horizonu (J-IV) - petrol ve gaz.
- v) Orta Jura horizonu (J-V) – petrol ve gaz.
- vi) Triyas horizonu (T-I) – petrol.
- vii) Triyas horizonu (T-II) – petrol.
- viii) Triyas horizonu (T-III) – petrol.
- ix) Triyas horizonu (T-IV) – petrol.
- x) Triyas horizonu (T-V) - petrol ve gaz.

Petrol, yapısal ve litolojik kapanlarda birikmiştir. Kaynak kayalar çamurtaşı, kil, silt ve kumtaşlarından oluşur. Rezervuarlar ise ince taneli killi kumtaşlarıdır (Bulekbayev vd. 1996).

*J-I üretim horizonu* Kalloviyen katının üst kısmında yer alır ve yaklaşık 5-7 m'dir. Bu düzeyin rezervuar kayaları belirgin sınırlara sahip değildir. Geçirimsiz kayaçlarla ayırt edilmektedir. Kuzeybatı kanadında, tabaka kalınlığı 4.0 m'den 14 m'ye kadar değişmektedir. Efektif kalınlık, 4-9 m'ye kadardır ve içindeki gaz doygunluğu 2-12 m, petrol doygunluğu 3-12 m arasında değişir. Kum oranı ortalama 0.7'dir. Kuzeydoğu kanadında tabaka kalınlığı 3-12 m arasında değişir. Efektif petrole doymuş kalınlık 1-13 m arasındadır. Kum oranı ortalama 0.5'tir. Güney kenarlarında rezervuarın kalınlığı 3- 15 m'ye kadar değişmektedir. Efektif gazla doymuş kalınlık 1-9 m arasındadır. Kum oranı ortalama 0.6'dır.

*J-II üretim horizonu* J-I horizonundan 13 - 25 metre kalınlığında bir kil tabakası ile ayrılır, toplam kalınlığı yaklaşık 30 m'dir. Horizon 2 tabakadan; zayıf rezervuar özellikleriyle ayırt edilmiştir. Üstte silttaşı ve altta ise kumtaşı tabakaları olduğu bilinmektedir. Horizonun alt katmanı (katman 2) tamamen kumludur. Birinci ve ikinci katmanlar arasındaki kil kalınlığı 5-7 m'dir.

*J-III üretim horizonu* alt Kalloviyen yaşlı birimlerden oluşur. Birimlerde 1-5 tabakalı kumtaşları ve aralarında killi bulunur. Rezervuarın killi zonu kuzeydoğudan güneybatıya doğru uzanır ve rezervuarı 2 parçaya böler.

*J-IV horizonunda* yapısal ve litolojik kapanlar bulunur.

*J-V horizonu* Orta Jura kompleksinin tabanında izlenebilir. J-V horizonunda 4 petrol tabakası var, bunlar J-V, J-V-1, J-V-2, J-V-3 seviyeleridir.

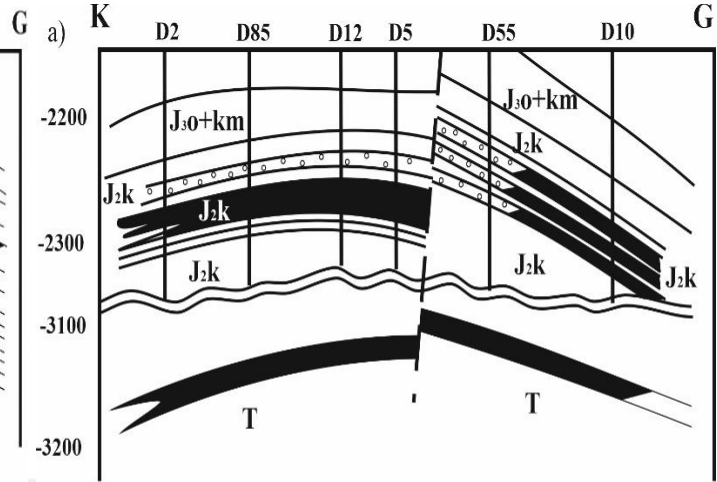
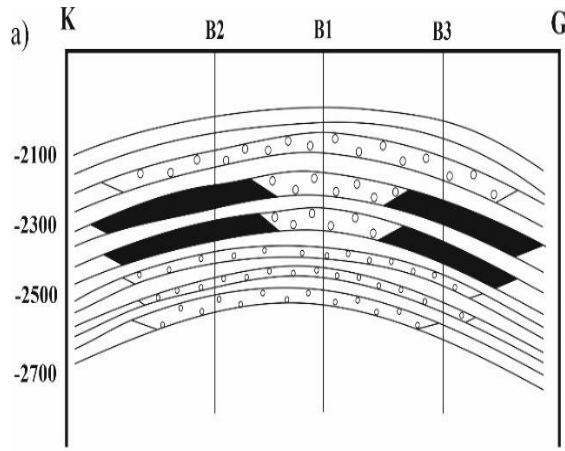
*T-I horizonunda* yapılan jeofizik çalışmalara göre horizon petrole doymuş ve kendi arasında iki katmana ayrılmıştır; T-I-A ve T-I-B. T-I-A katmanı, kuyu logları sonuçlarına göre petrole doymuştur. Petrole doymuş kalınlık 4 m'dir. T-I-B oluşumu petrole doymuş ve bu kalınlık 6-7 m'dir.

*T-II horizonu* üstteki T-I horizondan 10-15 m kalınlığında bir kil tabakası ile ayrılır. Sahadaki jeofizik çalışmaların sonuçlarına göre horizon petrole doymuş ve iki tabakayla temsil edilmektedir. Bunlar T-II-A ve T-II-B'dir.

*T-III horizonu* petrole doymuştur.

*T-IV horizonu* Triyas'taki başlıca petrol üretim katmanıdır. Bu bölümün toplam kalınlığı 80 m'ye kadar değişmektedir. T-IV horizonunun toplam efektif kalınlığı 5 ila 47 metre arasındadır. Petrole doymuş efektif kalınlık 2 m ila 47m'dir. Kum oranı ortalama 0.4'tir.

*T-V horizonunda* petrol ile petrol ve gaz yatakları bulunmaktadır. Seviyenin kalınlığı 15-40 m arasında değişmektedir. Toplam efektif seviye kalınlığı 1-33 m arasındadır, 0.5 ila 25 m arasında efektif petrol doygunluğu bulunur. Kum oranı ortalama 0.5'tir.



b)

| Yaş               | Litoloji | Derinlik, m | Üretim katmanları | Açıklama                                        |
|-------------------|----------|-------------|-------------------|-------------------------------------------------|
| J <sub>2</sub> k  |          | 2200        |                   | Kumtaşı<br>Marn<br>Silt<br>Gaz<br>Petrol ve gaz |
| J <sub>2</sub> bt |          | 2300        |                   |                                                 |

b)

| Yaş              | Litoloji | Derinlik, m | Üretim katmanları | Açıklama                                                  |
|------------------|----------|-------------|-------------------|-----------------------------------------------------------|
| J <sub>3</sub> 0 |          | 2200        |                   | Kumtaşı<br>Marn<br>Silt<br>Gaz<br>Petrol ve gaz<br>Petrol |
| J <sub>2</sub> k |          | 2300        |                   |                                                           |
| J <sub>2</sub>   |          | 2400        |                   |                                                           |
| T                |          | 3100        |                   |                                                           |
|                  |          | 3200        |                   |                                                           |

**Şekil 4. 5.** İnceleme sahasının Batı bölümünün yapısal haritası: a) Kalloviyen horizonu boyunca jeolojik kesit; b) üretim zonu kesiti (Bulekbayev vd. 1996'dan değiştirilerek alınmıştır)

**Şekil 4. 6.** İnceleme sahasının Doğu bölümünün yapısal haritası: a) Jeolojik kesit; b) üretim zonu kesiti (Bulekbayev vd., 1996'dan değiştirilerek alınmıştır)

#### 4.4. Organik Jeokimyasal-Petrografik Özellikleri

##### 4.4.1. Rock-Eval Analizi

İnceleme sahasının Batı bölümündeki 2500 ile 3000 metre derinlikteki Jura birimlerinden aynı sondaj kuyusundan alınan 20 adet örnek üzerinde analizler yapılarak örneklerin Rock-Eval piroliz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir.

**Çizelge 4.1.** Jura birimleri kaya örneklerinin Toplam Organik Karbon (TOC) ve Rock-Eval piroliz analiz sonuçları

| Örnek no. | TOC (%) | S <sub>1</sub> (mg HC/g kaya) | S <sub>2</sub> (mg HC/g kaya) | S <sub>3</sub> (mg HC/g kaya) | PY <sup>1</sup> (mg HC/g kaya) | PI <sup>2</sup> (mg HC/g kaya) | T <sub>max</sub> (°C) | S <sub>1</sub> /TOC (mg HC/g kaya) | HI <sup>3</sup> (mg HC/ g TOC) | OI <sup>4</sup> (mg CO <sub>2</sub> /g TOC) |
|-----------|---------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------|
| 1         | 0.40    | 0.17                          | 0.53                          | 0.02                          | 0.7                            | 0.24                           | 430                   | 0.43                               | 133                            | 5                                           |
| 2         | 1.00    | 0.62                          | 2.41                          | 0.03                          | 3.03                           | 0.21                           | 431                   | 0.62                               | 241                            | 3                                           |
| 3         | 6.25    | 4.55                          | 21.48                         | 0.12                          | 26.03                          | 0.17                           | 415                   | 0.73                               | 344                            | 2                                           |
| 4         | 0.11    | 0.07                          | 0.24                          | 0.28                          | 0.31                           | 0.22                           | 420                   | 0.64                               | 218                            | 255                                         |
| 5         | 1.39    | 1.55                          | 2.57                          | 0.08                          | 4.12                           | 0.38                           | 435                   | 1.11                               | 185                            | 6                                           |
| 6         | 1.40    | 1.2                           | 2.81                          | 0.12                          | 4.01                           | 0.3                            | 436                   | 0.86                               | 201                            | 9                                           |
| 7         | 0.44    | 0.24                          | 0.57                          | 0.04                          | 0.81                           | 0.29                           | 429                   | 0.55                               | 130                            | 9                                           |
| 8         | 3.73    | 3.14                          | 4.77                          | 0.03                          | 7.91                           | 0.4                            | 426                   | 0,84                               | 128                            | 1                                           |
| 9         | 75.55   | 30.06                         | 215.05                        | 0.22                          | 245.11                         | 0.12                           | 431                   | 0.40                               | 285                            | 0.3                                         |
| 10        | 86.07   | 38.73                         | 272.6                         | 0.16                          | 311.33                         | 0.12                           | 434                   | 0.45                               | 317                            | 0                                           |
| 11        | 88.26   | 38.52                         | 180.04                        | 0.22                          | 218.56                         | 0.18                           | 435                   | 0.44                               | 204                            | 0                                           |
| 12        | 86.57   | 36.46                         | 227.05                        | 0.15                          | 263.51                         | 0.14                           | 435                   | 0.42                               | 262                            | 0                                           |
| 13        | 77.01   | 31.83                         | 310.56                        | 0.24                          | 342.39                         | 0.09                           | 429                   | 0.41                               | 403                            | 0                                           |
| 14        | 5.52    | 2.72                          | 10.42                         | 0.08                          | 13.14                          | 0.21                           | 439                   | 0.49                               | 189                            | 1                                           |
| 15        | 37.48   | 15.74                         | 145.18                        | 0.12                          | 160.92                         | 0.1                            | 430                   | 0.42                               | 387                            | 0                                           |
| 16        | 62.19   | 22.41                         | 176.1                         | 0.28                          | 198.51                         | 0.11                           | 431                   | 0.36                               | 283                            | 0                                           |
| 17        | 3.43    | 1.49                          | 10.34                         | 0.08                          | 11.83                          | 0.13                           | 428                   | 0.43                               | 301                            | 2                                           |
| 18        | 85.98   | 30.98                         | 266.09                        | 0.49                          | 297.07                         | 0.1                            | 436                   | 0.36                               | 309                            | 1                                           |
| 19        | 0.79    | 0.37                          | 1.2                           | 0.04                          | 1.57                           | 0.24                           | 440                   | 0.46                               | 152                            | 5                                           |
| 20        | 0.76    | 0.4                           | 1.22                          | 0.05                          | 1.62                           | 0.25                           | 441                   | 0.52                               | 161                            | 7                                           |

<sup>1</sup> Üretim potansiyeli (PY)=S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>

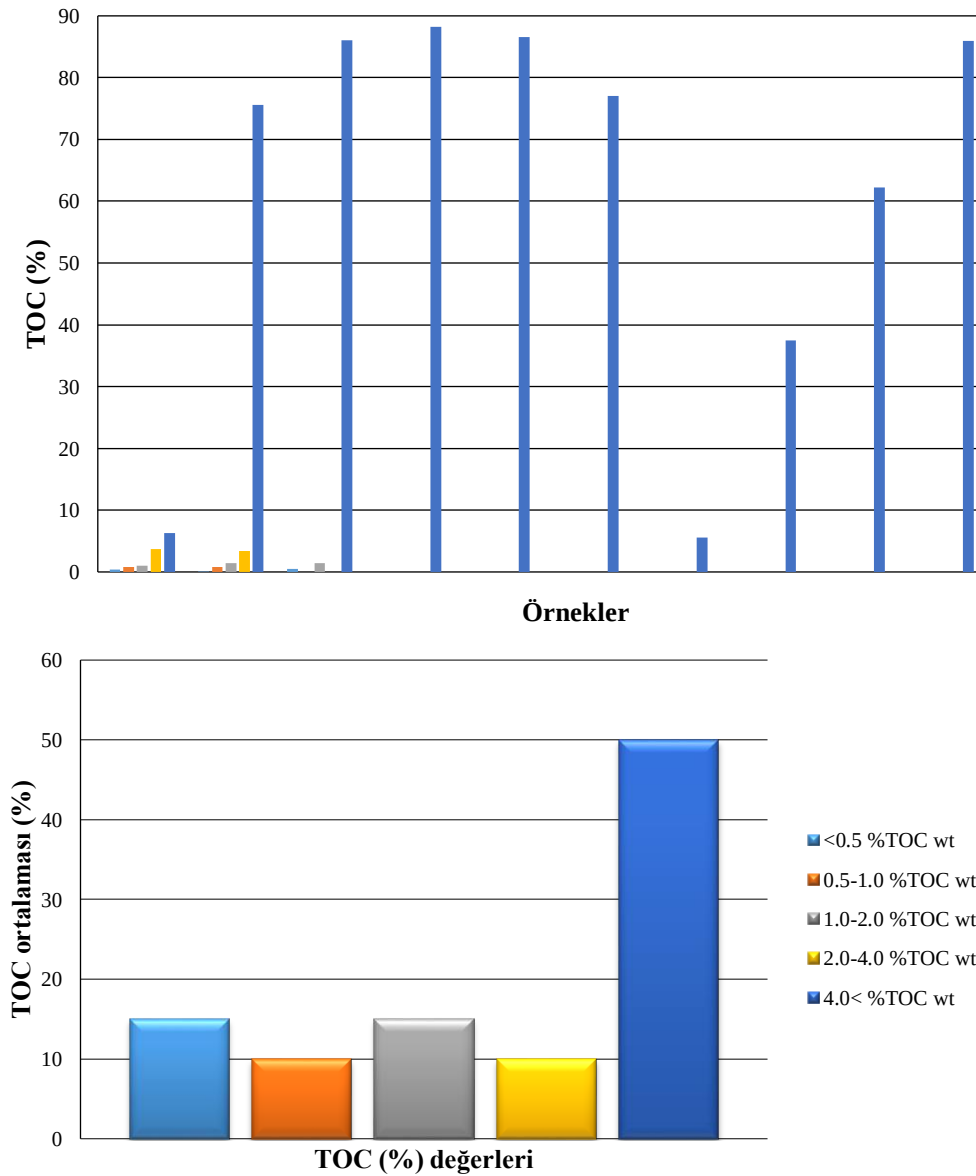
<sup>2</sup> Üretim indeksi (PI)=S<sub>1</sub>/S<sub>1</sub>+S<sub>2</sub>

<sup>3</sup> Hidrojen indeksi (HI)= S<sub>2</sub>/TOC

<sup>4</sup> Oksijen indeksi (OI) = S<sub>3</sub>/ TOC

#### 4.4.1.1. Organik Madde Miktarı ve Hidrokarbon Üretme Potansiyeli

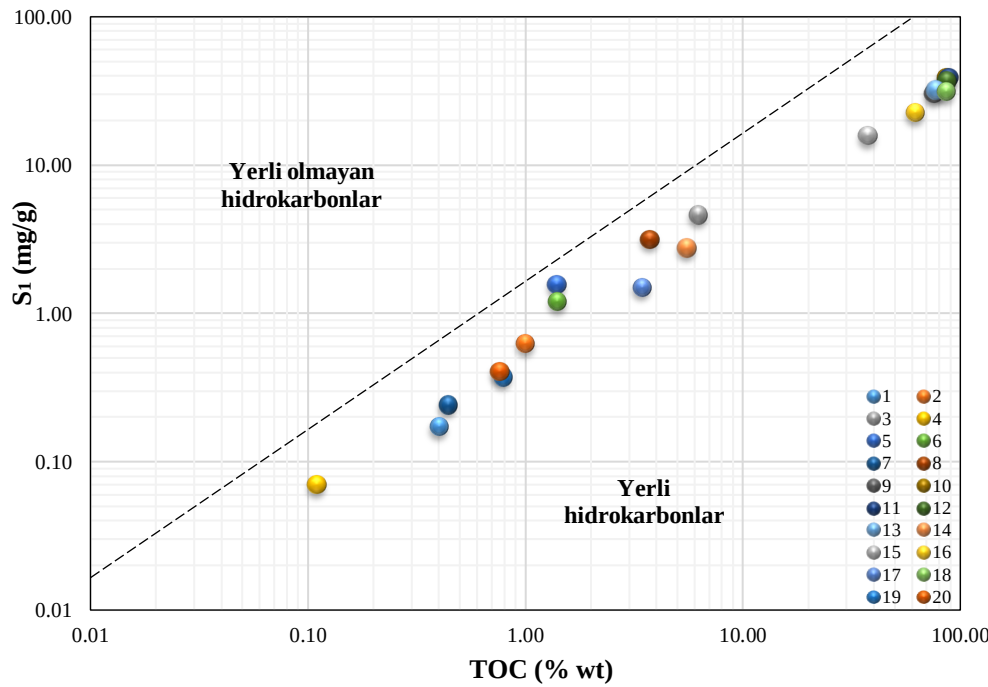
Kallovien (Jura yaşlı) örneklerin TOC miktarları % 0.11 ile % 88.26 arasında değişmekte olup, ortalama % 31.22'dir. Çizelge 4.1'e göre; incelenen örneklerin % 15'i (Örnek No 1, 4, 7) <0.5% TOC miktarı ile zayıf veya yetersiz, 19 (% 0.79) ve 20 (% 0.76) nolu örnekler TOC ile orta derecede petrol potansiyeline, 2 (% 1.00), 5 (% 1.39) ve 6 (1.40) nolu örnekler TOC ile iyi derecede petrol potansiyeline, 8 ve 17 nolu örnekler sırasıyla % 3.73 ve % 3.43 Corg ile çok iyi derecede petrol potansiyeline sahiptir. İncelenen örneklerin %50'si %4'ten büyük TOC miktarı ile mükemmel veya zengin derecede petrol kaynak kaya kalitesini göstermektedir (Şekil 4.7) (Peters ve Cassa 1994; Tissot ve Welte 1984; Jarvie 1991; Altunsoy vd. 2004).



**Şekil 4. 7.** Toplam organik karbon (TOC, %) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır)



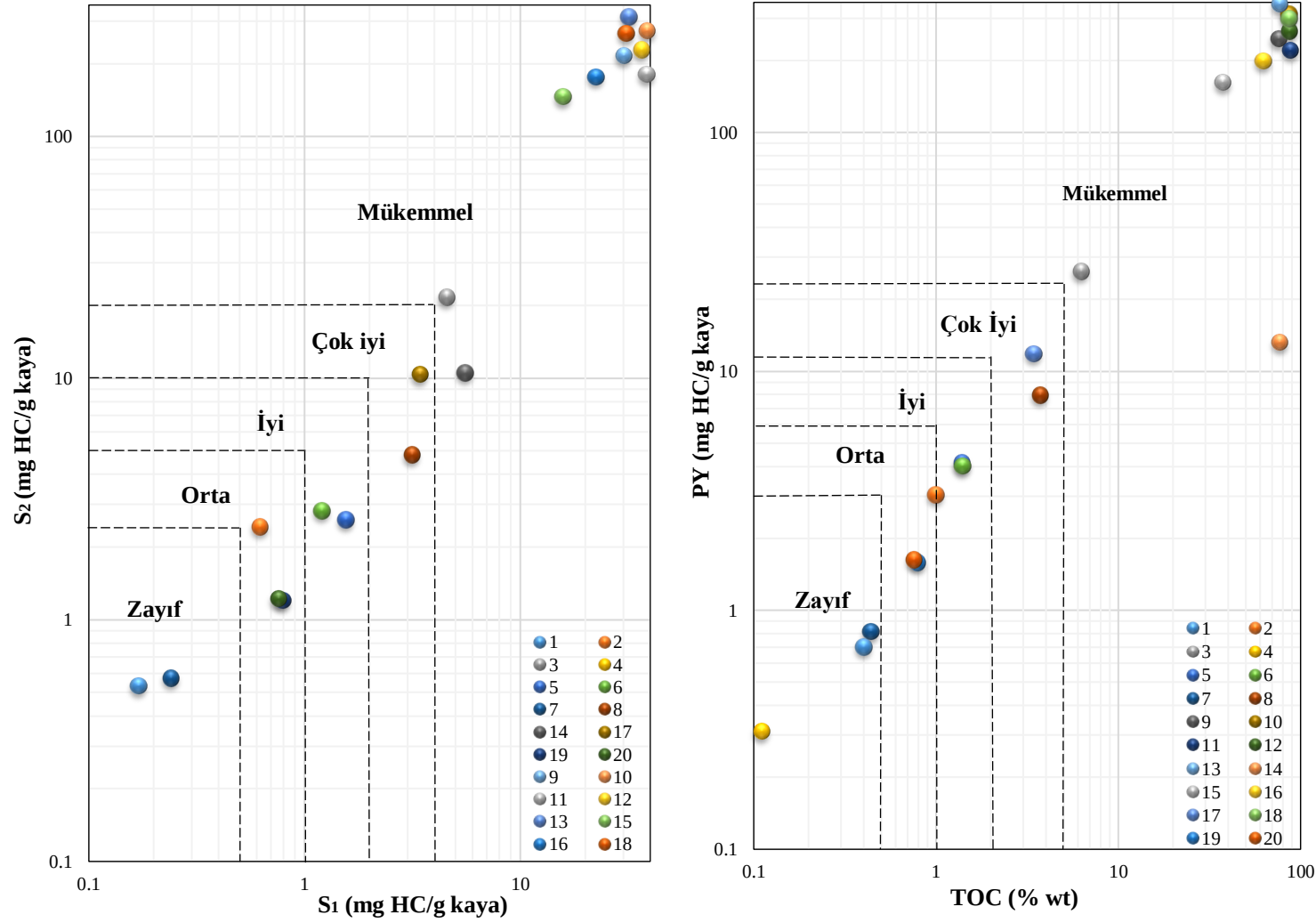
Kaynak kayaların  $S_1$  değeri 0.07-38.73 mg HC/g kaya arasındadır. Çizelge 4.1'e göre; 1, 4, 7, 19 ve 20 nolu örnekler sırasıyla, 0.17, 0.07, 0.24, 0.37 ve 0.40  $S_1$  değerleriyle *zayıf*, 2 nolu örnek 0.62  $S_1$  değerleriyle *orta*, 5, 6 ve 17 nolu örnekler sırasıyla, 1.55, 1.20 ve 1.49  $S_1$  değerleriyle *iyi*, 8 ve 14 nolu örnekler ise 3.14 ve 2.72  $S_1$  değerleriyle *çok iyi* derecede petrol potansiyeline sahiptir.  $S_1$  değeri 4 mg HC/g kayadan büyük olan 3, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 18 nolu örnekler ise *mükemmel* derecede petrol potansiyelini gösterir. Bu değerlerden Jura yaşlı (Kalloviyen)'e ait petrol kayaçların genel olarak *zayıftan mükemmel* kadar değişen bir aralıkta petrol potansiyeline sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca,  $S_1$  değeri TOC ile organik maddenin yerli veya göç ederek oluştuğunu ayırt etmek için kullanılır (Hunt, 1996). Göç indeksi ( $S_1$ /TOC oranı) 1.5'ten büyük olursa göç eden hidrokarbonların numuneleri etkilediğini gösterir.  $S_1$  - TOC diyagramında (Şekil 4.8) 1.5'ten az olan göç indeksleri kaya numunelerindeki hidrokarbonların yerli yapısını göstermektedir.



Şekil 4. 8.  $S_1$ -TOC diyagramı (Hunt 1996'dan değiştirilerek alınmıştır)

Kaynak kayaların  $S_2$  değerleri 0.24-310.56 mg HC/g kaya arasındadır. Peters ve Cassa (1994)'e göre; 1 (0.53), 2 (2.41), 4 (0.24), 7 (0.57), 19 (1.20) ve 20 (1.22) nolu örnekler  $S_2$  değeriyle *zayıf*, 5 (2.57) ve 6 (2.81) nolu örnekler  $S_2$  değeriyle *orta*, 14 (10.42) ve 17 (10.34)  $S_2$  değeriyle *çok iyi* derecede petrol potansiyelini gösterir. Geri kalan örnekler  $S_2$  değerleri 20 mg HC/g kayadan büyük olup *mükemmel* derecede petrol potansiyeline sahiptir (Şekil 4.9). Ayrıca bütün örneklerde  $S_2 > S_1$  olduğundan incelenen kaynak kayada herhangi bir kirlenme yoktur. Petrollü kayaçların üretim potansiyeli (PY) değerleri 0.31 ve 342.39 mg HC/g kaya arasındadır. Tissot ve Welte (1984)'e göre; 1, 4, 7, 19 ve 20 nolu örnekler sırasıyla, 0.70, 0.31, 0.81, 1.57 ve 1.62 PY değerleriyle petrole ana kaya *olamazlar*, ender olarak doğal gaz kayası olabilirler. 2, 5 ve 6 nolu örnekler sırasıyla, 3.03, 4.12 ve 4.01 PY değerleriyle *orta derecede* petrole ana kaya olabilirler. Geri kalan PY değerleri 6 mg HC/g kayadan büyük olan örneklerin *iyi* derecede petrol ana kayası olabildiği söylenebilir.

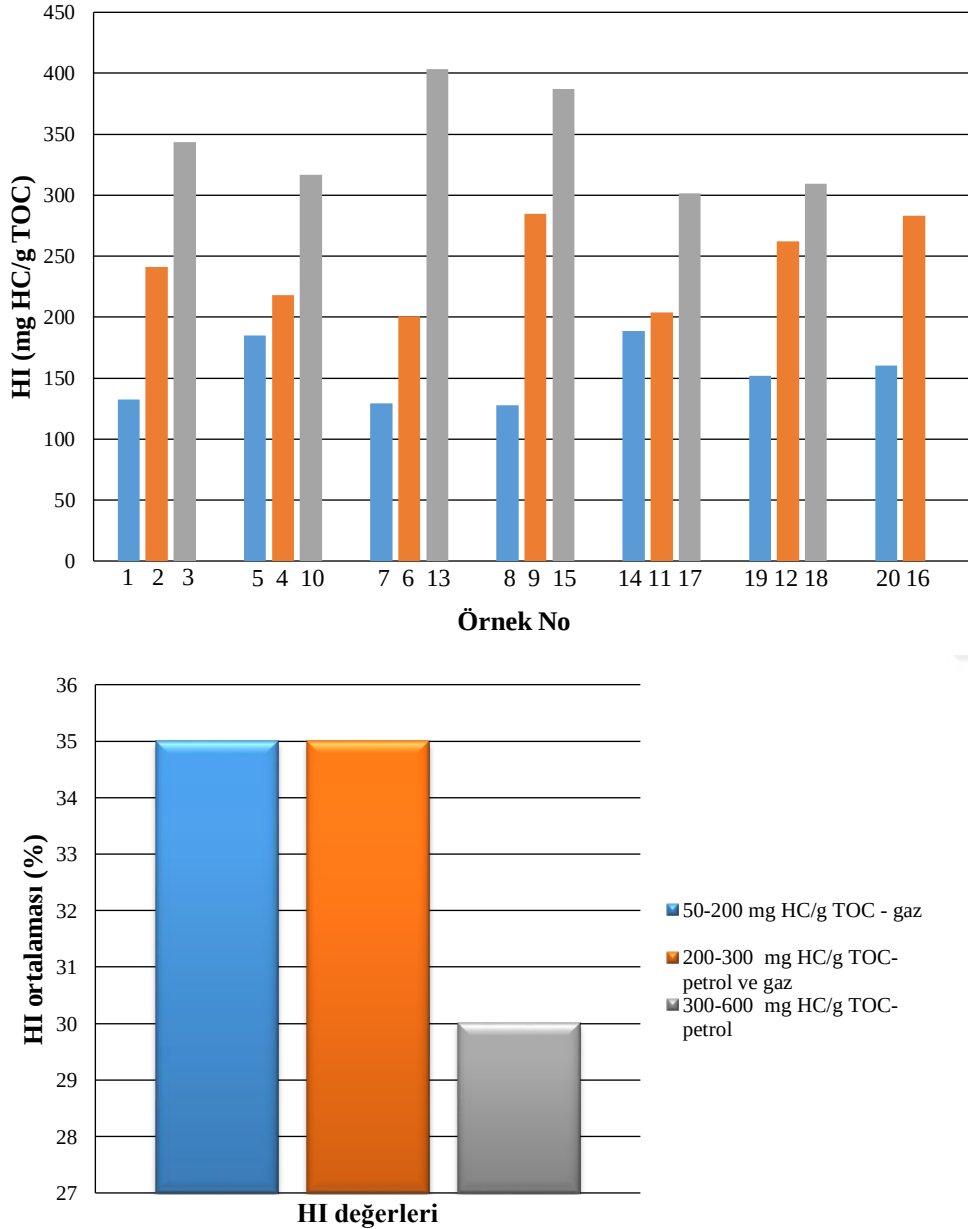




Şekil 4. 9.  $S_2$ -TOC ve  $S_2$ - $S_1$  parametrelerine göre kaynak kayanın petrol potansiyeli (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır)

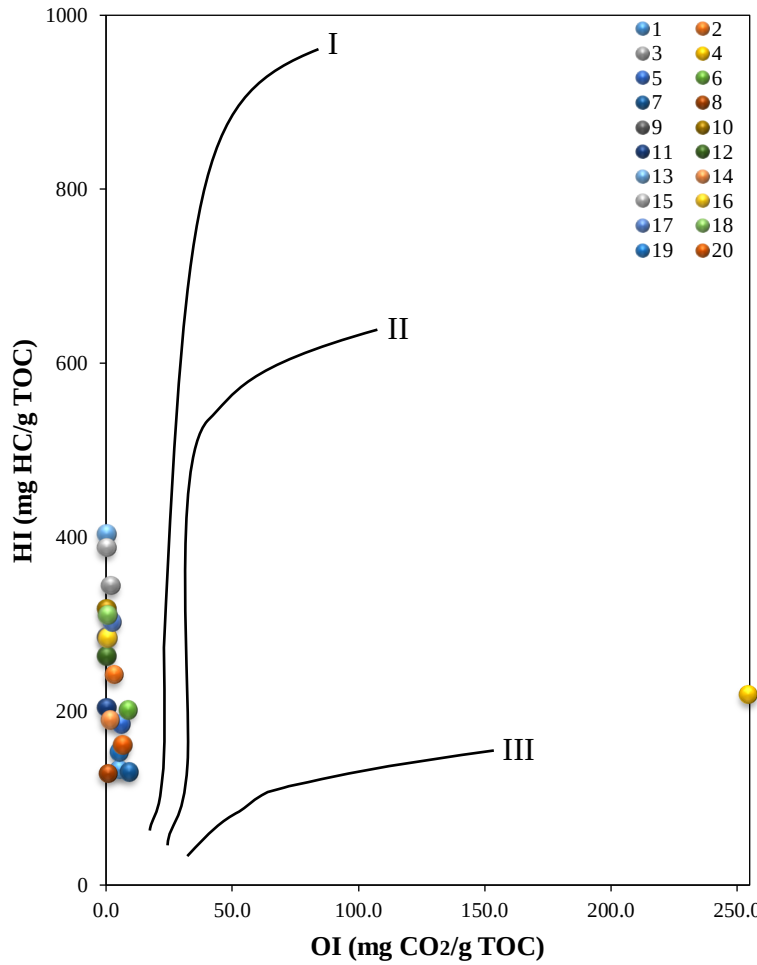
#### 4.4.1.2. Organik Madde Türü

İncelenen örneklerin HI değeri 128-403 mg HC/g TOC arasında değişmektedir. Hidrojen İndeksi (HI) histogramı incelen örneklerin % 35'inin 50-200 mg HC/gTOC arasında bulunduğunu ve kaynak kayanın yeterli gömülme derinliğe ulaşması durumunda bu örneklerin çoğunlukla *gaz* üretebileceğini göstermektedir. İncelenen örneklerin % 35'i 200-300 mg HC/gTOC arasında *petrol ve gaz* oluşumunu gösterir. Örneklerin % 30'u 300-600 mg HC / g TOC değerine sahip oldukları için organik madde tipleri *petrol* üretebilir (Şekil 4.10).



Şekil 4. 10. HI (mg HC/g TOC) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

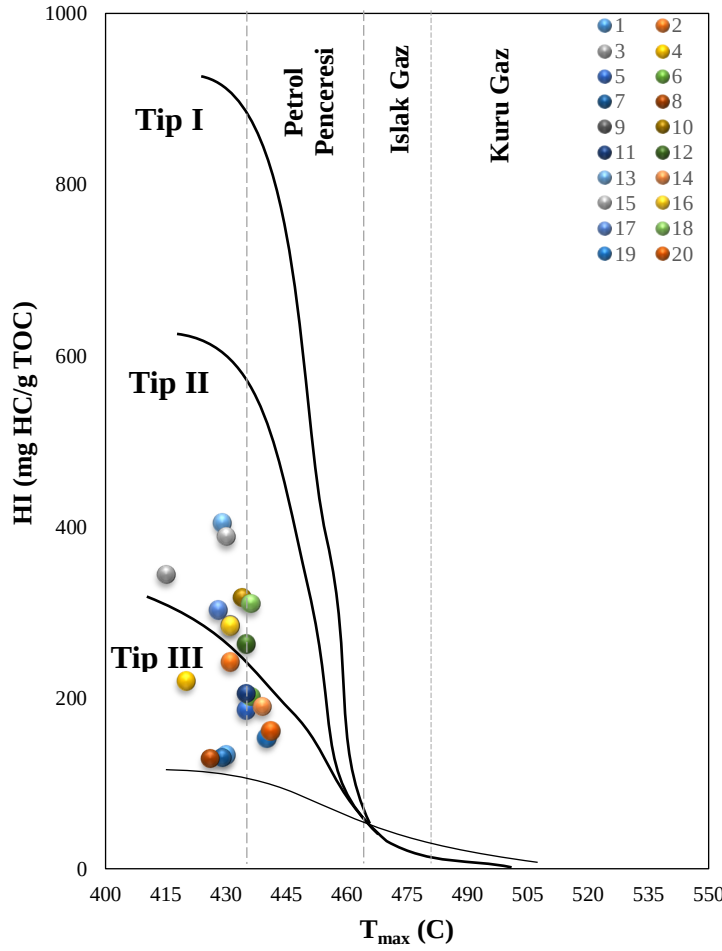
Bu çalışmada, hidrojen indeksi - oksijen indeksi (Van Krevelen diyagramı) ve hidrokarbon potansiyeli ( $S_2$ ) ile toplam organik karbon (% TOC) diyagramına dayanarak kerojen tipleri tanımlanmıştır. HI ve OI sonuçları, tüm numunelerin Tip II ve Tip III arasında olduğunu göstermektedir (Şekil 4.11). Ayrıca 3, 13, 15 nolu örneklerin diğerlerine göre daha çok petrol türetmeye uygun organik madde içerdikleri tespit edilmektedir.



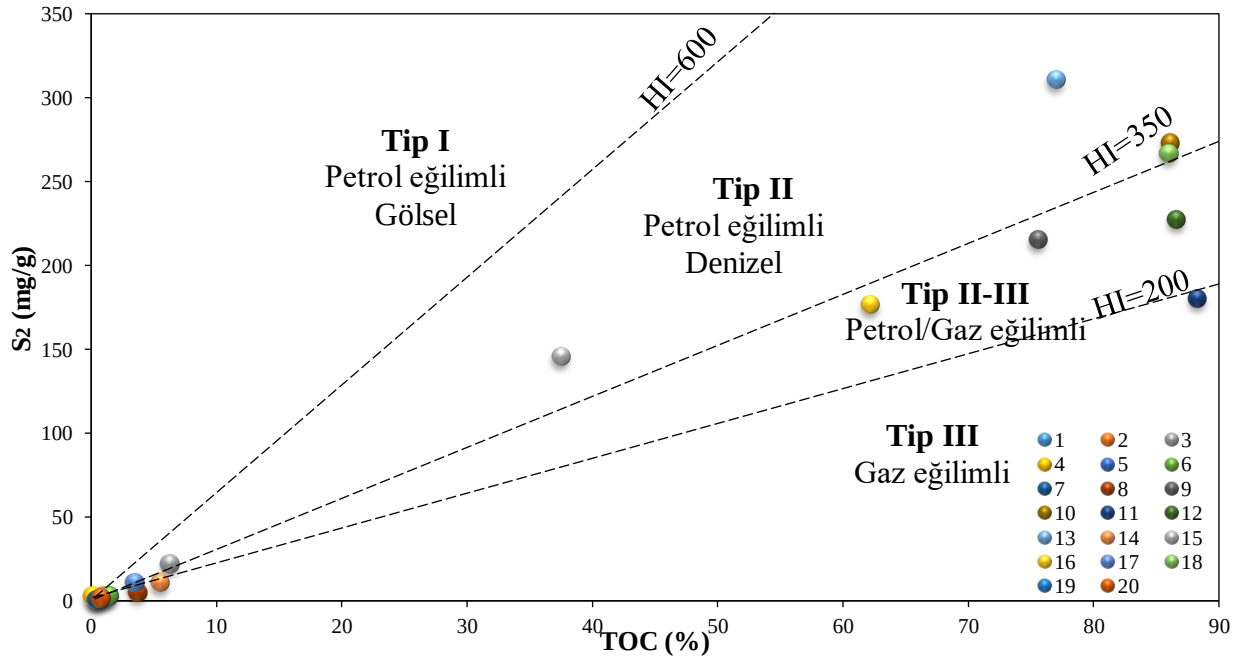
**Şekil 4. 11.** HI-OI kerojen tipi sınıflaması (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır)

Çalışma alanındaki organik maddenin termal olgunluğu hidrokarbon üretme potansiyeli için olgunlaşmamış aşamadan olgun aşamaya kadar değişiklik göstermektedir. HI- $T_{max}$  diyagramı örneklerin *Tip II* (petrol eğilimli) ve *Tip III* (gaz eğilimli) kerojenler olduğunu ispatlamaktadır (Şekil 4.12) (Peters ve Cassa 1994).

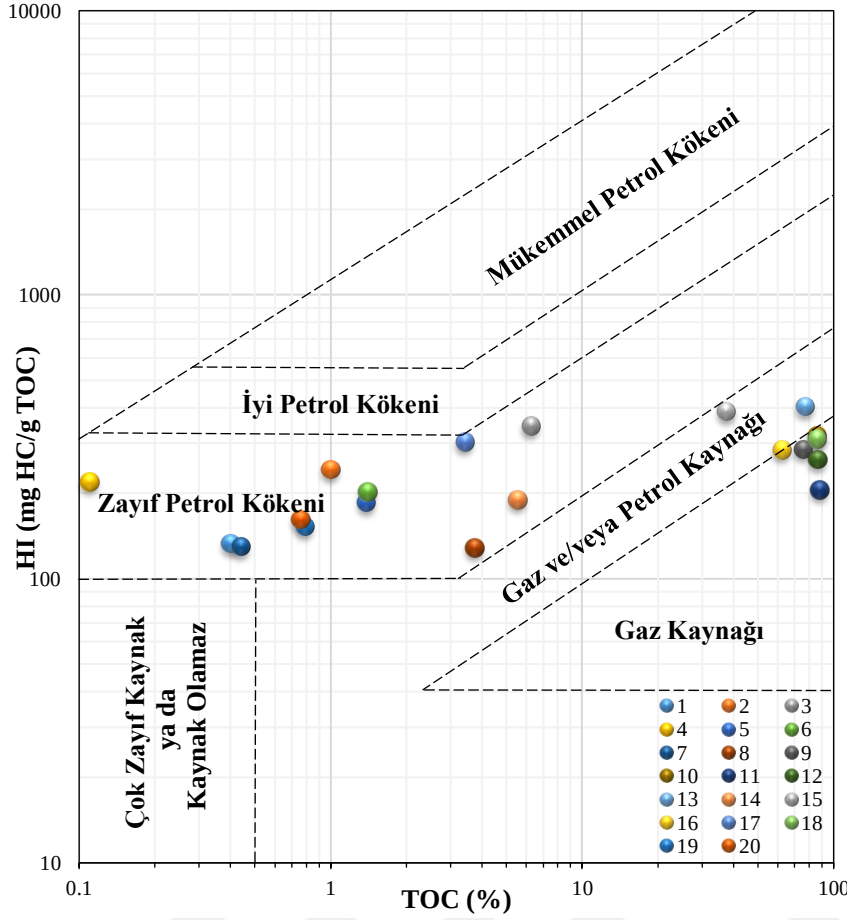
S<sub>2</sub>-TOC diyagramında 3, 10, 13, 15, 17, 18 nolu örnekler *Tip II* kerojen alanında ve denizde biyolojik olarak çökelmiş algler ile ilgili ve bazen karada ya da gölde yosun / yüksek bitki bileşenleriyle karışık, ağırlıklı olarak petrol eğilimli bir kerojen belirlenir. 1, 5, 7, 8, 15, 19, 20 nolu örnekler *Tip III* kerojen alanında ve çoğunlukla karasal organik madde girdisi ve gaza meyilli kerojene işaret eder. Geri kalan diğer örnekler ise *Tip II-III* kerojen alanında yer almaktadır ve dünyadaki derin su kaynaklı kayaların çoğunda gözlemlenmiştir (Hunt 1996; Mukhopadhyay vd. 2003; Altunsoy vd. 2001) ve çoğunlukla hafif petrol, kondensat ve gaz oluşumu gerçekleşir (Şekil 4.13). HI-TOC diyagramında, örnekler organik madde tiplerinin zayıf derecede petrol, gaz, gaz ve/veya petrol kaynağına sahip oldukları görülmektedir (Şekil 4.14).



Şekil 4. 12. İncelenen örneklerin HI- $T_{max}$  diyagramındaki dağılımı (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır)



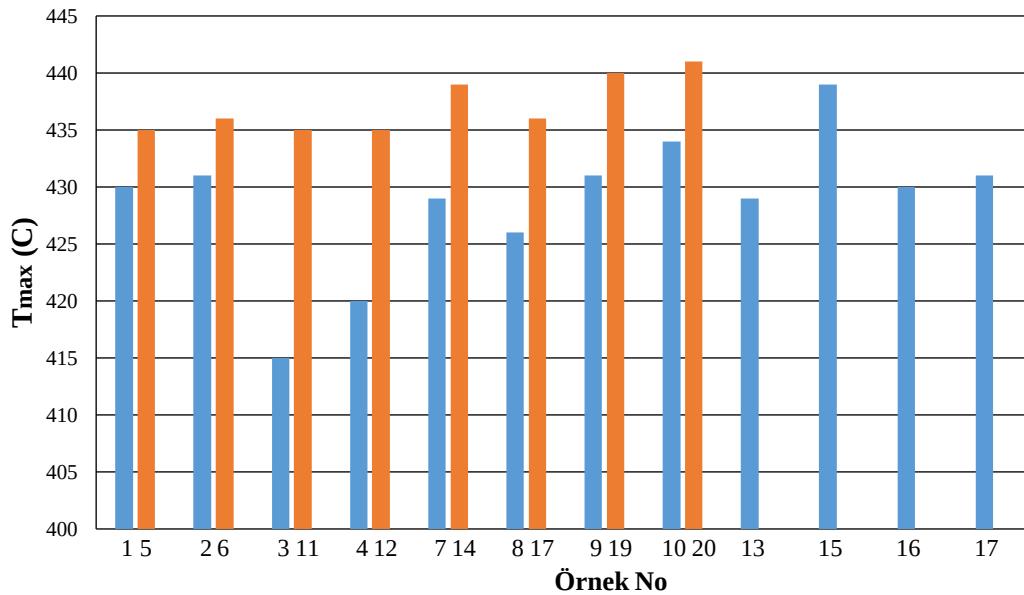
Şekil 4. 13. İncelenen örneklerin  $S_2$ -TOC diyagramı ve organik madde türleri (Peters ve Cassa 1994'ten değiştirilerek alınmıştır)



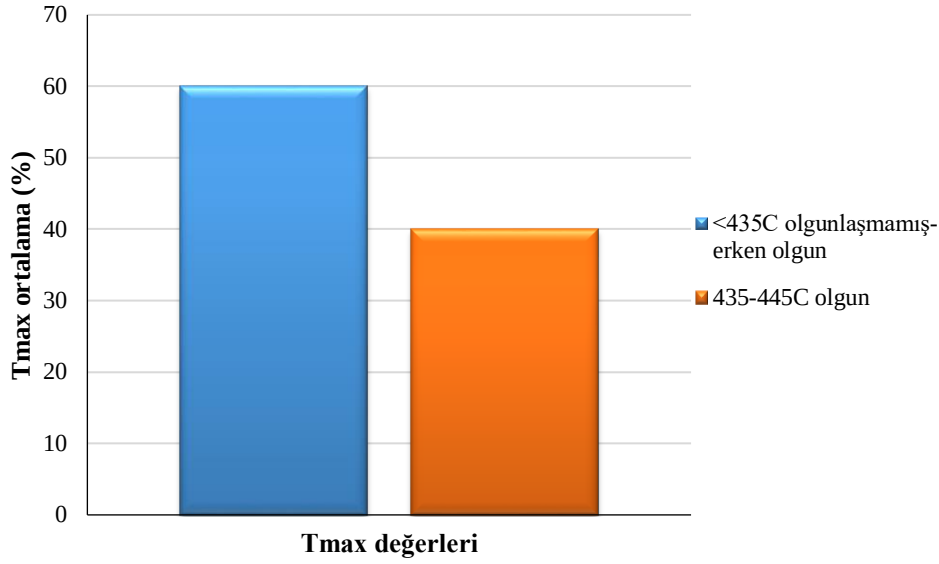
Şekil 4. 14. HI-TOC diyagramı (Jackson vd. 1985'ten değiştirilerek alınmıştır)

#### 4.4.1.3. Organik Maddenin Olgunluğu

Analizi yapılan örneklerin  $T_{max}$  değerleri 415-441°C arasında değişmektedir (Çizelge 4.1).  $T_{max}$  histogramı incelenen örneklerin % 60'ının olgunlaşmamış (< 435°C) olduğunu ve % 40'ının erken olgun 435 ila 445° C arasında olduğunu göstermektedir (Şekil 4.15).

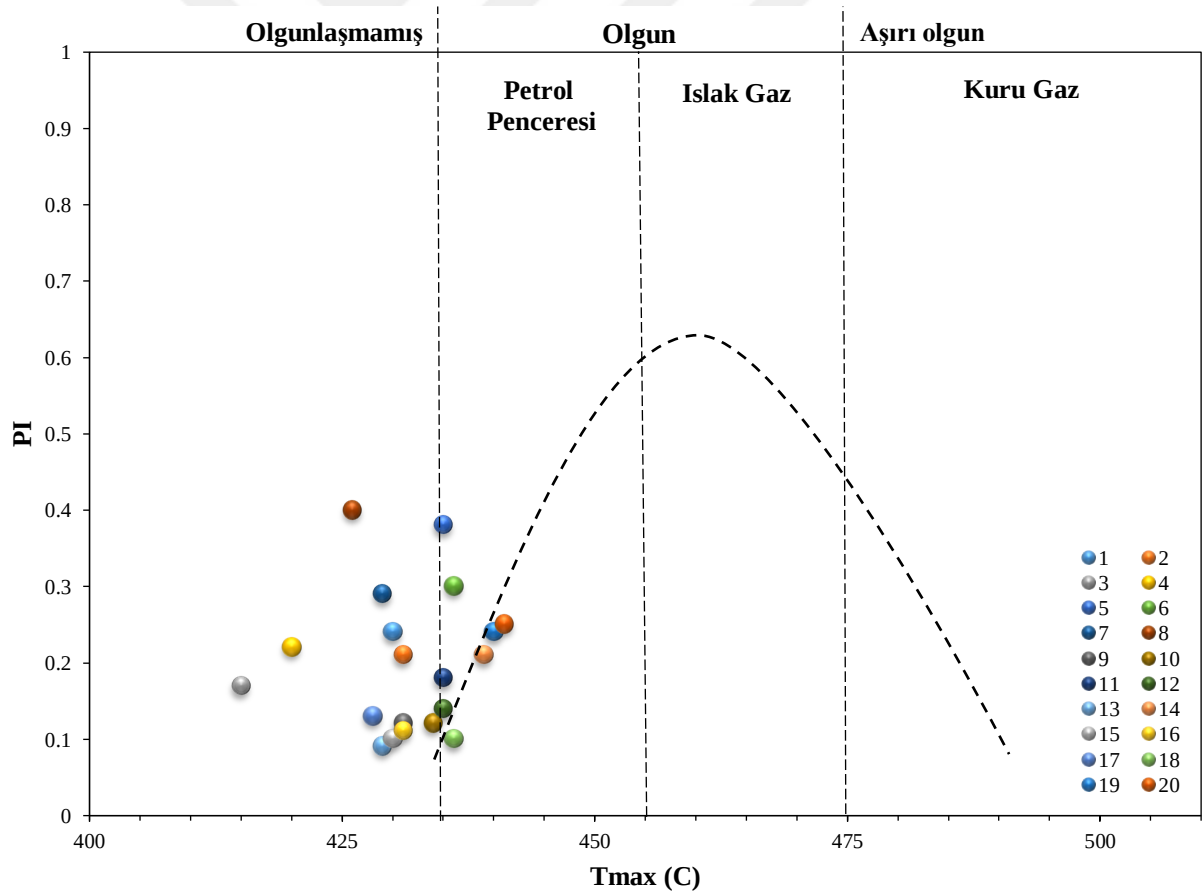


Şekil 4. 15.  $T_{max}$  (°C) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır)



Şekil 4.15'in devamı

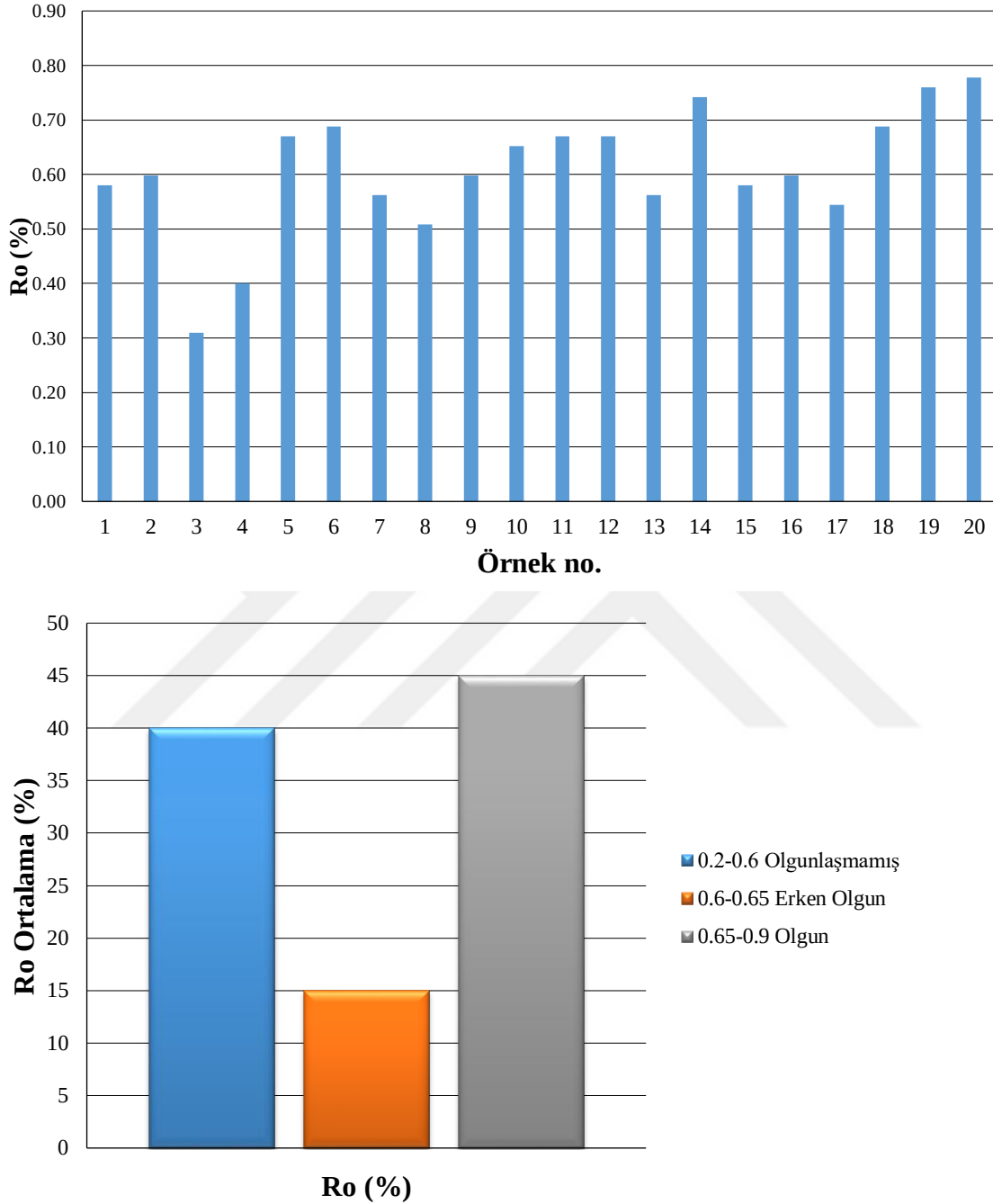
Üretim İndeksi (PI) 0.09 ve 0.38 arasında değişmektedir. PI ve  $T_{max}$  değerleri örneklerin termal olarak tam olgunlaşmamış olduğunu ve genel olarak ana hidrokarbon üretim aşamasının başlarında olduğunu gösterir (Şekil 4.16).



Şekil 4. 16. Üretim İndeksine (PI) ve  $T_{max}$ 'a bağlı olarak kerojen dönüşümü (Peters 1986'dan değiştirilerek alınmıştır)

#### 4.4.2. Vitrinit yansıması analizi

$R_o$  (%) histogramı, verilerin % 40'ının 0.2 ila 0.6, % 15'inin 0.6 ila 0.65 ve % 45'inin 0.65 ila 0.9 arasında değerlere sahip olduğunu ve bu örneklerin hidrokarbon üretimi için termal olarak sırasıyla olgunlaşmamış, erken olgun ve olgun olduğunu gösterir (Şekil 4.17).



Şekil 4. 17.  $R_o$  (%) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

#### 4.4.3. İnceleme Alanının Batı Bölümüne ait Birimlerin Biyomarker Jeokimyası

İnceleme sahasının Batı bölümünden aynı sondaj kuyusundan Jura-Triyas birimlerden 9 adet petrol örneği alınmıştır. İnceleme sahasından alınan örnekler üzerinde biyomarker analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)'den yararlanılarak elde edilen n-alkan (GC), isoprenoid (GC); trisiklik terpan (m/z 191), tetrasiklik terpan (m/z 191), pentasiklik terpan (m/z 191); steran (m/z 217), diasteran (m/z 217) fenantren (m/z 178), DBT (m/z 181), 1,2.3.9-MP (m/z 192) ve 1,3+2,4-MDBT (m/z 198)

dağılımlarına göre değerlendirilmiştir. Elde edilen verilerle inceleme alanının paleoortam özellikleri, hidrokarbon oluşum potansiyeli, organik madde tipi, organik maddenin olgunlaşma düzeyi ve biyodegradasyondan etkilenip etkilenmediği belirlenmiştir.

Petrol örneklerinden 9'una ait SPE sonucuna göre petrol fraksiyonun ağırlık değerleri elde edilmiştir (Çizelge 4.2). Bu çalışmada doymuş ve aromatik hidrokarbonlardan GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir.

**Çizelge 4.2.** SPE sonucuna göre petrol fraksiyon ağırlıkları

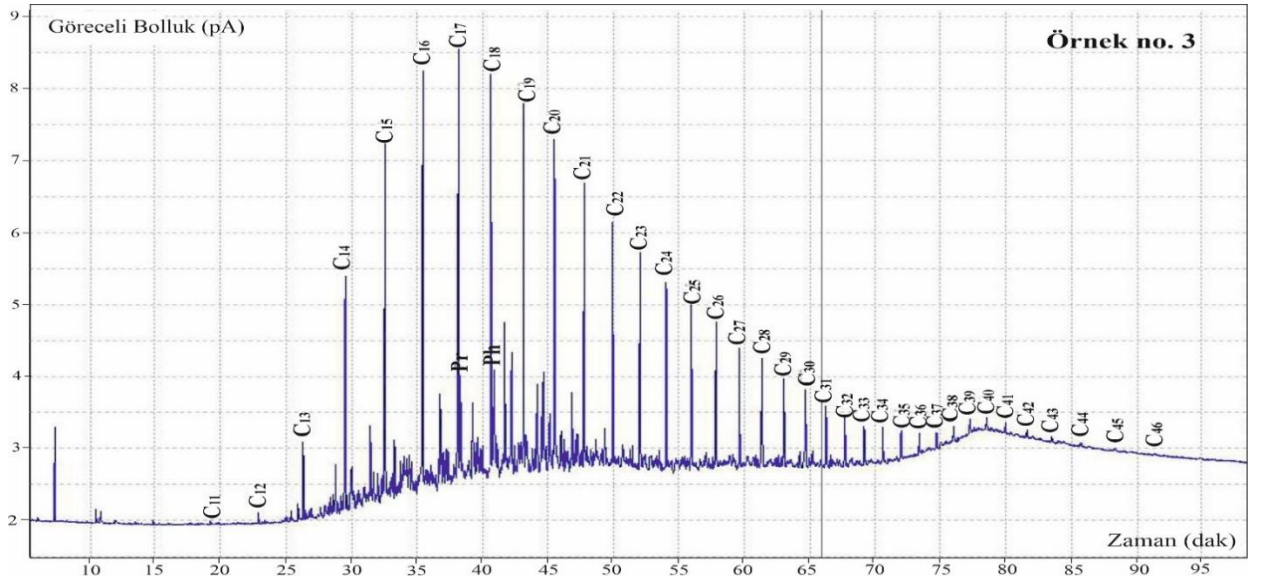
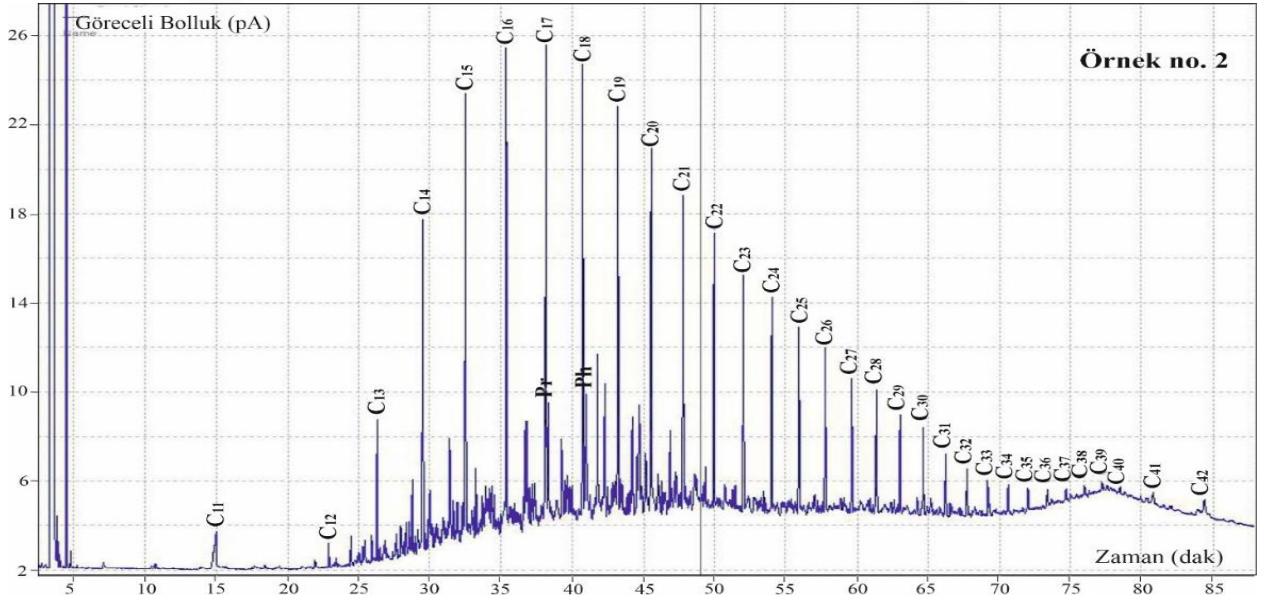
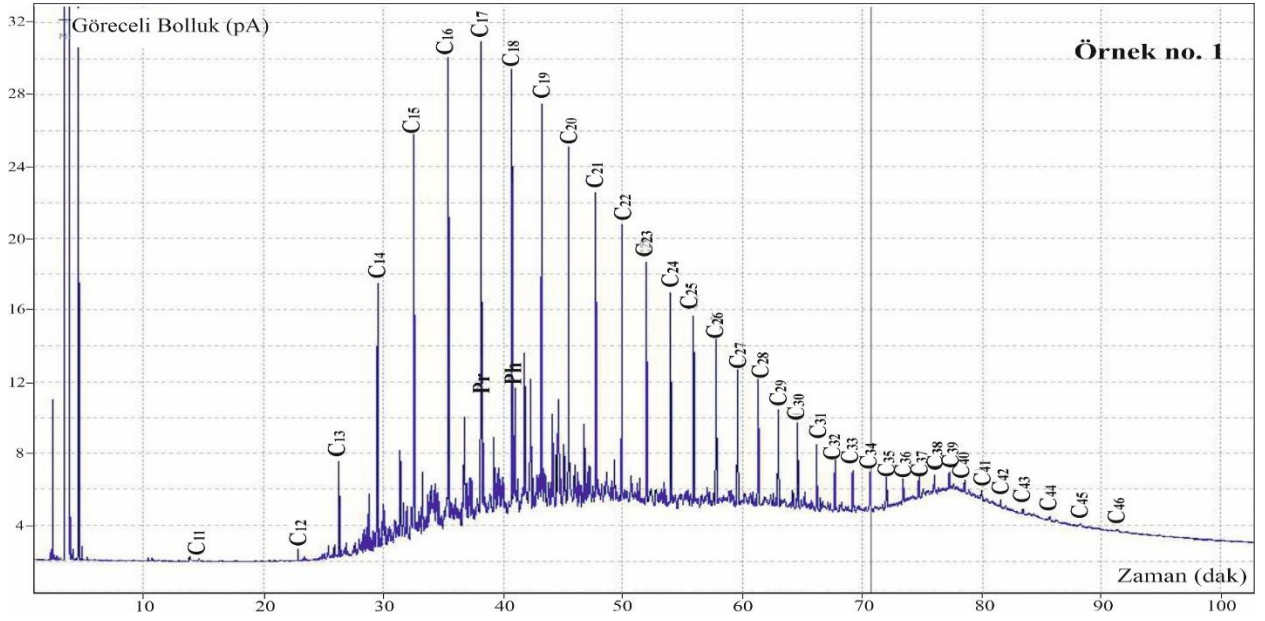
| Örnek No. | Doymuş HC ağırlığı,<br>(gr) | Aromatik HC ağırlığı,<br>(gr) | Doymuş/Aromatik<br>oranı |
|-----------|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 1         | 0.0439                      | 0.0276                        | 1.590580                 |
| 2         | 0.0379                      | 0.0259                        | 1.463320                 |
| 3         | 0.0254                      | 0.0146                        | 1.739726                 |
| 4         | 0.0389                      | 0.0209                        | 1.861244                 |
| 5         | 0.0086                      | 0.1386                        | 0.062049                 |
| 6         | 0.0053                      | 0.0164                        | 0.323171                 |
| 7         | 0.0275                      | 0.0203                        | 1.354680                 |
| 8         | 0.0707                      | 0.1844                        | 0.383406                 |
| 9         | 0.0065                      | 0.0240                        | 0.270833                 |

#### 4.4.3.1 Gaz Kromatografi Analizi

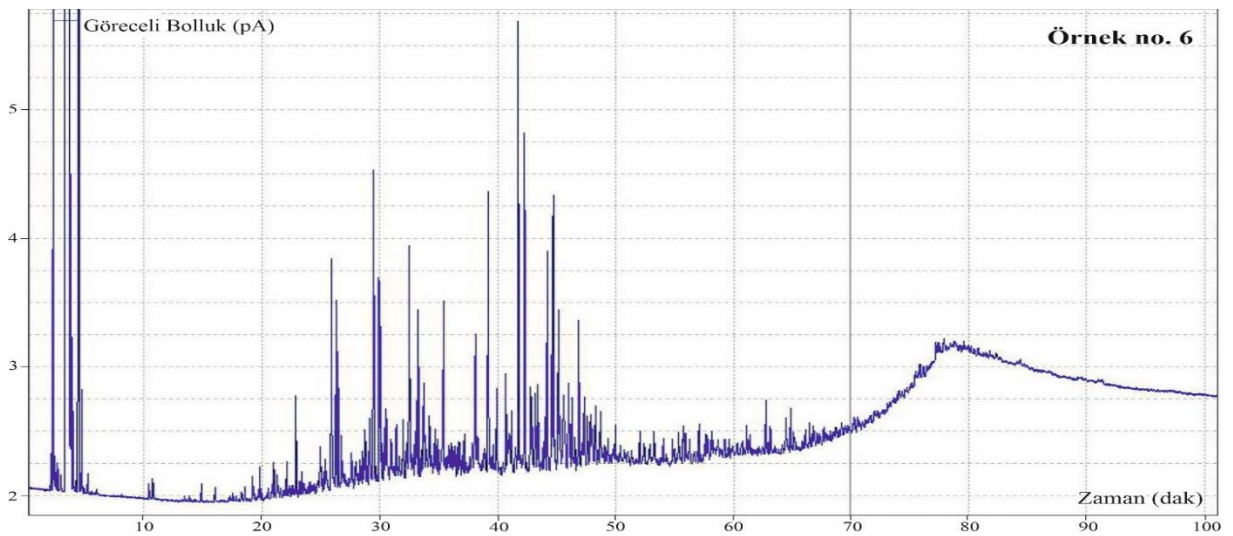
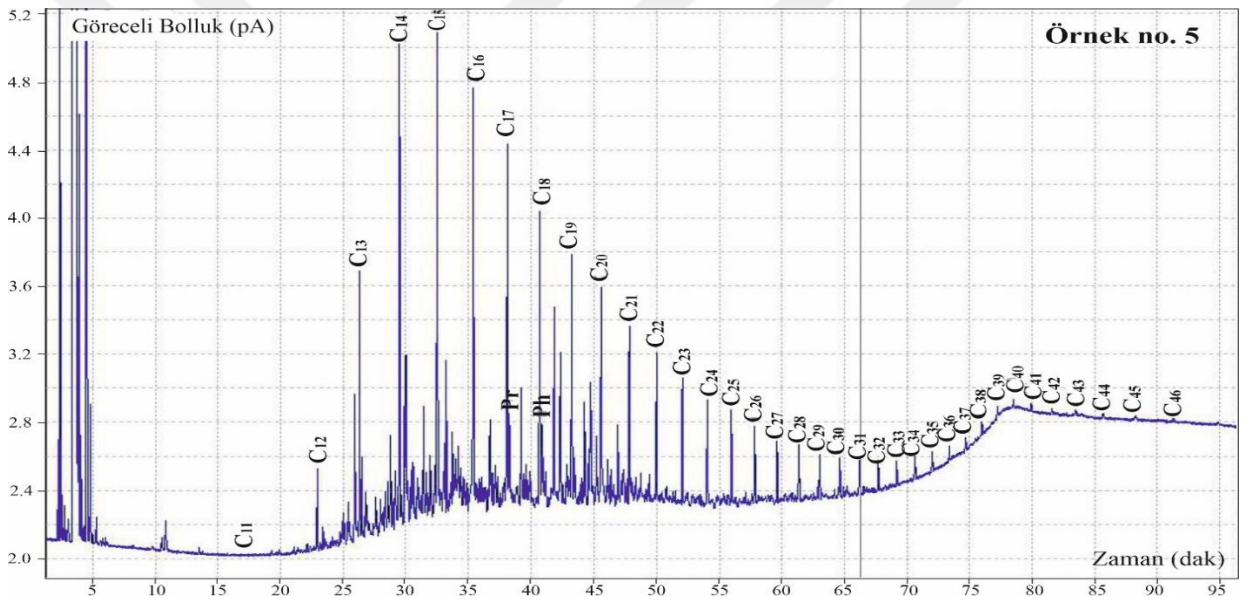
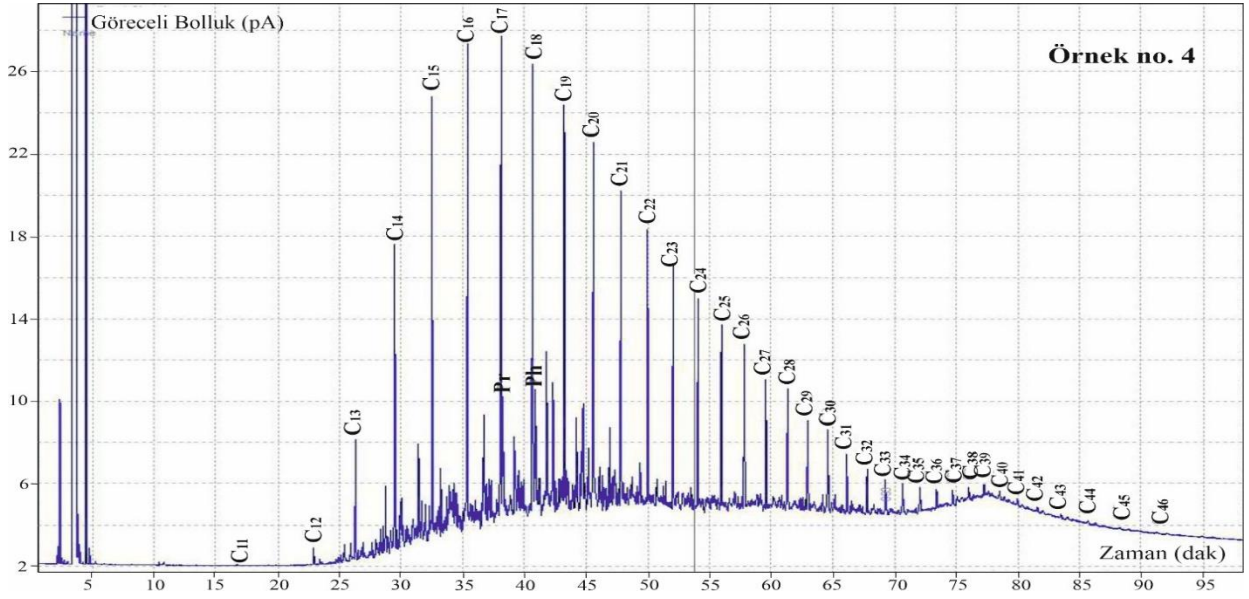
Gaz kromatografi parametrelerinin detaylı hesaplamaları Çizelge 4.3'de gösterilmektedir. Pristan (Pr) / Fitane (Ph), Pr/ nC<sub>17</sub>, Ph/ nC<sub>18</sub>, karbon tercih indeksi (CPI) ve tek / çift oranı petrol GC'sine göre hesaplanmıştır.

Alkan sınıfına ait hidrokarbon biyomarkerleri incelenen petrolde n-alkanlar ve izoprenoidler ile temsil edilir. Kuyulardan gelen petrol numuneleri için kromatogramlarda n-alkanların çift ve tek karbon atomları arasında doğal dağılımı eşit değildir (Şekil 4.18). Analiz edilen petrol numunelerinin n-alkan dağılımına bakıldığında kısa zincirli n-alkanların (nC<sub>11</sub> - nC<sub>20</sub>) hakim olduğu ve düşük- yüksek moleküler ağırlıklı n-alkan konsantrasyonunun bimodal bir dağılımı ile karakterizedir. Kısa zincirli n-alkanlar alg ve mikroorganizmada bulunur. N-alkanların dağılımının bu karakteri genellikle analiz edilen petrol örneklerinde 6 ve 9 nolu örnekler dışında biyodegradasyonun gözlenmediğini (Larter vd. 2005; Peters vd. 2005) ve organik maddenin denizel oluşumunu göstermektedir.



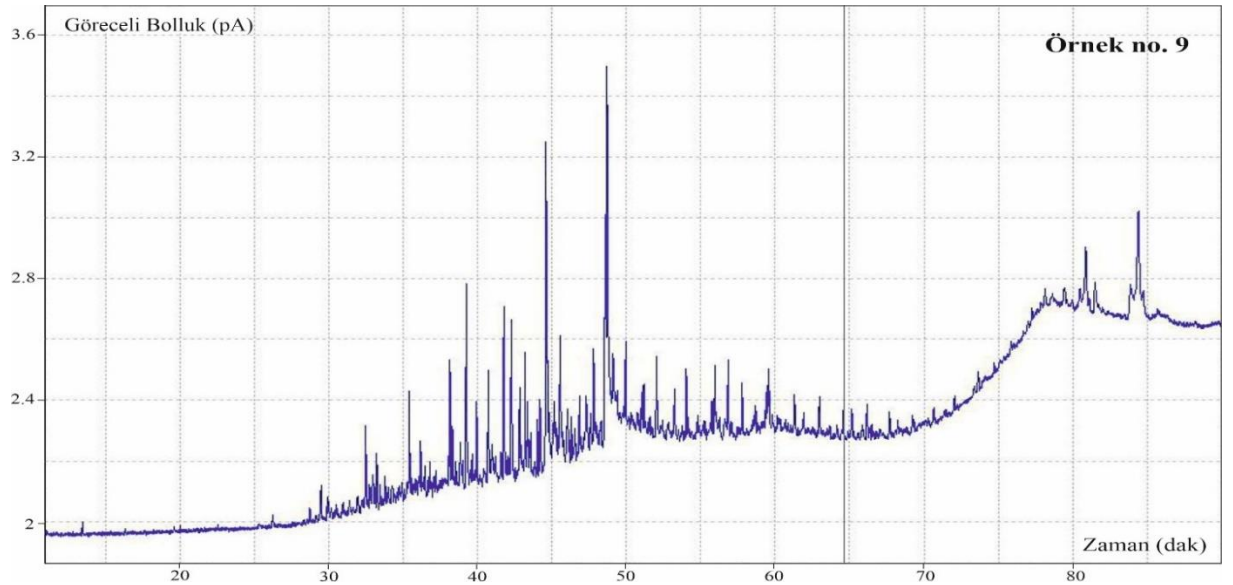
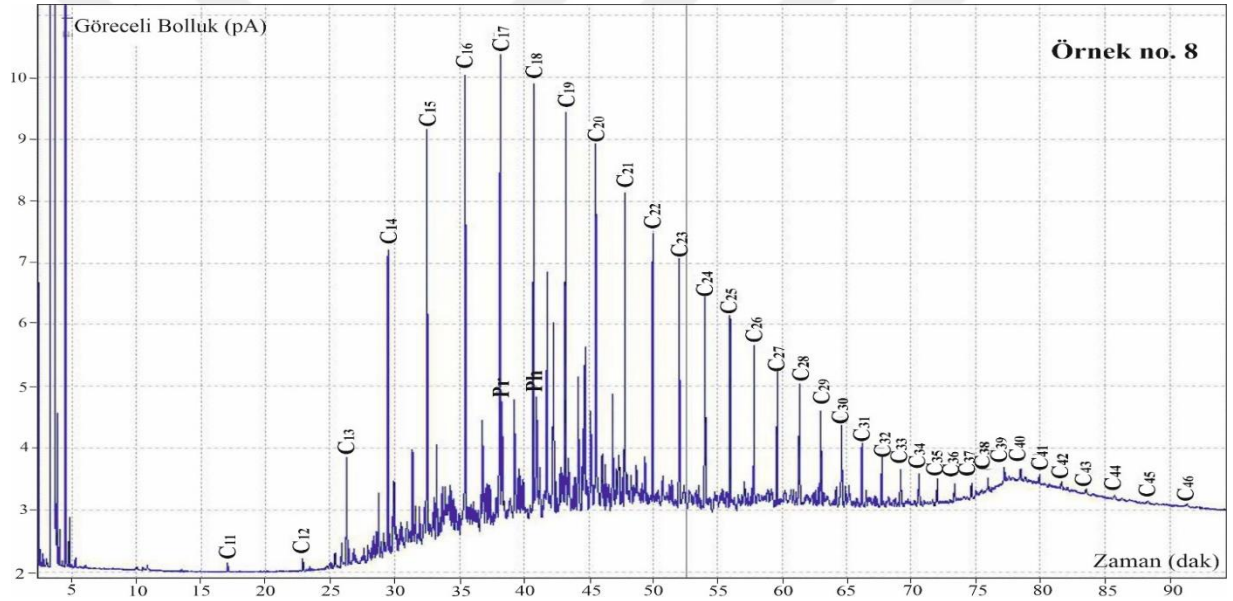
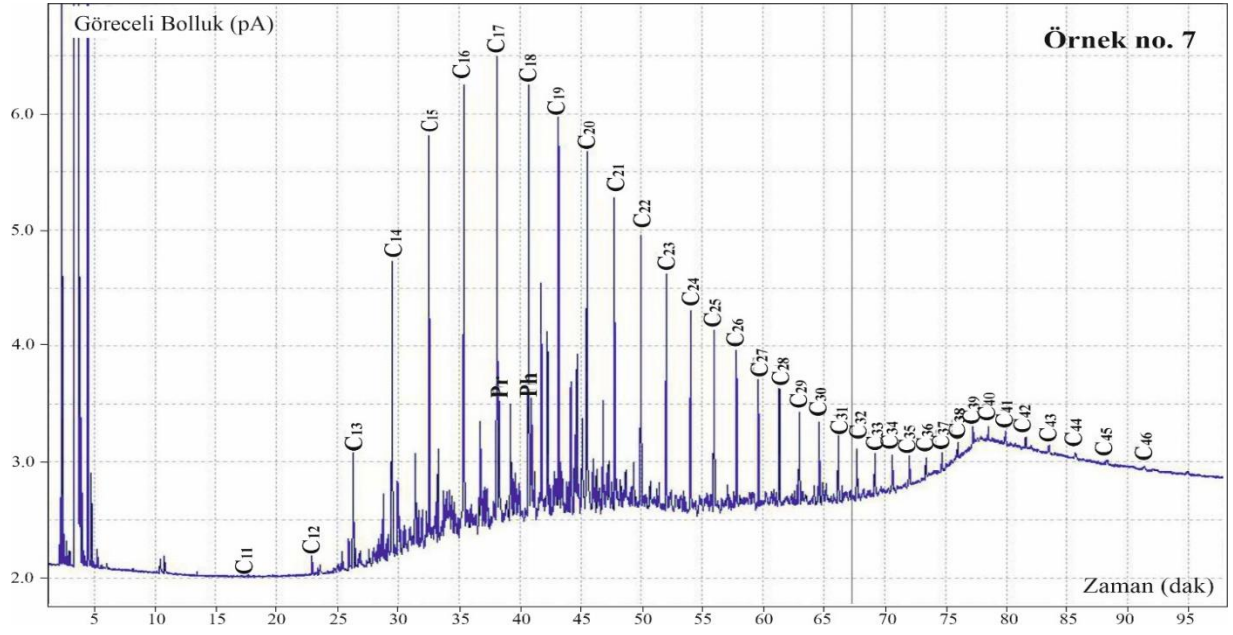


**Şekil 4.18.** Petrol örneklerine ait gaz kromatografi analiz sonuçları



Şekil 4.18'in devamı





Şekil 4.18'in devamı

**Çizelge 4.3.** Gaz kromatografi sonuçları

| Parametreler                                             | Örnek No |      |      |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|
|                                                          | 1        | 2    | 3    | 4    | 5    | 7    | 8    |
| Pr/Ph                                                    | 0.55     | 0.93 | 0.97 | 0.95 | 1.16 | 0.97 | 0.94 |
| (C <sub>17+18+19</sub> )/<br>(C <sub>27+28+29</sub> )    | 3.67     | 3.75 | 3.80 | 4.06 | 5.67 | 3.86 | 3.72 |
| (C <sub>21+22+...31</sub> )/<br>(C <sub>15+...20</sub> ) | 0.75     | 0.74 | 0.74 | 0.71 | 0.47 | 0.75 | 0.75 |
| CPI <sup>1</sup>                                         | 0.98     | 1.02 | 0.97 | 0.96 | 0.98 | 0.99 | 1.04 |
| OEP <sup>2</sup>                                         | 0.99     | 0.97 | 0.94 | 0.99 | 1.01 | 1    | 1.03 |
| TAR <sup>3</sup>                                         | 0.34     | 0.31 | 0.34 | 0.31 | 0.25 | 0.36 | 0.32 |
| Pristan/C <sub>17</sub>                                  | 0.14     | 0.24 | 0.22 | 0.24 | 0.25 | 0.23 | 0.22 |
| Fitan/C <sub>18</sub>                                    | 0.27     | 0.27 | 0.24 | 0.26 | 0.26 | 0.25 | 0.25 |
| K <sub>i</sub> <sup>4</sup>                              | 0.23     | 0.27 | 0.26 | 0.28 | 0.27 | 0.35 | 0.34 |

Normal yapıdaki alkanlar izoprenoidlerden daha fazladır. Pristan (Pr) (2,6,10,14-tetrametil pentadekan) ve Fitan (Ph) (2,6,10,14-tetrametil heksadekan) en yaygın izoprenoid bileşikleridir. Pr/Ph oranı sedimantasyon koşullarının bir göstergesi olarak kullanılır ve en sık kullanılan parametrelerden biridir. İnceleme sahasına ait örneklerinin Pr/Ph oranları 0.55 ve 1.16 arasında değişmektedir (Çizelge 4.3). Eğer pristan ve fitanın aynı veya benzer kaynaklardan türetildiği varsayılırsa, Pr/Ph oranı kaynak çökellerin redoks potansiyelinin göstergesidir. Pr/Ph<1 denizel anoksik koşulları, 1-3 arasındaki Pr/Ph oranı ise gölsel oksik-suboksik koşulları göstermektedir. Baskın olarak karasal bitkilerden oluşan organik madde yüksek Pr/Ph (>3) oranı gösterirken aynı zamanda oksik koşulları da yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan 1993). Petrol örneklerinin çoğunluğunun Pr/Ph<1 olması çökeltme ortamının denizel/indirgen bir ortam olduğunu işaret eder. İncelenen örneklerin Pr/Ph değerlerine göre petrolün karbonatlı kaynak kayadan türediği görülmektedir.

Bazı n-alkanların oranları sediman veya kaya ekstraktlarında karasal ve denizel hidrokarbondaki değişiklikleri tanımlamak için kullanılabilir. Örneğin, çeşitli kayalardaki karasal/sucul oranlarının (TAR) daha yüksek olması sucul kaynaklara göre havzaya daha fazla karasal girdi olduğunu göstermektedir (Bourbonniere ve Meyers 1996). İncelenen örneklerde TAR oranı 0.25-0.36 arasında değişmekte olup denizel girdinin olduğuna işaret etmektedir.

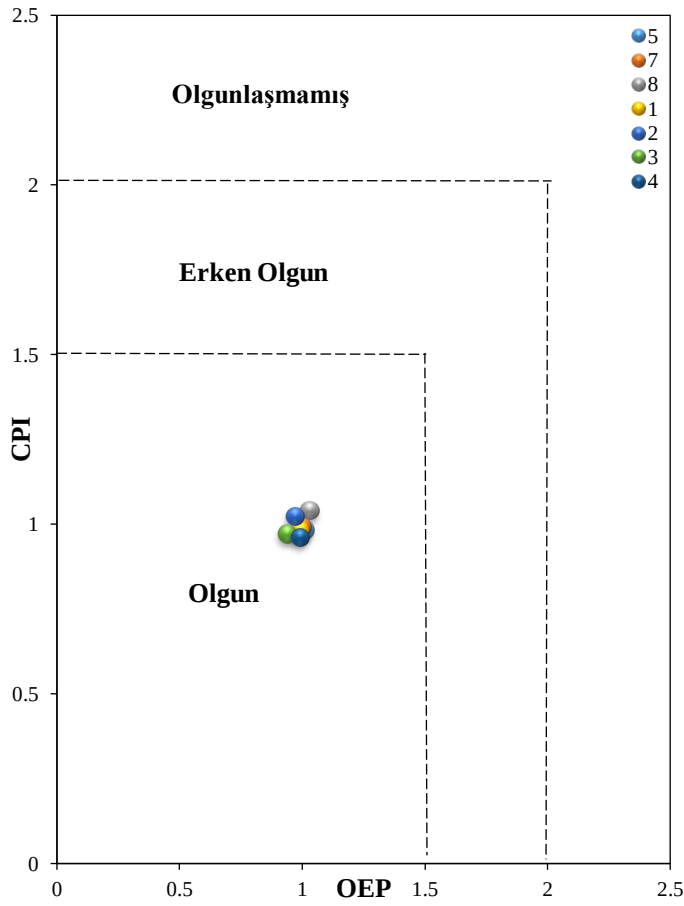
Tek ve çift karbon n-alkanların nispi içeriği petrol termal olgunluğunun tahminini elde etmek için kullanılabilir. OEP oranı Scalan ve Smith (1970)'e ve organik maddenin olgunluğu CPI Bray ve Evans (1961)'e göre hesaplanmıştır. Elde edilen petrol için tek ve çift alkanların oranı 1'e (CPI = 0.96-1.04, OEP = 0.94-1.03) yakındır; bu petrolün termal olarak olgun olduğunu ve petrol üretiminin zirvesine karşılık geldiğini gösterir. OEP-CPI diyagramı da (Adedosu 2009) petrolerin olgun aralığını işaret eder (Şekil 4.19). Ayrıca, CPI değeri 1'den küçük veya 1 civarında olup karbonatlı kaynak kayayı gösterir.

<sup>1</sup> CPI =  $\frac{1}{2}[(C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/(C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})]$

<sup>2</sup> OEP =  $(C_{21}+6C_{23}+C_{25})/(4C_{22}+4C_{24})$

<sup>3</sup> TAR =  $(nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19})$

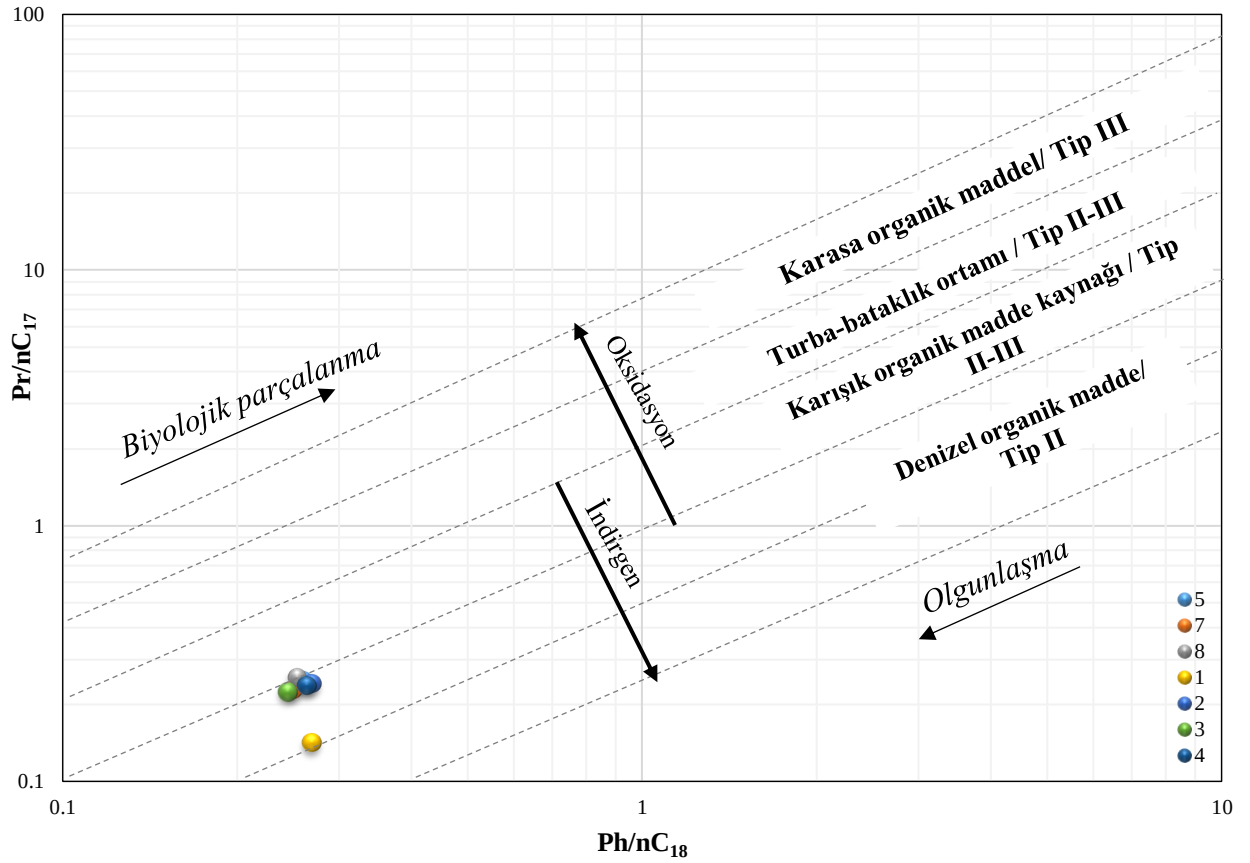
<sup>4</sup> K<sub>i</sub> =  $(Pr + Ph)/(nC_{17} + nC_{18})$



**Şekil 4. 19.** OEP-CPI diyagramına göre olgunlaşma düzeyi (Adedosu 2009'dan değiştirilerek alınmıştır)

İncelenen örneklerde  $(nC_{17+18+19})/(nC_{27+28+29})$  oranı 3.669 ve 5.673 arasında değişmekte olup havzada denizel girdilerin daha fazla olduğunu ve  $(nC_{21+22+...31})/(nC_{15+...20})$  oranının bütün örneklerde 1'den az olması kısa zincirli n-alkanların baskın olduğunu ve bu çökelme ortamının denizel olduğunu kanıtlamaktadır.

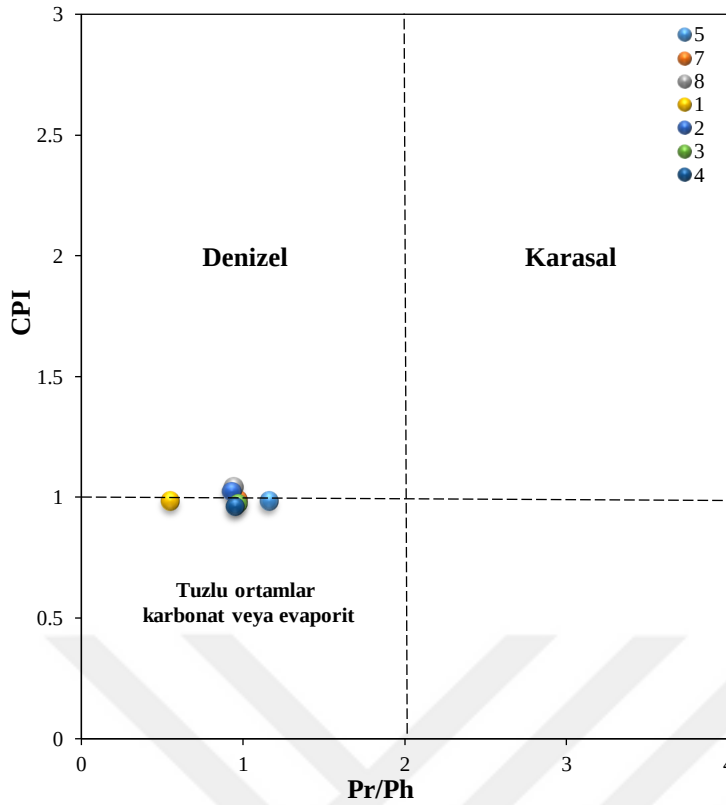
Peters ve Moldowan (1993)'a göre  $Pr/nC_{17} < 0.5$  ise denizel,  $Pr/nC_{17} > 0.6$  ise karasal kaynak kayadır. İnceleme alanından alınan petrol örneklerinde  $Pr/nC_{17}$  oranları (Çizelge 2) denizel organik maddeyi göstermektedir. Yüksek  $Ph/nC_{18}$  oranları karasal organik madde girdisini göstermektedir (Hunt 1996).  $Pr/nC_{17}$  ve  $Ph/nC_{18}$  değerlerinin Cannon-Cossou diyagramına göre (Şekil 4.20) örneklerin denizel organik maddeden kaynaklandığını, indirgen ortam ve organik maddenin Tip II olduğu belirlenmiştir.



**Şekil 4. 20.**  $Pr/nC_{17}$ - $Ph/nC_{18}$  diyagramında incelenen örneklerin çökeltme ortamı özellikleri ve organik madde tipleri (Hunt 1996'dan değiştirilerek alınmıştır)

n-alkanlara göre izoprenoidlerde sıcaklığın artmasıyla bağlar daha kolay kopar. İzoprenoidlerin ve yanındaki n-alkanların oranı olan  $K_i = (Pr + Ph) / (nC_{17} + nC_{18})$  izoprenoid oranı petrol oluşurken maksimum sıcaklığı tahmin eder. Örnekteki petroler için izoprenoid oranı 0.23-0.35 arasındadır, bu da petrol oluşumunun yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini gösterir (Çizelge 4.3).

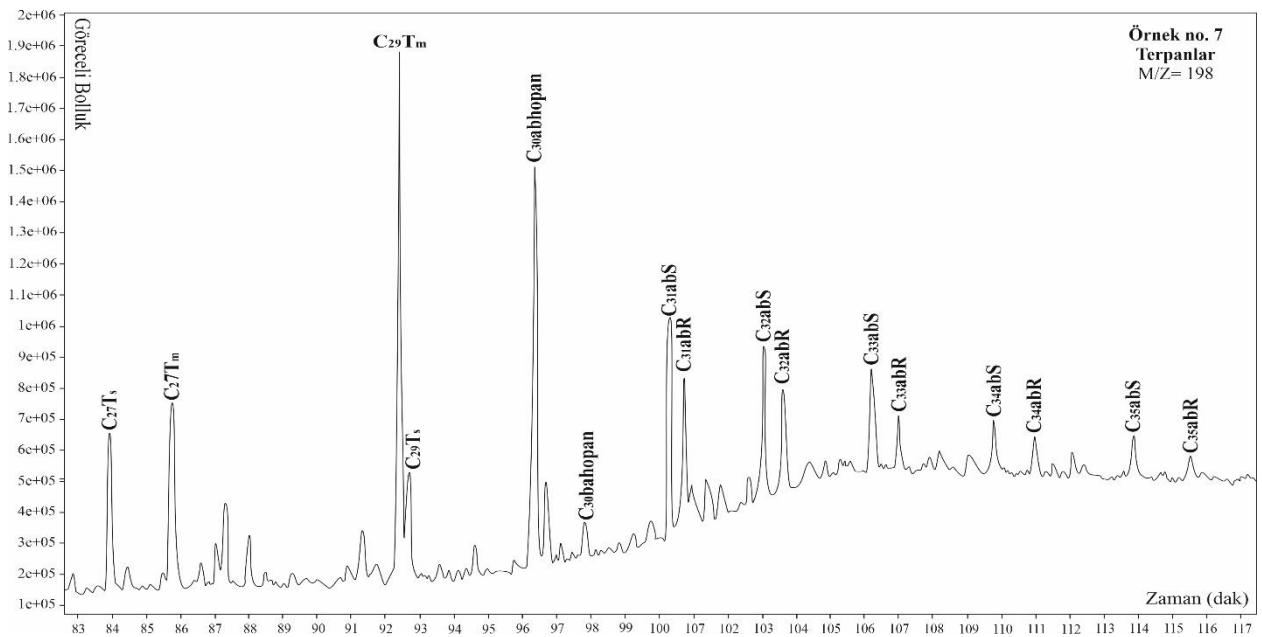
Kaynağa bağlı normal alkan ve izoprenoid oranları kaynak kayanın, anoksik sülfür olmayan koşullara karşı suboksik ortamda korunan bazı denizel girdilere sahip karışık bir organik madde içerdiğini gösterir (Hakimi vd. 2014). Normal alkan ve izoprenoid verileri, algal denizel organik maddenin 2 ve 8 nolu örneklerde baskın olduğunu ve oldukça indirgen, diğer örneklerde ise hipersalin denizel bir çökeltme ortamı koşullarında biriktiğini doğrulamaktadır (Şekil 4.21) (Peters vd. 2005; Hakimi ve Abdullah 2013).



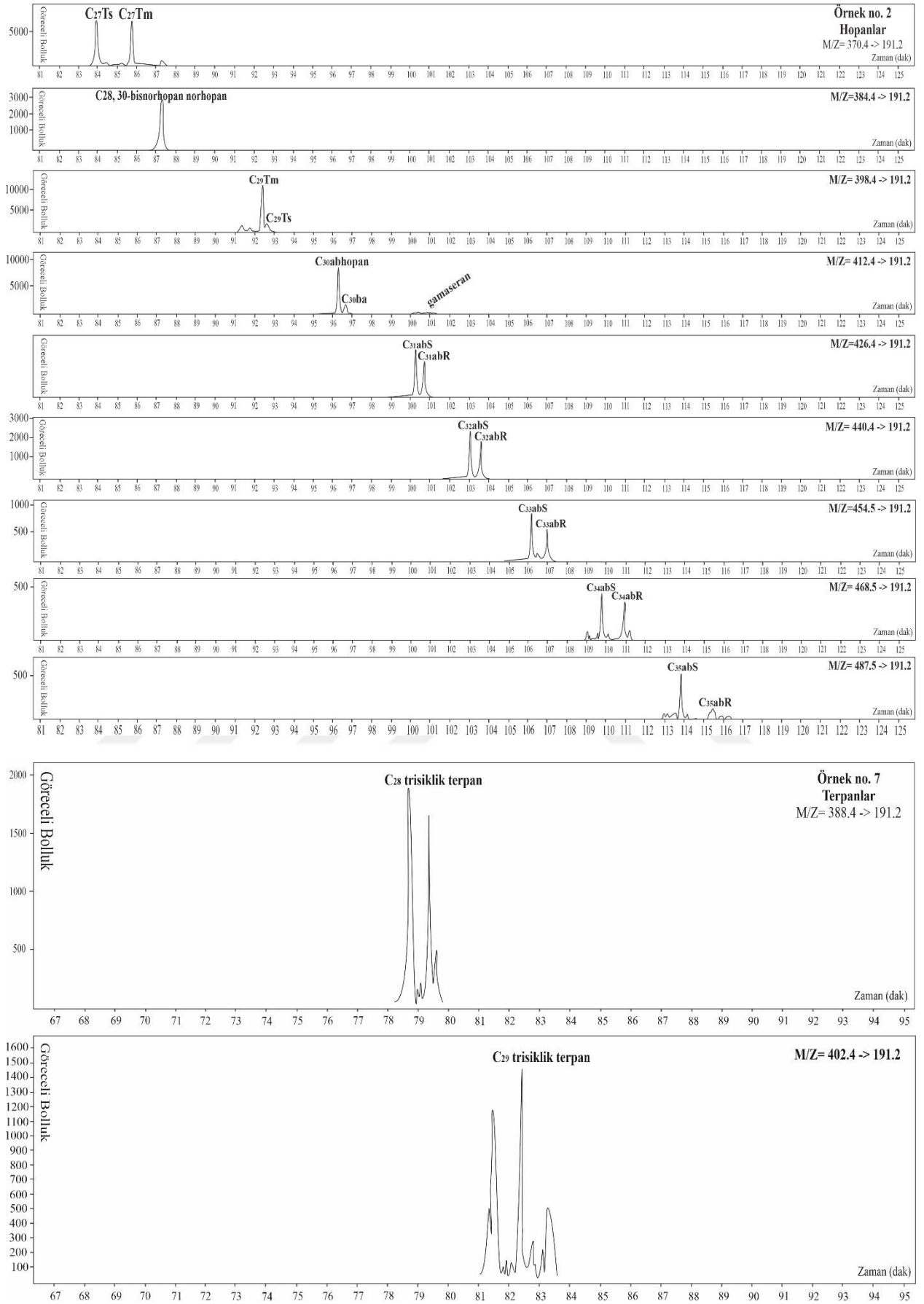
**Şekil 4.21.** Kaynağa bağlı normal alkan ve izoprenoid oranları (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

#### 4.4.3.2 Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrik Analizler

Ham petrolerin dallanmış/siklik fraksiyonları gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) ile analiz edilmiş ve terpan/steran dağılımları, iyonları sırasıyla  $m/z$  191 ve  $m/z$  217'de belirlenmiştir. İncelenen numunelerin  $m/z$  191 ve  $m/z$  217 kromatogramları Şekil 4.22, 4.23'te gösterilmiş ve Çizelge 4.4'te bu dağılımlara göre hesaplanmış olan biyomarker parametreleri verilmiştir.

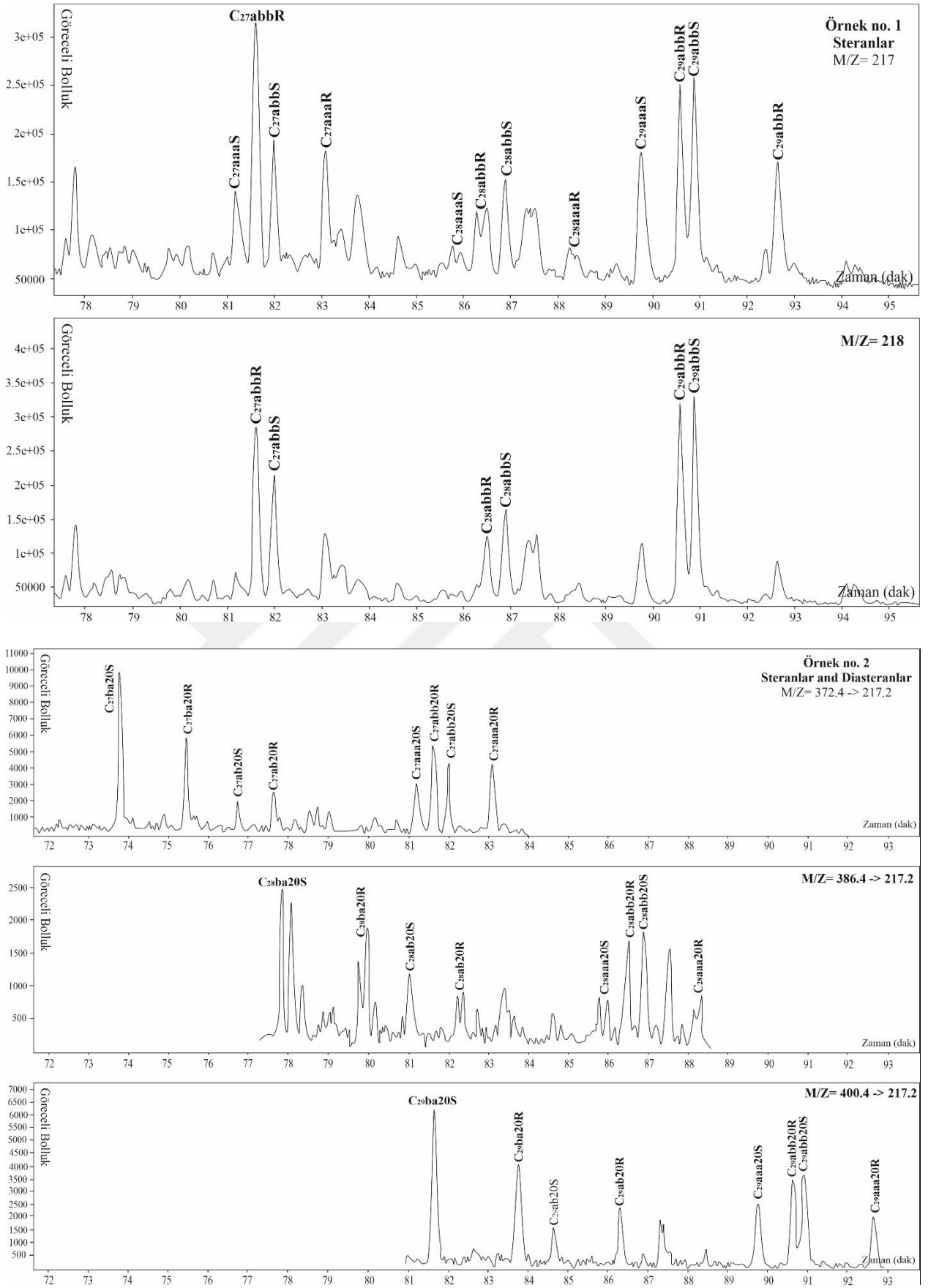


**Şekil 4.22.** Terpanların çoklu reaksiyon izlemede (MRM) kromato-kütle fragmentogramları



Şekil 4.22'nin devamı





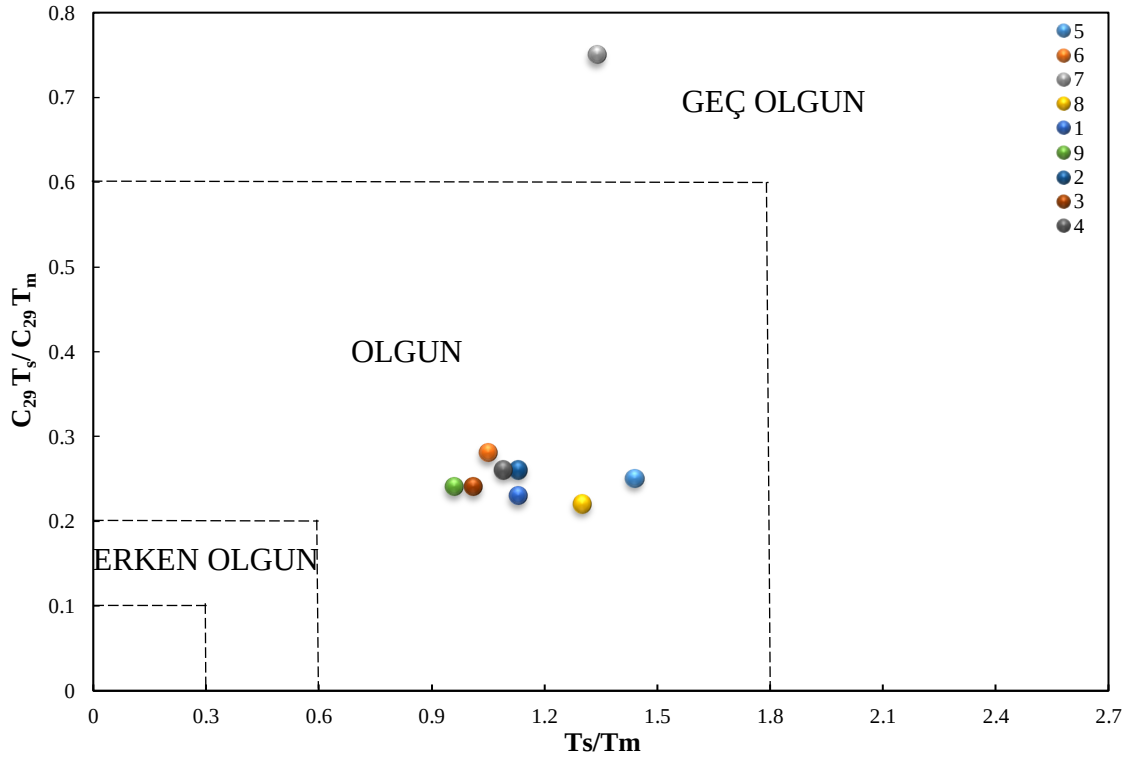
Şekil 4. 23. SIM rejiminde steran ve diasteranların kromato-kütle fragmentogramları

**Çizelge 4.4.** Gaz kromatografi-kütle spektrometri sonuçları

| Parametreler                                                      | Örnek No |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------------------------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                                                   | 1        | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| C <sub>26</sub> /C <sub>25</sub> TT                               | 0.70     | 0.65 | 0.64 | 0.68 | 0.69 | 0.64 | 0.70 | 0.72 | 0.62 |
| C <sub>31</sub> R/C <sub>30</sub> H                               | 0.28     | 0.31 | 0.31 | 0.29 | 0.22 | 0.35 | 0.29 | 0.26 | 0.40 |
| C <sub>29</sub> /C <sub>30</sub> H                                | 1.78     | 1.85 | 0.95 | 0.93 | 2.19 | -    | 2.55 | 2.23 | -    |
| C <sub>35</sub> /C <sub>31+32+33+34+35</sub><br>homohopan indeksi | 0.05     | 0.06 | 0.05 | 0.06 | 0.07 | 0.06 | 0.06 | 0.07 | 0.04 |
| Gamaseran indeks                                                  | 0.20     | 0.14 | 0.14 | 0.18 | 0.24 | 0.10 | 0.22 | 0.24 | 0.15 |
| T <sub>s</sub> /T <sub>m</sub>                                    | 1.13     | 1.13 | 1.01 | 1.09 | 1.44 | 1.05 | 1.34 | 1.30 | 0.96 |
| T <sub>s</sub> /(T <sub>s</sub> +T <sub>m</sub> )                 | 0.53     | 0.53 | 0.50 | 0.52 | 0.59 | 0.51 | 0.57 | 0.57 | 0.49 |
| C <sub>29</sub> T <sub>s</sub> / C <sub>29</sub> T <sub>m</sub>   | 0.23     | 0.26 | 0.24 | 0.26 | 0.25 | 0.28 | 0.75 | 0.22 | 0.24 |
| C <sub>23</sub> TT/C <sub>30</sub> H                              | 4.26     | 4.65 | 4.45 | 4.79 | 8.42 | 3.90 | 7.38 | 6.84 | 2.21 |
| C <sub>31</sub> /C <sub>30</sub> H                                | 0.63     | 0.67 | 0.72 | 0.68 | 0.53 | 0.85 | 0.64 | 0.56 | 0.89 |
| C <sub>29</sub> 20S/20S+20R                                       | 0.57     | 0.55 | 0.56 | 0.53 | 0.58 | 0.56 | 0.54 | 0.55 | 0.55 |
| C <sub>29</sub> ββ / (αα + ββ)                                    | 0.59     | 0.60 | 0.58 | 0.58 | 0.59 | 0.58 | 0.59 | 0.59 | 0.57 |
| Diasteran/<br>Steran oranı                                        | 1,19     | 1,19 | 1,17 | 1,17 | 1,32 | 1,12 | 1,29 | 1,20 | 1,02 |
| C <sub>29</sub> steran/C <sub>30</sub> terpan                     | 1,78     | 1,85 | 1,82 | 1,91 | 2,19 | 1,02 | 2,55 | 2,23 | 1,28 |
| C <sub>28</sub> /C <sub>29</sub> steran                           | 0,56     | 0,45 | 0,47 | 0,54 | 0,57 | 0,64 | 0,50 | 0,60 | 0,49 |
| Norkolestan oranı                                                 | 0,27     | 0,24 | 0,31 | 0,29 | 0,27 | 0,28 | 0,26 | 0,26 | 0,27 |
| Nordiakolestan oranı                                              | 0,23     | 0,15 | 0,32 | 0,36 | 0,27 | 0,23 | 0,29 | 0,33 | 0,25 |

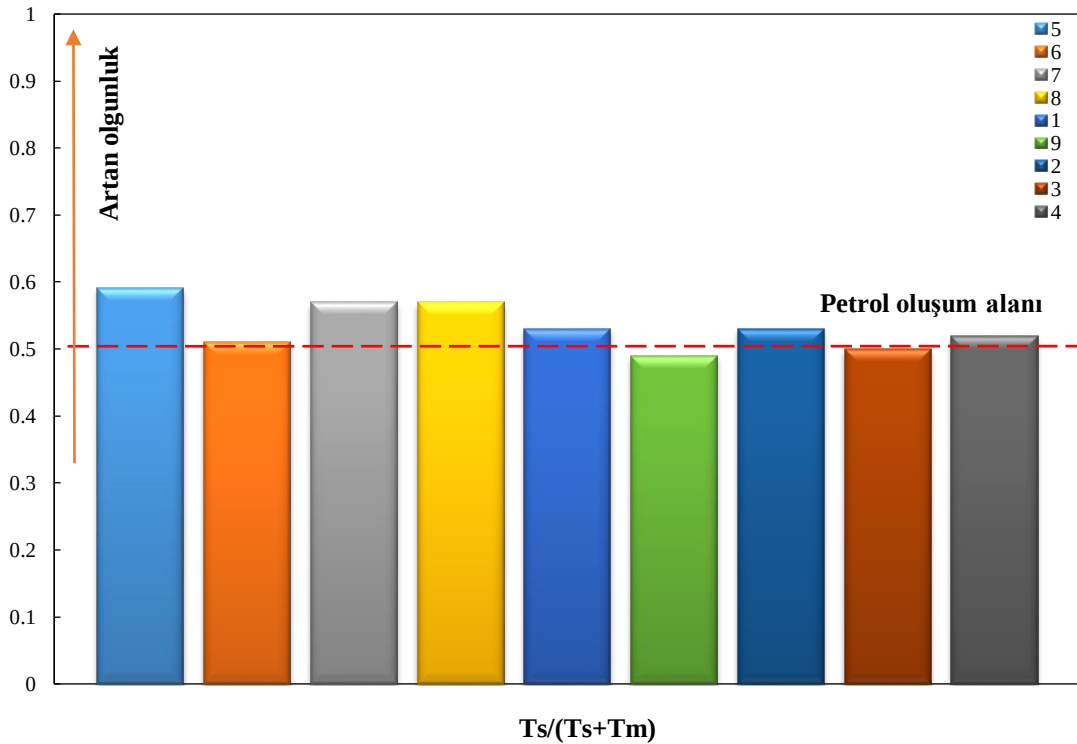
İncelenen örneklerde trisiklik terpanlar (TT) hopanlara göre baskın olması nedeniyle denizel kökeni işaret etmektedir. C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> TT oranı görsel ve denizel petroleri ayırt etmek için kullanılan yöntemdir. C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> TT oranları > 1 olması görsel petrolerin göstergesidir. İncelenen örneklerde C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> TT oranı 0.621 ve 0.724 arasında değişmekte olup denizel birikimi göstermektedir. Denizel sedimantasyon kayalarından elde edilen petrol düşük C<sub>26</sub>/C<sub>25</sub> TT ve C<sub>31</sub> 22R / C<sub>30</sub> H içerir (Peters vd. 2005). Tüm örneklerde C<sub>31</sub> 22R / C<sub>30</sub> H değerleri 0.22-0.40 arasında değişmekte ve denizel girdiyi göstermektedir.

T<sub>s</sub> (C<sub>27</sub> trisnorneohopan) termal olgunlaşmaya T<sub>m</sub>'den (C<sub>27</sub> trisnorhopan) daha dayanıklıdır (Seifert ve Moldowan 1978). T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub> oranı değerlendirmelerde olgunluk göstergesi olarak en güvenilir parametrelerdendir. 9 nolu petrol örneğinde T<sub>s</sub> değeri T<sub>m</sub>'den daha azdır, diğer örneklerde ise termal olarak daha stabil olan T<sub>s</sub> değeri T<sub>m</sub>'den daha fazladır. Şekil 4.24'e göre 7 nolu örnek geç olgun, kalan örnekler ise olgun seviyesinde olduğu gösterilmektedir.



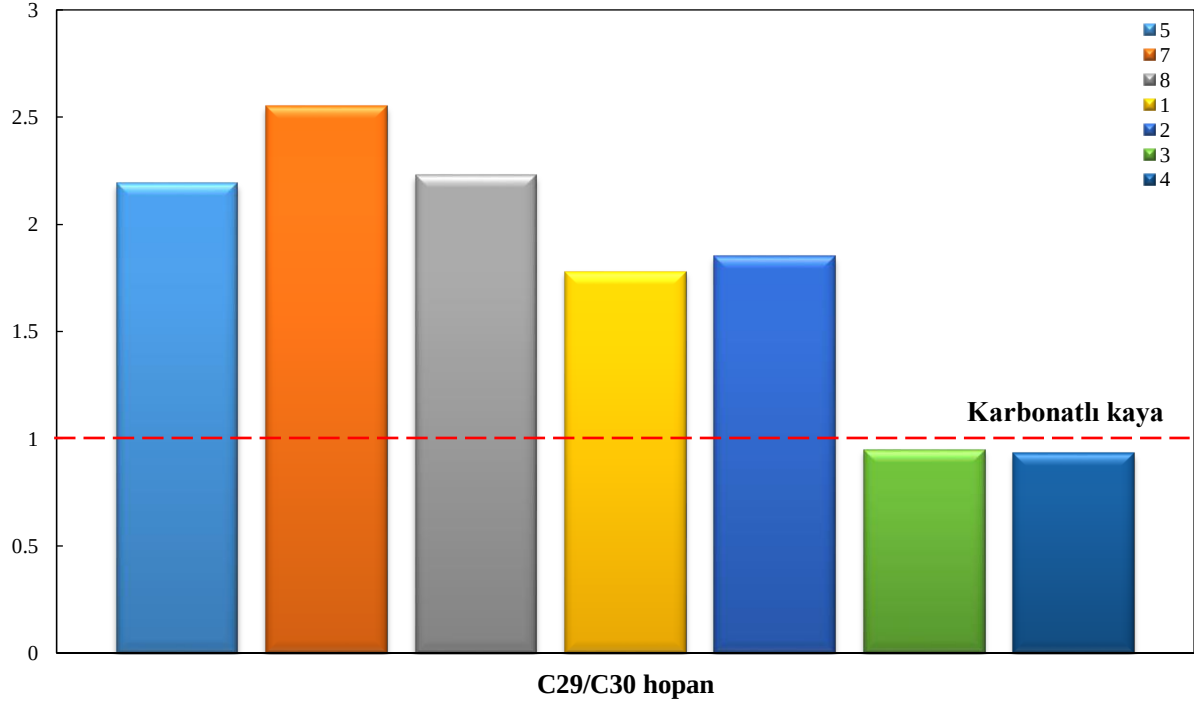
**Şekil 4. 24.** Örneklerin olgunlaşma derecesini gösteren  $C_{29} T_s / C_{29} T_m - T_s/T_m$  diyagramı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

$T_s / (T_s + T_m)$  oranı olgunlaşmayla 0'dan 1'e yükselir ve petrol üretiminin sonundaki son nokta değerine ulaşır (Kato vd. 2006). İncelenen örneklerde  $T_s / (T_m + T_s)$  oranları 0.49 ile 0.59 arasında değişmektedir (Çizelge 4.4). Şekil 4.25'e göre örneklerin tamamında  $T_s / (T_m + T_s)$  oranı 0.5'ten büyük olup petrol oluşum alanındadır.



**Şekil 4.25.** Farklı petrol örneklerindeki  $T_s / (T_m + T_s)$  parametresinin dağılımını (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

Petrol kaynak kayalarında önemli bir karbonat bileşeninin varlığını gösteren parametre yüksek  $C_{29}/C_{30}$  H oranıdır (Şekil 4.26). Organik madde miktarı açısından zengin evaporit karbonat kayalarından elde edilen ham petroler genel olarak  $C_{30}$  hopana göre  $C_{29}$ -norhopan konsantrasyonlarında artış gösterir (Clark ve Philp 1989; Ten Haven vd. 1988; Fan vd. 1987). İncelenen örneklerde  $C_{29}/C_{30}$  H oranı 1 civarında ve 1'den büyük olup petrolerin karbonatlı kaynak kayadan türediğini gösterir.



**Şekil 4.26.**  $C_{29}/C_{30}$  hopan parametresinin dağılımı (Ten Haven vd. 1988; Fan vd. 1987'den değiştirilerek alınmıştır)

Denizel petrolerde  $C_{31}$  ila  $C_{35}$  (22S ve 22R) homohopan dağılımları kaynak çökelimler sırasında ve hemen sonra redoks potansiyelinin (Eh) bir göstergesi olarak kullanılmıştır (Peters ve Moldowan 1991). Homohopan indeksi  $C_{35}/C_{31}-C_{35}$  oranı olarak ifade edilir.  $C_{35}/C_{31}-C_{35}$  homohopan indeksi diyajenez sırasında deniz sedimentlerinde redoks potansiyelinin göstergesidir. Yüksek değerler anoksik ortamı gösterir, ancak aynı zamanda termal olgunluktan da etkilenir (homohopan indeksi olgunlaşma arttıkça azalır). İncelenen örneklerde homohopan indeksi %5-7 arasında değişmektedir. Homohopan indeksinin nispeten düşük değeri, sedimentasyon ve diyajenezde zayıf indirgeyici koşulların baskınlığını gösterir.

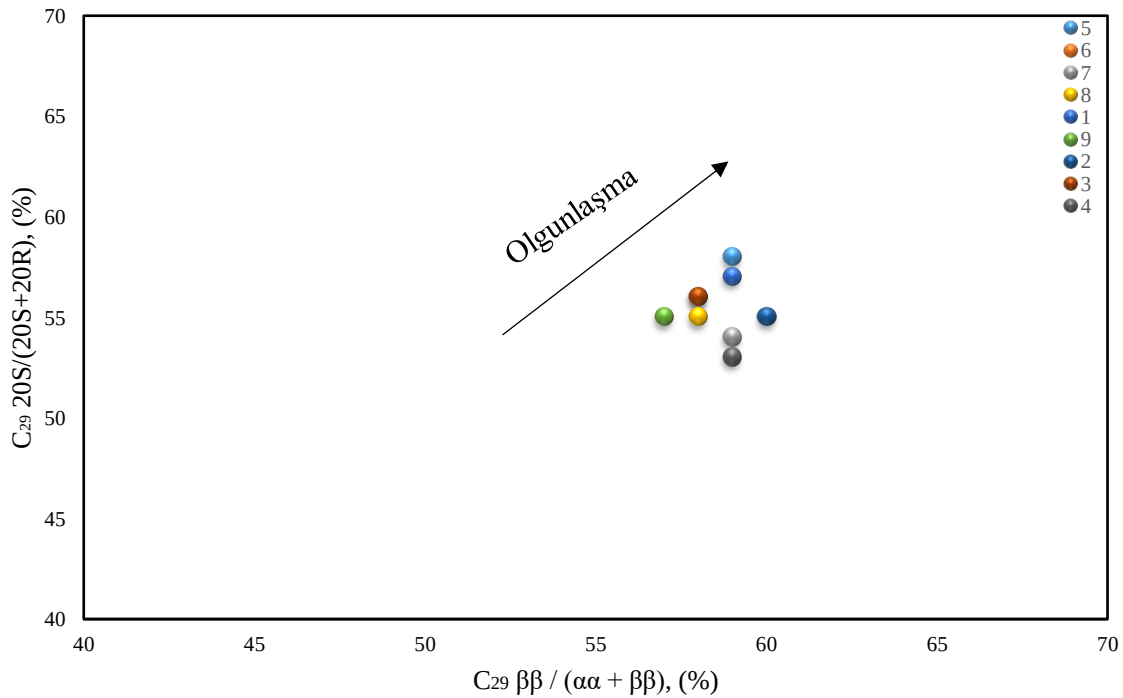
Gamaseran artan tuzluluk nedeniyle kaynak kayaların çökelişi sırasında su kolonunun ayrılmasının oldukça spesifik bir göstergesidir. Gamaseran genellikle hem deniz hem de gölsel olmak üzere sedimentasyon ortamının tuzluluğunda bir artış ile ilişkilidir. Gamaseran indeksi gamaseran/(gamaseran +  $17\alpha$  (H),  $21\beta$  (H) hopan) oranı olarak ifade edilir (Peters ve Moldowan 1991). Petrol numunelerinde (Çizelge 4.4), gamaseran indeksi 0.10 ila 0.24 arasında değişmektedir. Önemli miktarda gamaseran varlığı oldukça tuzlu tortul bir ortam olduğunu gösterir.

$C_{31}/C_{30}$  H denizel ve gölsel kaynak kayaların çökelme ortamları arasında ayırım yapmak için kullanışlıdır. Denizel şeyl, karbonat ve marn kaynak kayalardan elde edilen petroler genellikle yüksek  $C_{31}/C_{30}$  H oranı ( $C_{31}/C_{30}$  H > 0.25) gösterir. İncelenen tüm petrol örneklerinde  $C_{31}/C_{30}$  H oranı 0.53-0.89 arasında değişmekte ve petrolün denizel kaynak kayadan türediğini göstermektedir.

$C_{31}$  17a-hopanlar için  $C_{22}$ 'de izomerizasyon, biyomarker türevli termal olgunluk parametrelerinin çoğundan önce ortaya çıkar (Ensminger vd. 1977; Peters vd. 2005). İncelenen örnekler için 0.53-0.59 aralığında olan  $C_{31}S / (S+R)$  17a-hopan oranı petrol üretiminin ana fazına ulaşıldığını veya aşıldığını gösterir (Seifert ve Moldowan 1980).

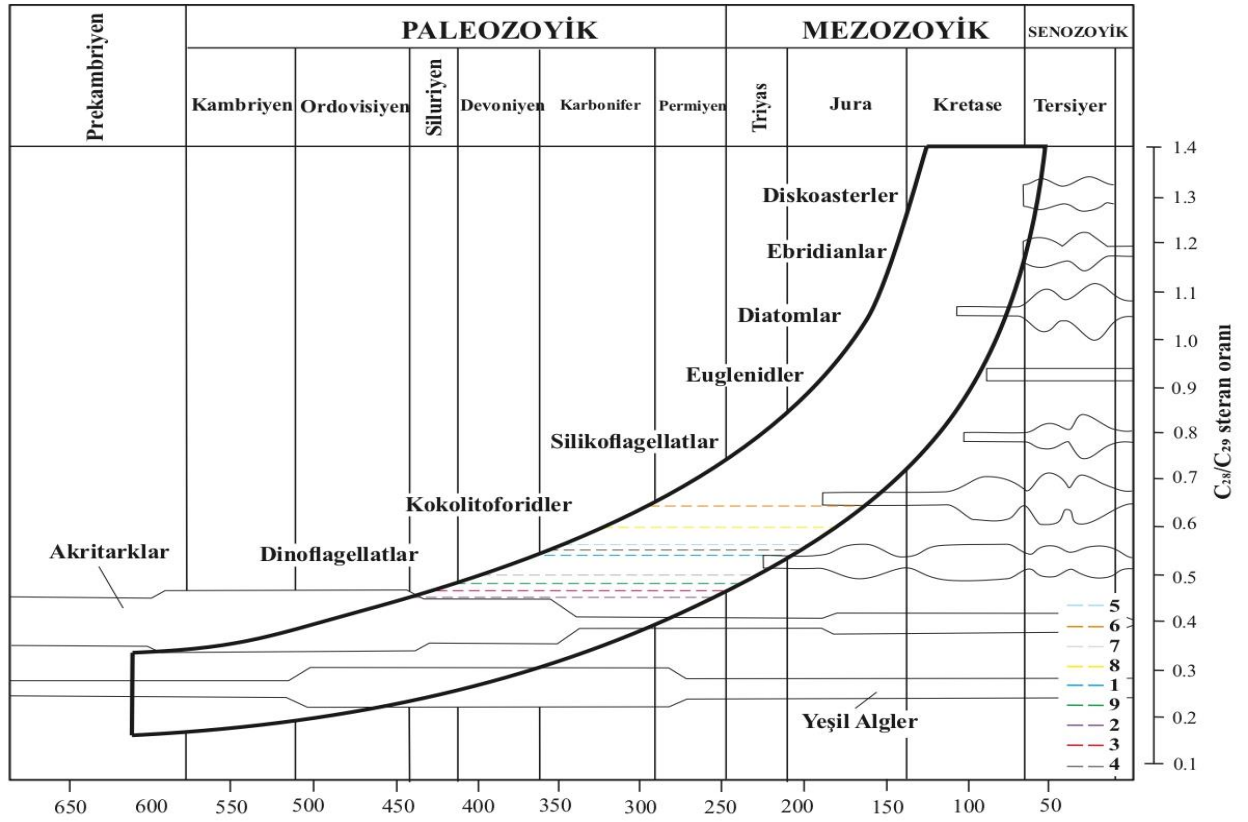
$C_{27}$ ,  $C_{28}$  ve  $C_{29}$  steranlar düzenli steran ve diasteranların en yaygın homologlarıdır.  $C_{28} / C_{29}$  normal steran oranı ve olgunluk biyomarker parametreleri  $C_{29} 20S / (20S + R)$  ve  $C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  oranları hesaplanmıştır. Diasteran/steran oranı termal olgunluk, litoloji, kaynak kaya çökeltme ortamı, redoks potansiyeli gibi parametrelerden etkilenir. Diasteran/steran genellikle karbonat kaynak kayalarda ve petrollerde düşük oranda bulunur. Bu çalışmada, analiz edilen tüm örneklerde diasteranlar steranlara göre baskındır (Şekil 4.23, Çizelge 4.5) (Peters vd. 2005).

Termal olgunluğun petrol üretiminin zirvesine yükselmesiyle  $C_{29} 20S/20S+20R$  steran oranı 0.55'de dengeye ulaşır yani incelenen örnekler olgundur (Çizelge 4.5) (Seifert ve Moldowan 1986; Peters vd. 2005).  $C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  oranı 0.7'de dengeye ulaşır ve incelenen örneklerde bu değer 0.57 ve 0.60 aralığında değişmektedir.  $C_{29} 20S / (20S + 20R)$  ve  $C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  steran grafiği kaynak kayaların veya petrolerin termal olgunluğunu tanımlamak için özellikle etkilidir (Seifert ve Moldowan 1986).  $C_{29}$  steran izomerlerinin grafiğine göre petrol örnekleri olgundur (Şekil 4.27).



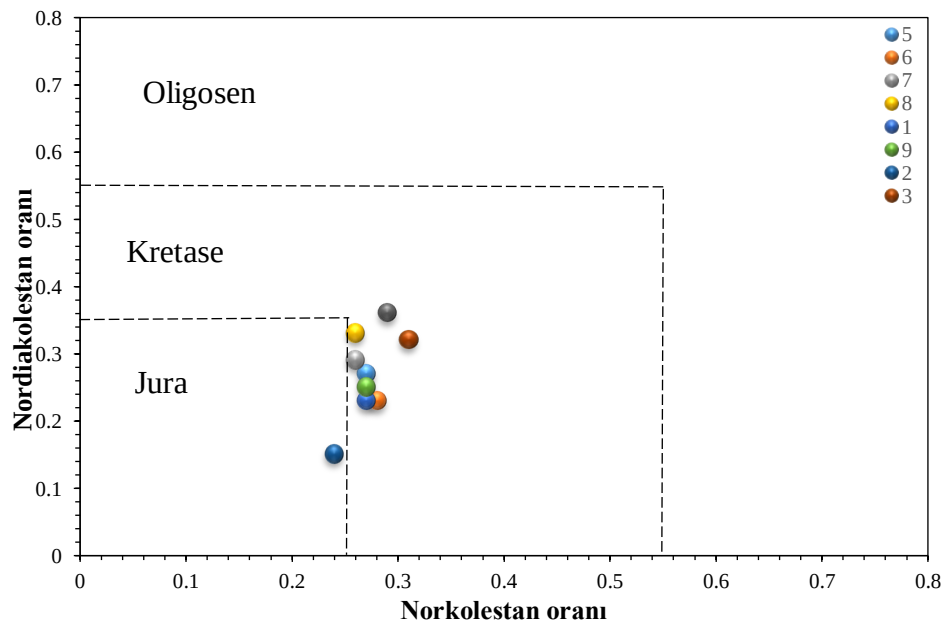
**Şekil 4. 27.**  $C_{29}$  steran izomerasyonuna dayanan termal olgunluk korelasyonu (Seifert ve Moldowan 1986'dan değiştirilerek alınmıştır)

Grantham ve Wakefield (1988), deniz ortamlarındaki  $C_{28}/C_{29}$  düzenli steranların oranının jeolojik yaş tarafından kontrol edildiğini ve geçmişten günümüze arttığını göstermiştir. Steran  $C_{28}/C_{29}$  oranındaki artış fitoplankton türlerinin genişlemesinden kaynaklanmaktadır. Grantham ve Wakefield (1988), Alt Paleozoyik ve daha yaşlı deniz kaynaklı kayalardan üretilen petroler için  $C_{28}/C_{29}$  steran oranının 0,5'ten düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Çalışılan petroler için bu parametre 0.45-0.64 arasında değişmektedir ve tüm petroler Permiyen, Triyas-Jura yaşlı kayalardan türemiştir (Şekil 4.28).



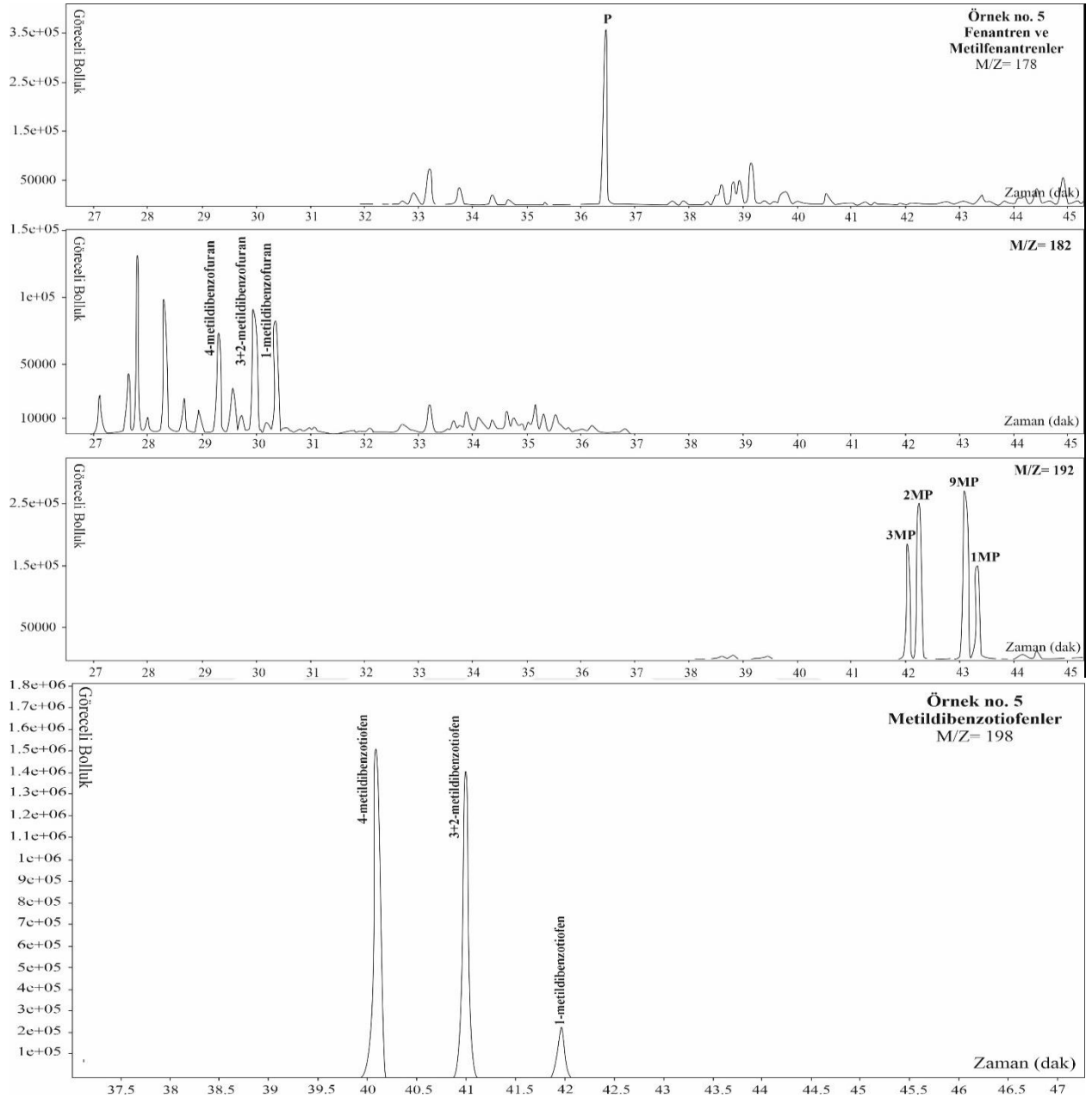
Şekil 4. 28. Yaş ilişkili  $C_{28}/C_{29}$  steran oranı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

Diatomların muhtemelen petrol ve tortul kayalarda 24-norkolestan için önemli bir kaynak olduğunu göstermektedir (Moldowan vd. 1991a; Holba vd. 1998). Petrol örnekleri sırasıyla 0.24-0.31 ve 0.15-0.36 arasında değişen 0.35'ten büyük olan NCR ( $24/(24 + 27)$ ) norkolestanlar) ve 0.25'ten büyük olan NDR ( $24/(24 + 27)$ ) nordiakolestanlar) oranlarına sahiptir. Bu da incelenen petrol kaynak kayalarının Jura veya daha yaşlı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.29'da gösterildiği gibi, incelenen örnekler NCR ve NDR oranlarına göre aynı petrol sistemine aittir.



Şekil 4.29. Norkolestan (NCR) ve Nordiakolestan (NDR) oranı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

m / z 178 ve 192 kütle kromatogramlarından (Şekil 4.30) fenantren ve metilfenantrenlerin pik alanları kullanılarak DBT / P, MPI-1 ve 4-MDBT/1-MDBT değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 4.6)



Şekil 4. 30. SIM rejiminde petrol örneklerinin kütle fragmentogramları

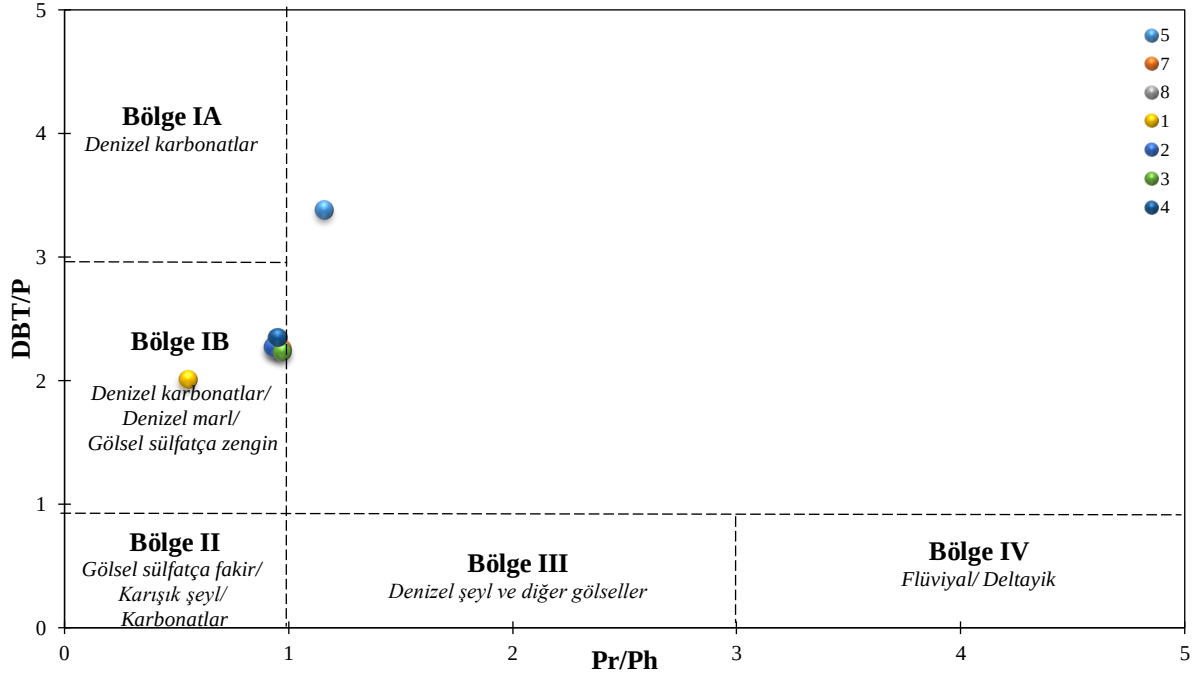
Çizelge 4.5. İnceleme sahasının Batı bölümü örneklerine ait aromatik hidrokarbon parametreleri

| Parametreler           | Örnekler |       |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|----------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
|                        | 1        | 2     | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| DBT/P                  | 2        | 2     | 2    | 2    | 3    | 2    | 2    | 2    | 2    |
| MPI-1 <sup>1</sup>     | 1.16     | 1.15  | 1.13 | 1.15 | 0.92 | 0.93 | 1.09 | 1.09 | 1.02 |
| 4-/1-MDBT <sup>2</sup> | 5.66     | 6.379 | 6.60 | 6.77 | 6.59 | 4.80 | 5.53 | 5.55 | 5.57 |

<sup>1</sup> MPI-1 = 1.5 (2-MP + 3-MP) / (P + 1-MP + 9-MP)

<sup>2</sup> 4-/1-MDBT = 4-MDBT/1-MDBT

Hughes vd. (1995) DBT / P'e göre farklı ortamlardan ve litolojilerden kaynaklanan hidrokarbonları kategorize eden bir Pr/Ph grafiği önermiştir. Deniz karbonatların ve marnların çökelişi sırasında, anoksik durum oluşur ve ortamda kükürt boldur. Bu nedenle, onlardan elde edilen petroler normalde yüksek konsantrasyonda dibenzotiyofen ve düşük Pr/Ph oranı gösterir. Diğer yandan, flüviyal ve deltaik kaynaklardan ve denizel şeyllerden üretilen hidrokarbonlar için, oksik koşullar altında birikmesi ve ortamdaki sülfür kıtlığı nedeniyle Pr/Ph oranı yüksek ve DBT/P oranı düşüktür. Pr/Ph ve DBT / P'e dayanarak (Hughes vd. 1995) batı bölüm petroleri bir deniz karbonat-marn kaynak kayasından elde edilmiştir (Şekil 4.31).

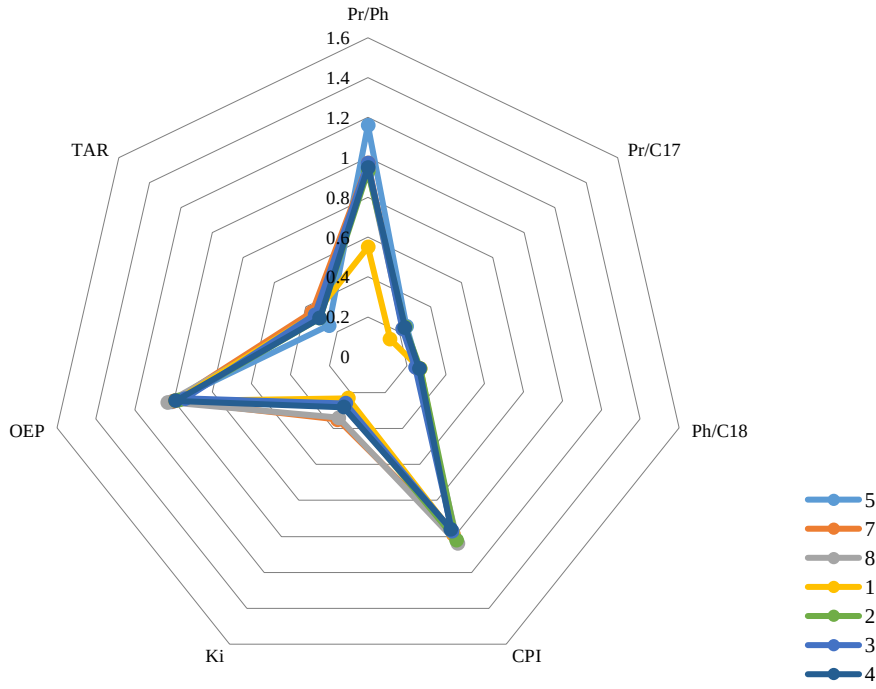


**Şekil 4. 31.** İncelenen petrol için DBT/P ve Pr/Ph çizelgesi (Hughes vd. 1995'dan değiştirilerek alınmıştır)

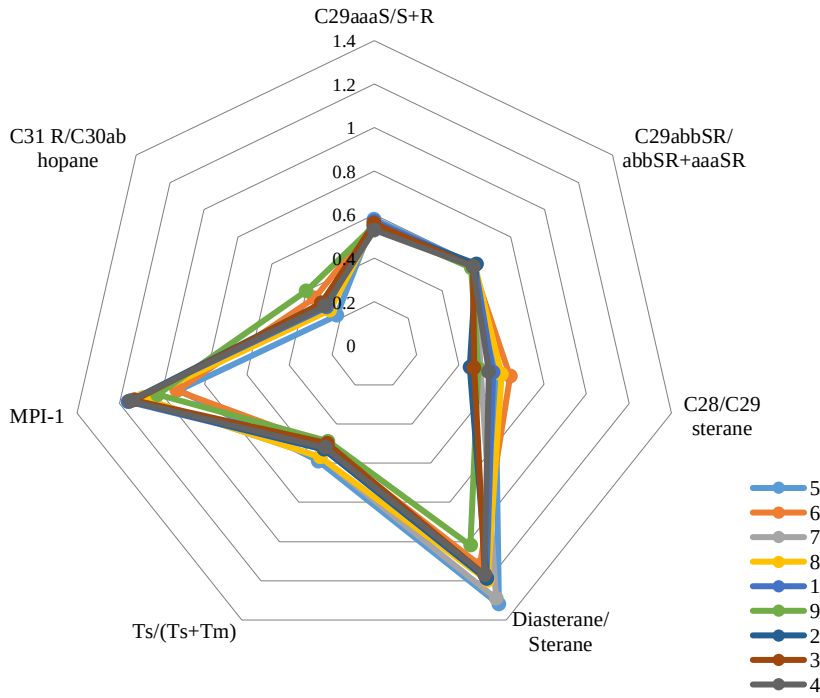
Petrollerin 4-MDBT/1-MDBT parametresinin değerleri (4.80-6.77) "petrol penceresi" seviyesine denk gelir. Bu 0.915-1.161 arasında değişen metilfenantren indeksi (MPI-1) değerleri ile doğrulanır. Metilfenantren indeksi (MPI) değerleri incelenen örneklerin ileri olgun seviyede olduğunu ifade eder (Çizelge 4.6).

Yıldızlı diyagram (Star plot) biyomarker özelliklerine göre incelenen petroler arasındaki genetik benzerlikleri ve farklılıkları tanımlamak için kullanılır. Petrol korelasyonu için Pr/Ph, Ph/nC<sub>18</sub>, Pr/nC<sub>17</sub>, CPI, OEP, TAR, K<sub>i</sub>, C<sub>29</sub> 20S/(20S + 20R), C<sub>29</sub> ββ/(ββ+αα), C<sub>28</sub>/C<sub>29</sub> steran, diasteran/steran, T<sub>s</sub>/(T<sub>s</sub>+T<sub>m</sub>), MPI-1, C<sub>31</sub>R/C<sub>30</sub> H parametleri kullanılmıştır. n-alkanlar ve izoprenoidlerin dağılımına göre, incelenen tüm petroler Şekil 4.32'da gösterildiği gibi çok benzer bir bileşime sahiptir. Şekil 4.33 benzer kaynak kökenini ve rezervuarlardaki petroler arasındaki ilişkiyi gösterir.





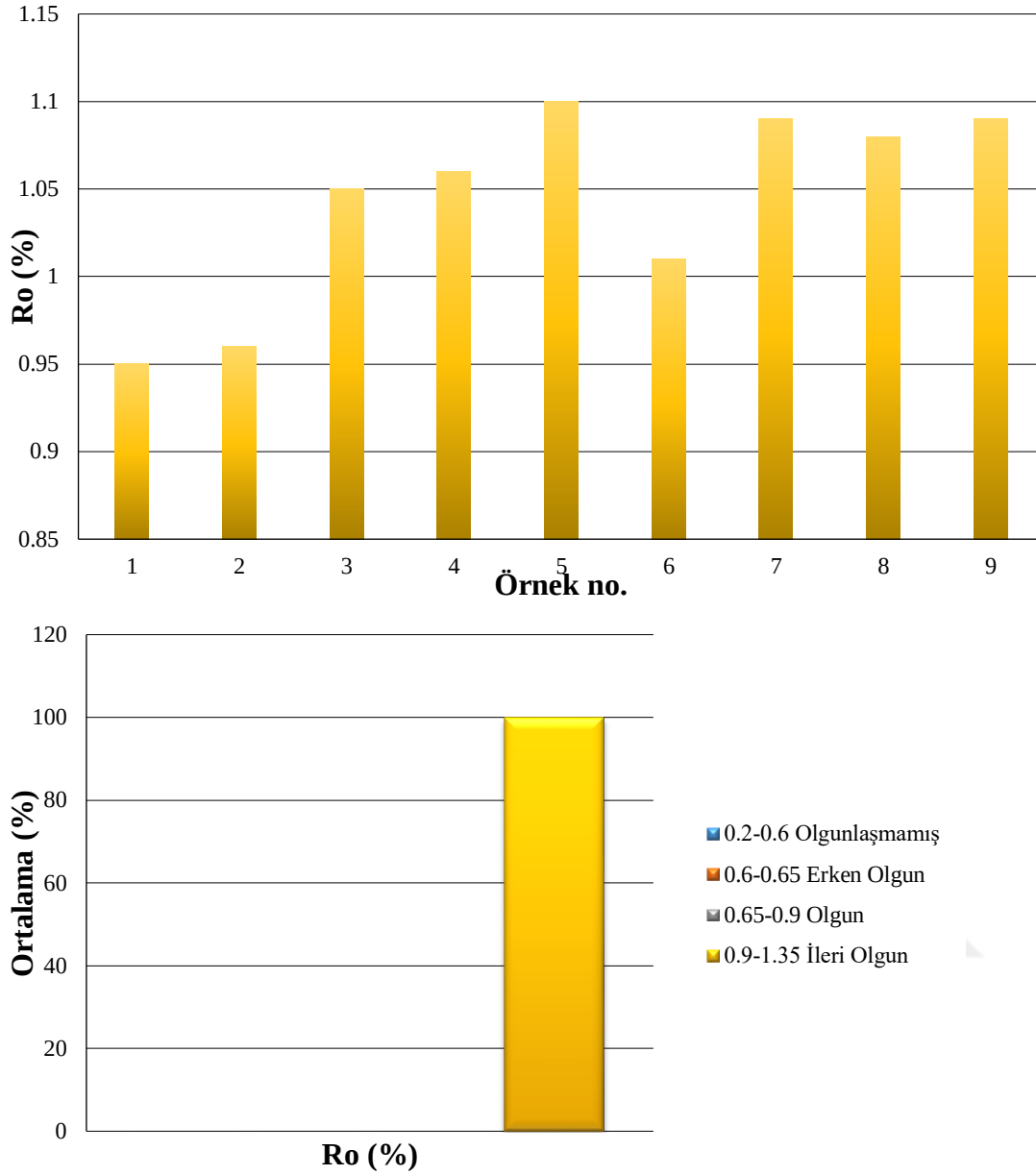
Şekil 4.32. n-alkanlar ve izoprenoid konsantrasyonu ile perol korelasyonu



Şekil 4.33. Petrol örneklerinin GC-MS sonuçlarını kullanan yıldızlı diyagram (Star plot)

#### 4.4.4. Vitrinit yansıması analizi

Vitrinit yansıması ( $R_0$ ) genellikle olgunluk göstergesi olarak kullanılır (Dow, 1977b).  $R_0$  verileri Çizelge 4.6'da verilmektedir. İnceleme sahasının Batı bölümü örneklerinin % 100'ünün % 0.95 -% 1.10  $R_0$  arasında değerlere sahip olup bu örneklerin hidrokarbon üretimi için termal olarak ileri olgun olduğunu gösterir (Şekil 4.34).



**Şekil 4. 34.** Batı bölümü örneklerine ait  $R_o$  (%) histogramı (Delgado vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

#### 4.4.5. İnceleme Sahasının Doğu Bölümüne Ait Birimlerin Biyomarker Jeokimyası

Biyomarkerler organik maddenin kaynak girdisine ve paleo-ortam koşullarına ait izleri belirlemekte kullanılabilir (Waples ve Machihara 1991; Peters vd. 1993; Peters vd. 2005). Bu çalışmada petrol numunelerinin analizi ile elde edilen n-alkan (GC), isoprenoid (GC); trisiklik terpan (m/z 191), tetrasiklik terpan (m/z 191), pentasiklik terpan (m/z 191); steran (m/z 217) ve diasteran (m/z 217) gibi organik maddelerin moleküler bileşenleri değerlendirilmiştir (Çizelge 4.8). Katı faz ekstraksiyonu (SPE), kolon kromatografi vb. gibi analizler yardımıyla doymuş hidrokarbonlar ve aromatikler gruplarına ayrılarak GC ve GC-MS analizleri için kullanılmaktadır. Petrol örneklerine ait SPE sonucuna göre doymuş/aromatik hidrokarbon oranı değerleri Çizelge 4.7'de gösterilmiştir. Doymuş/aromatik hidrokarbon oranı orta-yüksekse çökelim ortamın şeyl, az-orta ise karbonat olduğunu gösterir (Peters vd. 2005). İncelen örneklerde doymuş/aromatik hidrokarbon oranı 0.44-1.78 arasında değişmekte olup karbonatlı kaynak kayaya işaret eder. Bu çalışmada doymuş ve aromatik hidrokarbonlarda GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir.

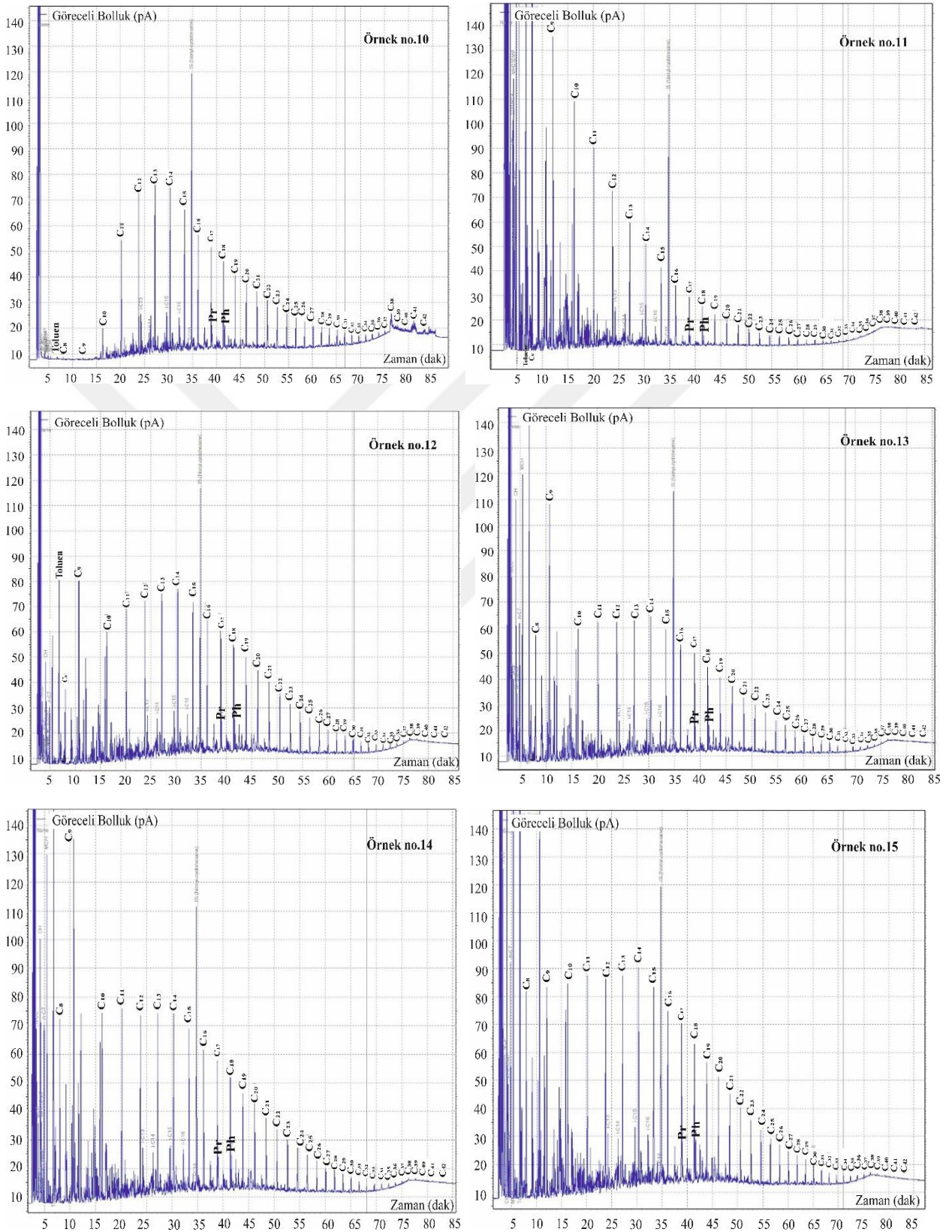
**Çizelge 4.6.** SPE sonucuna göre petrol fraksiyonun ağırlıkları

| Örnek No | Doymuş HC ağırlığı, (gr) | Aromatik HC ağırlığı, (gr) | Doymuş/<br>Aromatik oranı |
|----------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|
| 10       | 0.010                    | 0.016                      | 0.597                     |
| 11       | 0.003                    | 0.006                      | 0.443                     |
| 12       | 0.018                    | 0.013                      | 1.321                     |
| 13       | 0.011                    | 0.011                      | 1.036                     |
| 14       | 0.013                    | 0.010                      | 1.306                     |
| 15       | 0.015                    | 0.010                      | 1.465                     |
| 16       | 0.010                    | 0.008                      | 1.195                     |
| 17       | 0.009                    | 0.008                      | 1.024                     |
| 18       | 0.018                    | 0.012                      | 1.529                     |
| 19       | 0.019                    | 0.017                      | 1.141                     |
| 20       | 0.026                    | 0.014                      | 1.778                     |
| 21       | 0.014                    | 0.016                      | 0.823                     |
| 22       | 0.012                    | 0.010                      | 1.196                     |
| 23       | 0.011                    | 0.007                      | 1.597                     |
| 24       | 0.016                    | 0.010                      | 1.639                     |
| 25       | 0.015                    | 0.013                      | 1.107                     |
| 26       | 0.013                    | 0.011                      | 1.133                     |
| 27       | 0.022                    | 0.017                      | 1.306                     |
| 28       | 0.018                    | 0.011                      | 1.670                     |
| 29       | 0.016                    | 0.011                      | 1.398                     |
| 30       | 0.005                    | 0.005                      | 1.111                     |
| 31       | 0.015                    | 0.012                      | 1.275                     |
| 32       | 0.013                    | 0.013                      | 0.977                     |
| 33       | 0.013                    | 0.012                      | 1.057                     |
| 34       | 0.015                    | 0.012                      | 1.313                     |
| 35       | 0.012                    | 0.011                      | 1.140                     |
| 36       | 0.011                    | 0.010                      | 1.077                     |
| 37       | 0.008                    | 0.008                      | 0.987                     |
| 38       | 0.014                    | 0.009                      | 1.467                     |
| 39       | 0.013                    | 0.008                      | 1.582                     |
| 40       | 0.009                    | 0.010                      | 0.949                     |
| 41       | 0.010                    | 0.011                      | 0.981                     |
| 42       | 0.003                    | 0.004                      | 0.810                     |
| 43       | 0.008                    | 0.005                      | 1.434                     |
| 44       | 0.008                    | 0.006                      | 1.431                     |
| 45       | 0.006                    | 0.005                      | 1.191                     |
| 46       | 0.006                    | 0.004                      | 1.615                     |
| 47       | 0.005                    | 0.004                      | 1.216                     |
| 48       | 0.007                    | 0.013                      | 0.535                     |
| 49       | 0.007                    | 0.004                      | 1.757                     |
| 50       | 0.001                    | 0.002                      | 0.435                     |
| 51       | 0.005                    | 0.005                      | 1.040                     |

#### 4.4.5.1 Gaz Kromatografi Analizi

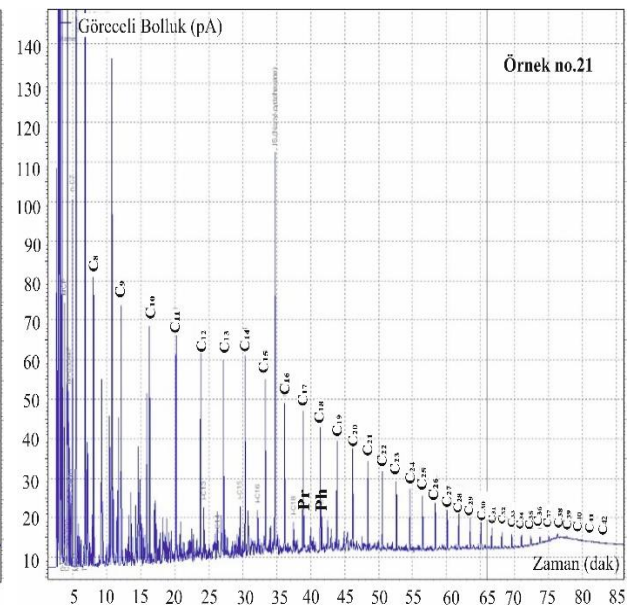
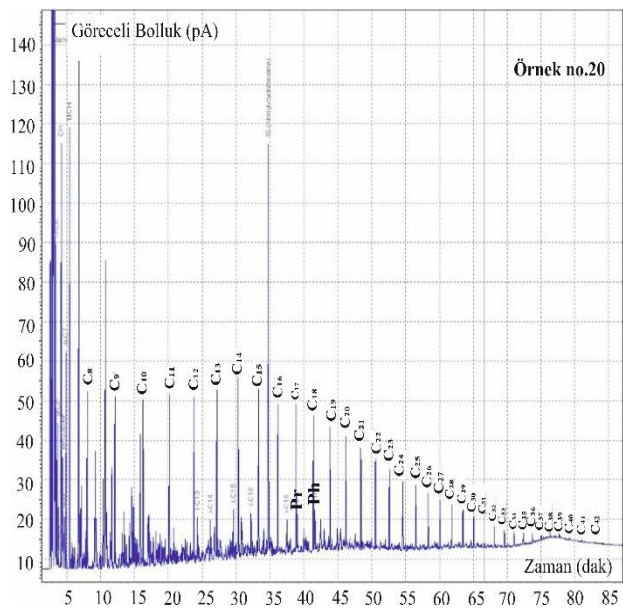
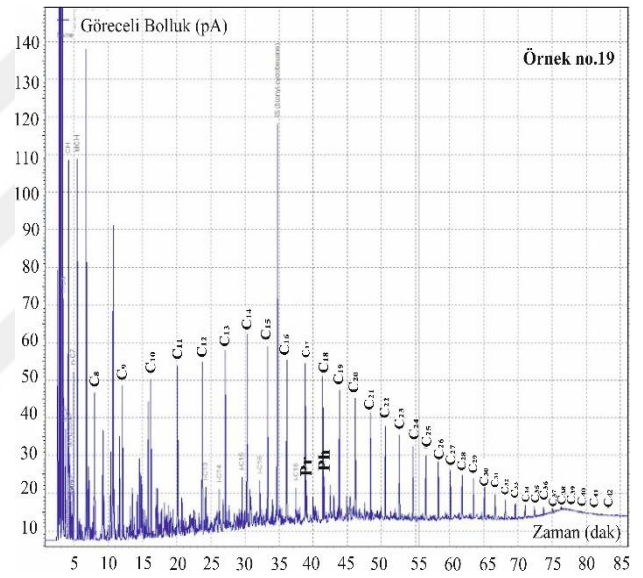
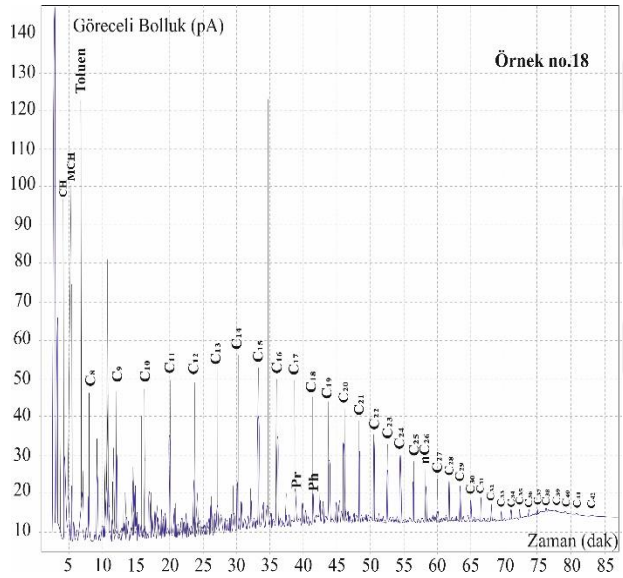
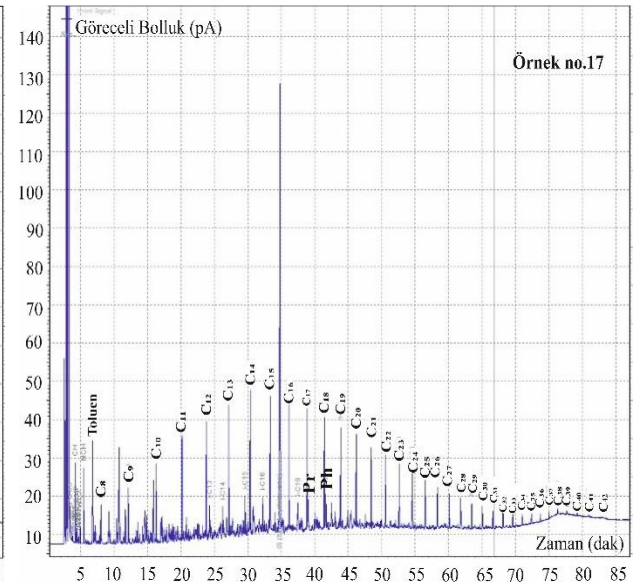
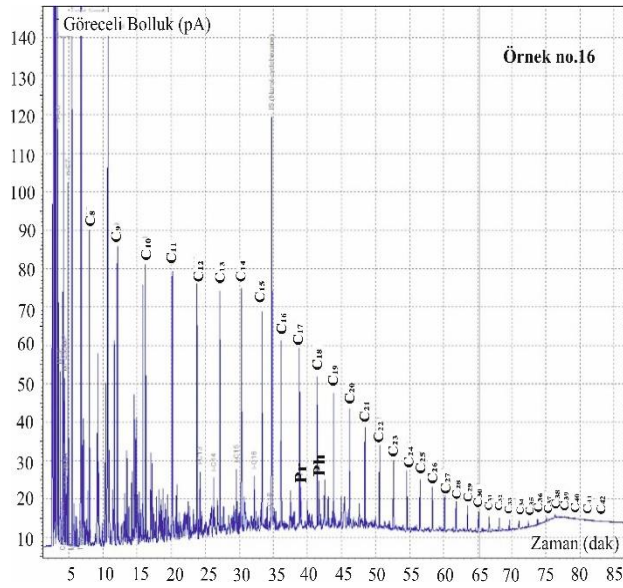
İnceleme sahasının Doğu bölümüne ait farklı kuyulardan alınan 42 adet petrol numunesinin gaz kromatogramı n-alkanlar ve izoprenoidlerdir. Gaz kromatogramlarında n-alkanların bimodal dağılımı, 'hump' olarak tanımlanan yükseltinin olmadığı incelenen örneklerin

biyodegradasyona uğramadığının göstergesidir (Şekil 4.35). Bütün petrol örneklerindeki kısa zincirli n-alkanların (<20) egemenliği organik maddenin alg, mikroorganizmalardan oluşumunu göstermekte ve denizel girdiye işaret etmektedir. Pr/Ph, Pr/nC<sub>17</sub>, Ph/nC<sub>18</sub> ve karbon tercih indeksi (CPI) oranları gaz kromatografi verilerine göre ile belirlenmiştir (Çizelge 4.8).

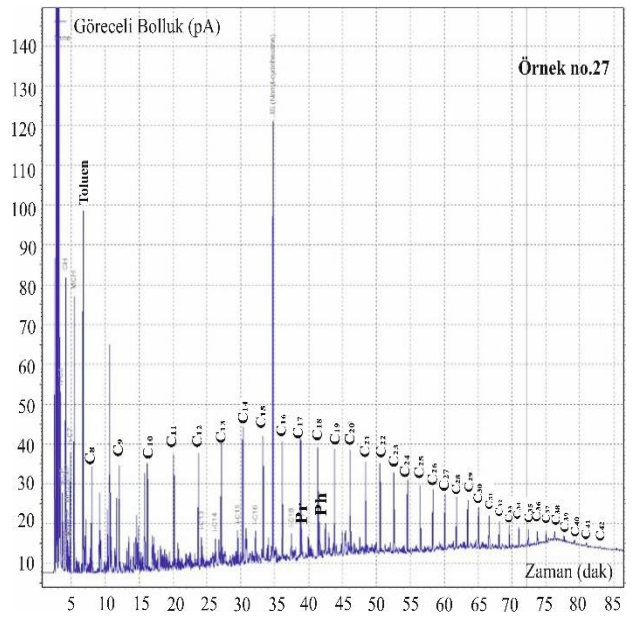
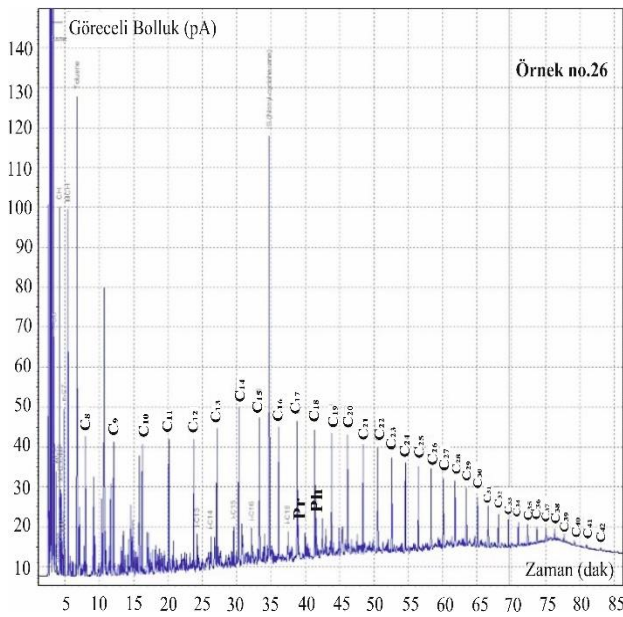
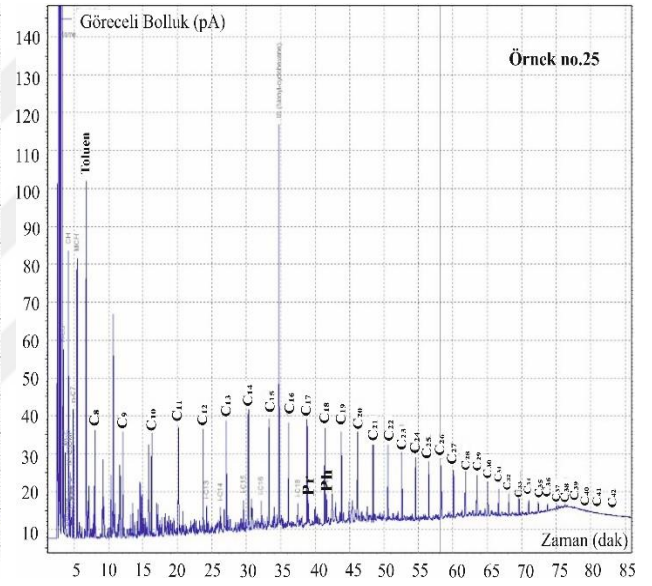
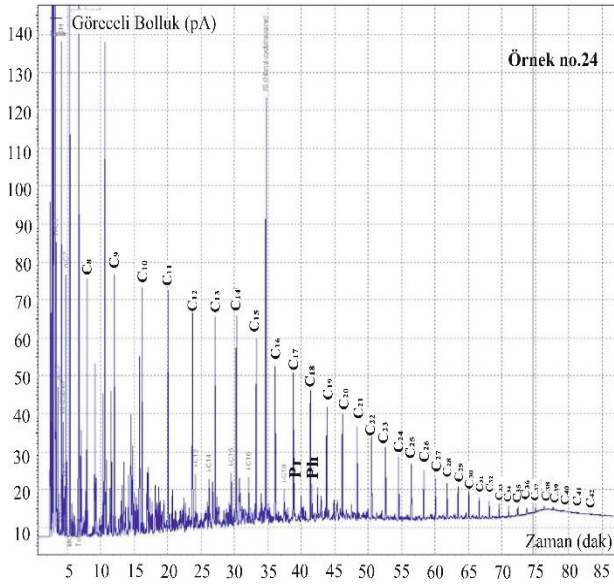
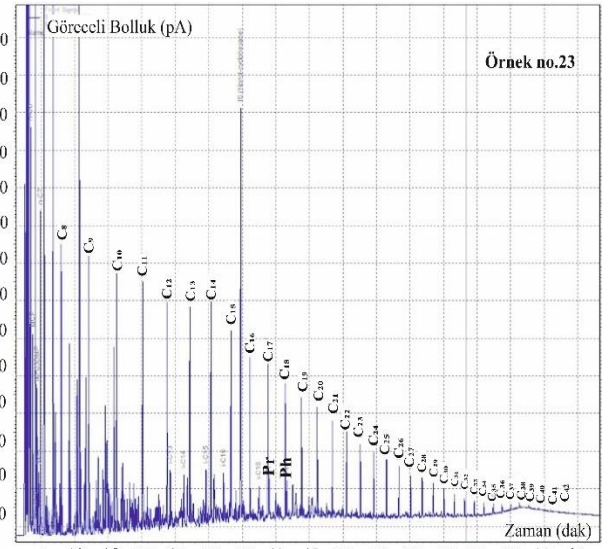
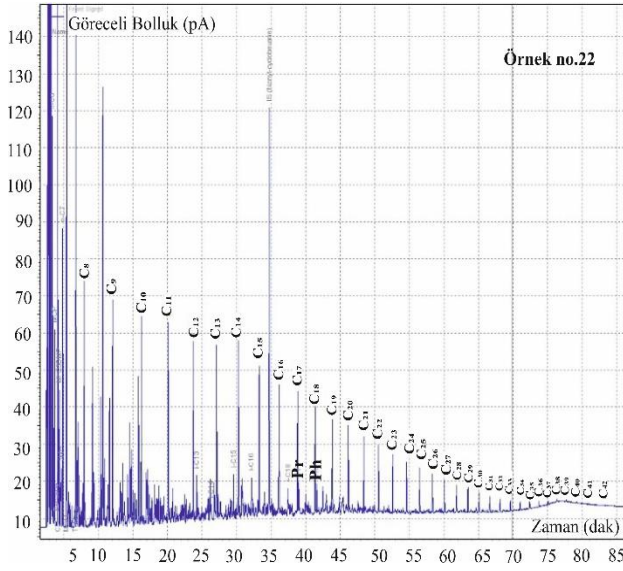


Şekil 4.35. İnceleme sahasının doğu bölümüne ait petrolerin n-alkan ve izoprenoid gaz kromatogramları



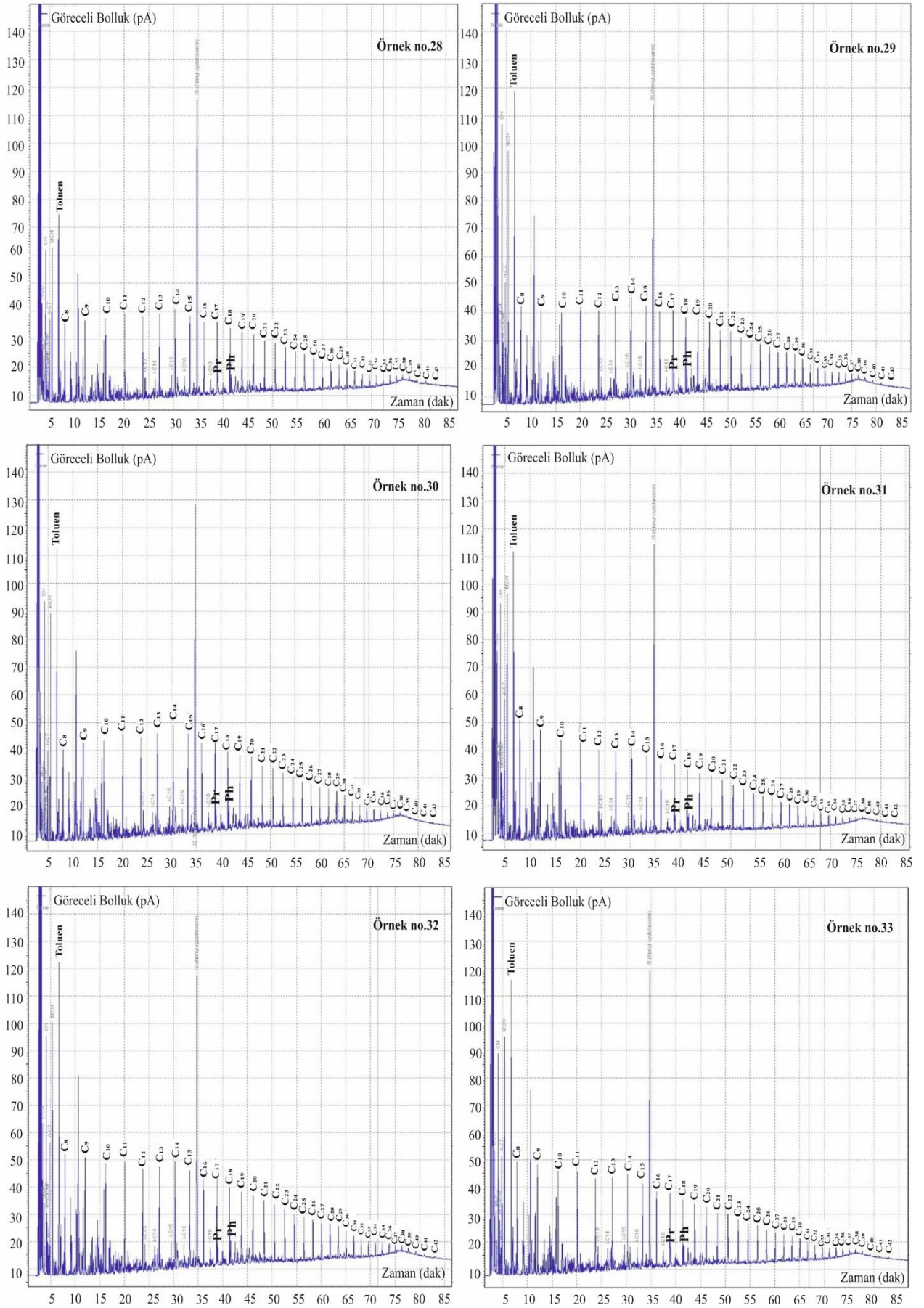


Şekil 4.35'in devamı

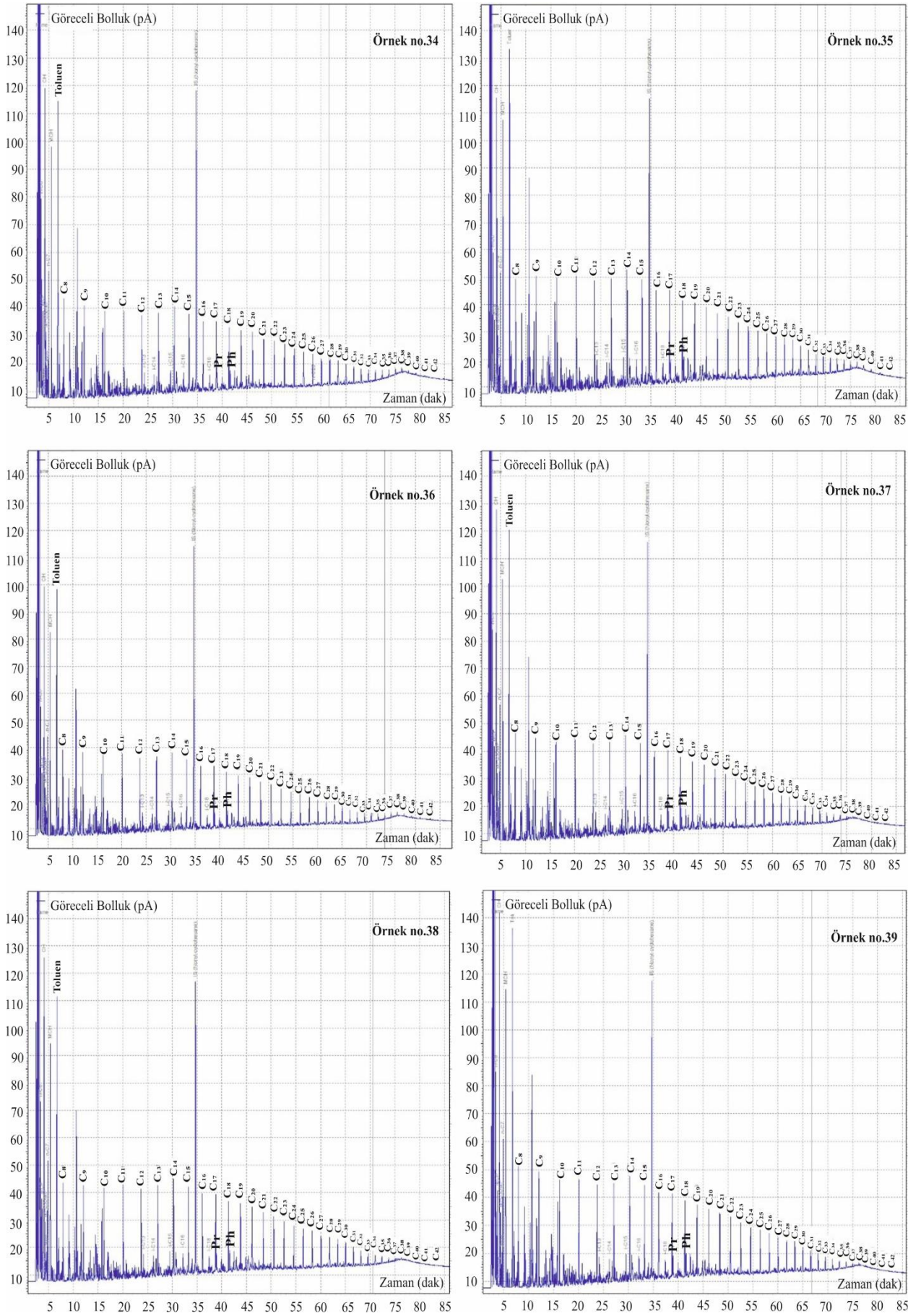


Şekil 4.35'in devamı



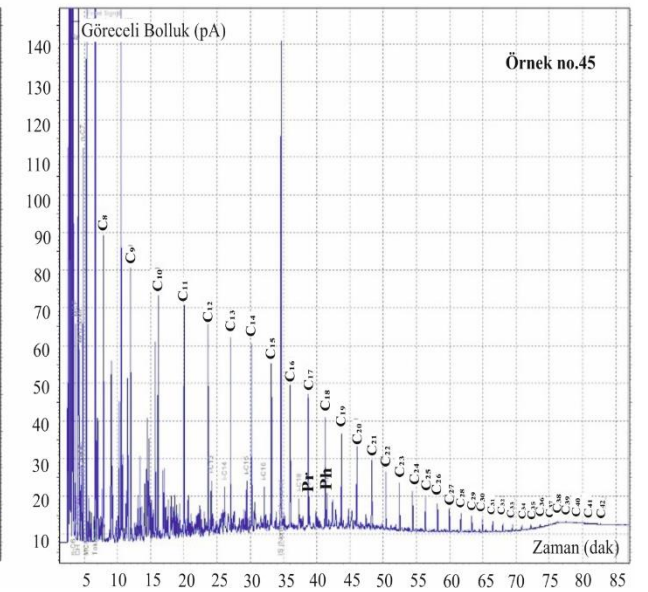
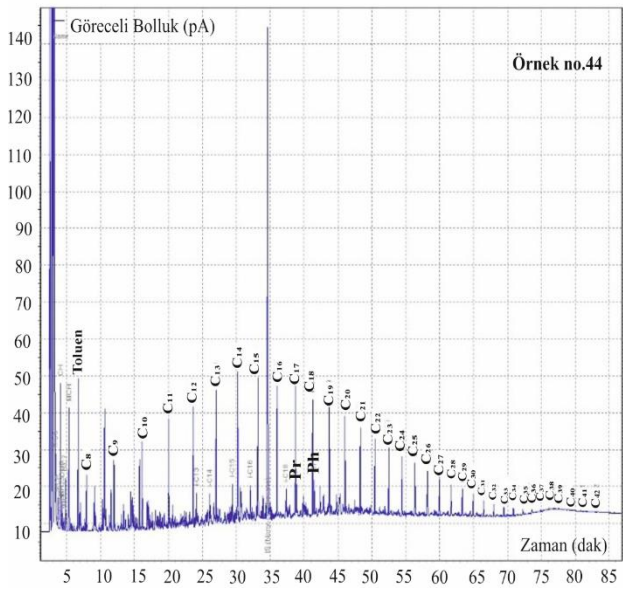
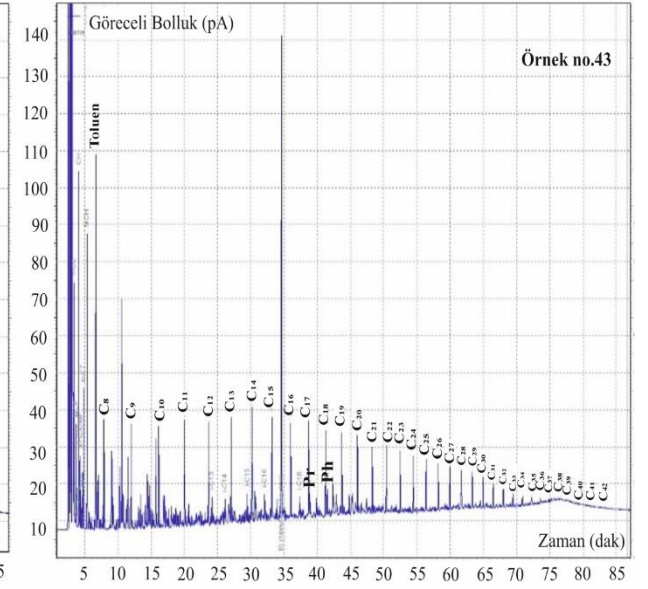
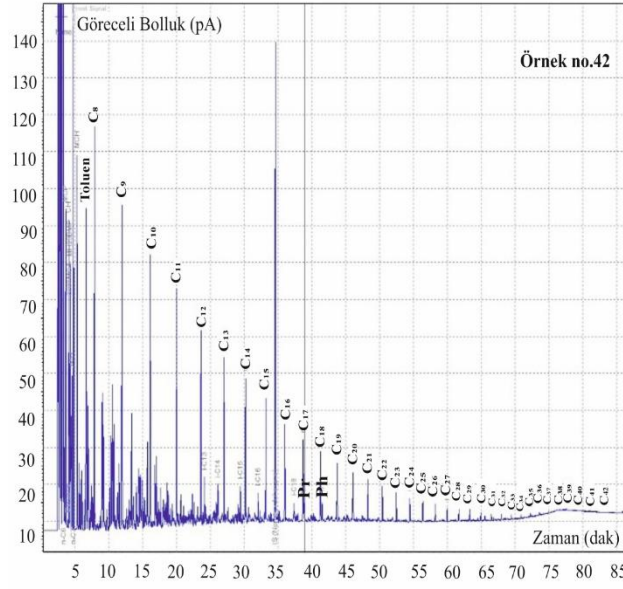
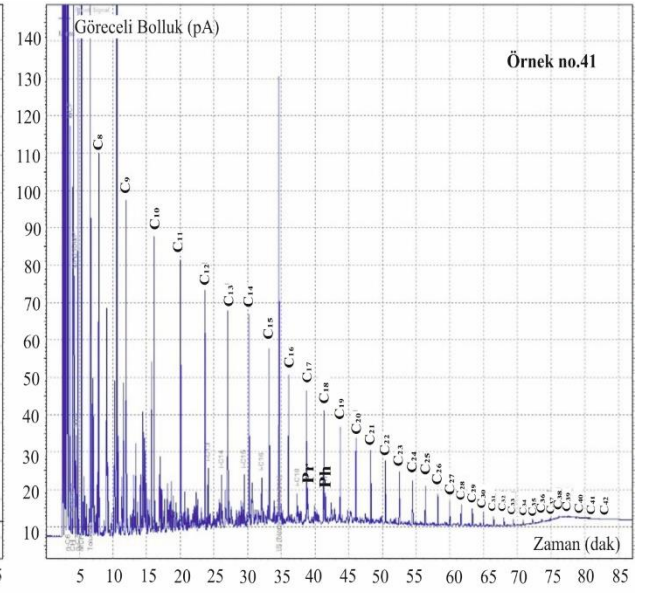
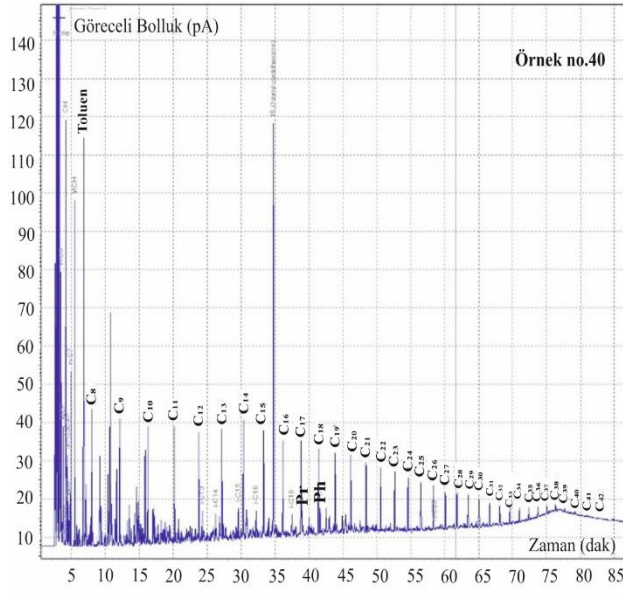


Şekil 4.35'in devamı

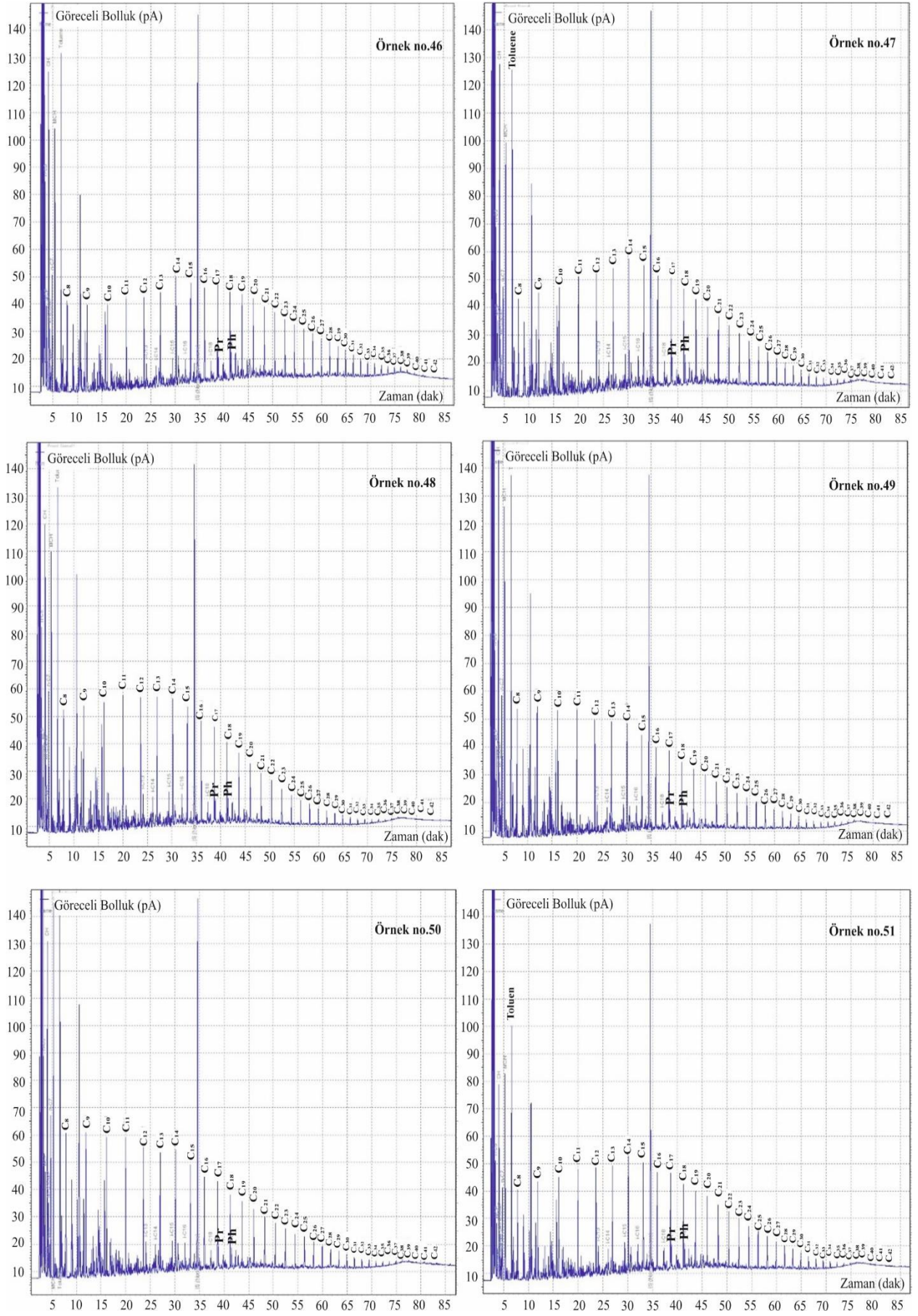


Şekil 4.35'in devamı





Şekil 4.35'in devamı



Şekil 4.35'in devamı

Çizelge 4.7. Gaz kromatografi sonuçları

| Örnek No. | Parametreler |                     |                     |                  |                  |                  |                             |
|-----------|--------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------|
|           | Pr/Ph        | Pr/nC <sub>17</sub> | Ph/nC <sub>18</sub> | CPI <sup>1</sup> | OEP <sup>2</sup> | TAR <sup>3</sup> | K <sub>i</sub> <sup>4</sup> |
| 10        | 0.88         | 0.36                | 0.51                | 0.93             | 0.96             | 0.16             | 0.43                        |
| 11        | 1.07         | 0.36                | 0.44                | 0.90             | 0.96             | 0.09             | 0.40                        |
| 12        | 1.00         | 0.41                | 0.51                | 0.88             | 0.95             | 0.15             | 0.45                        |
| 13        | 1.03         | 0.42                | 0.50                | 0.87             | 0.95             | 0.14             | 0.46                        |
| 14        | 0.96         | 0.40                | 0.51                | 0.86             | 0.92             | 0.14             | 0.45                        |
| 15        | 0.98         | 0.41                | 0.50                | 0.87             | 0.94             | 0.17             | 0.45                        |
| 16        | 0.99         | 0.40                | 0.48                | 0.91             | 0.95             | 0.14             | 0.44                        |
| 17        | 0.92         | 0.41                | 0.50                | 0.89             | 0.95             | 0.25             | 0.45                        |
| 18        | 0.96         | 0.42                | 0.49                | 0.85             | 0.96             | 0.28             | 0.45                        |
| 19        | 0.96         | 0.44                | 0.51                | 0.87             | 0.92             | 0.46             | 0.47                        |
| 20        | 0.97         | 0.41                | 0.49                | 0.89             | 0.96             | 0.29             | 0.45                        |
| 21        | 1.09         | 0.41                | 0.45                | 0.90             | 0.96             | 0.22             | 0.43                        |
| 22        | 1.09         | 0.41                | 0.45                | 0.91             | 0.96             | 0.20             | 0.43                        |
| 23        | 1.08         | 0.41                | 0.46                | 0.89             | 0.95             | 0.24             | 0.44                        |
| 24        | 1.10         | 0.42                | 0.45                | 0.89             | 0.97             | 0.23             | 0.43                        |
| 25        | 0.93         | 0.39                | 0.47                | 0.90             | 0.98             | 0.40             | 0.42                        |
| 26        | 0.91         | 0.44                | 0.53                | 0.79             | 0.94             | 0.80             | 0.48                        |
| 27        | 0.91         | 0.38                | 0.47                | 0.86             | 0.97             | 0.44             | 0.42                        |
| 28        | 0.95         | 0.43                | 0.50                | 0.86             | 0.97             | 0.64             | 0.46                        |
| 29        | 0.94         | 0.42                | 0.46                | 0.82             | 0.93             | 0.62             | 0.44                        |
| 30        | 0.98         | 0.39                | 0.46                | 0.72             | 0.97             | 0.27             | 0.42                        |
| 31        | 1.00         | 0.37                | 0.44                | 0.90             | 0.97             | 0.37             | 0.40                        |
| 32        | 1.00         | 0.37                | 0.44                | 0.89             | 0.99             | 0.42             | 0.40                        |
| 33        | 1.01         | 0.40                | 0.46                | 0.92             | 0.98             | 0.36             | 0.43                        |
| 34        | 0.97         | 0.44                | 0.50                | 1.05             | 0.94             | 0.70             | 0.47                        |
| 35        | 1.00         | 0.44                | 0.49                | 0.79             | 0.94             | 0.69             | 0.46                        |
| 36        | 1.00         | 0.40                | 0.46                | 0.96             | 0.97             | 0.35             | 0.43                        |
| 37        | 0.97         | 0.38                | 0.46                | 0.89             | 0.98             | 0.37             | 0.42                        |
| 38        | 0.98         | 0.38                | 0.45                | 0.90             | 0.97             | 0.35             | 0.42                        |
| 39        | 0.96         | 0.43                | 0.51                | 0.83             | 0.96             | 0.57             | 0.47                        |
| 40        | 0.98         | 0.37                | 0.44                | 0.82             | 0.98             | 0.55             | 0.40                        |
| 41        | 0.97         | 0.38                | 0.46                | 0.89             | 0.98             | 0.37             | 0.42                        |
| 42        | 0.79         | 0.38                | 0.60                | 0.92             | 1.00             | 0.11             | 0.47                        |
| 43        | 0.80         | 0.39                | 0.54                | 0.93             | 1.00             | 0.37             | 0.46                        |
| 44        | 0.96         | 0.43                | 0.47                | 0.90             | 0.98             | 0.24             | 0.45                        |
| 45        | 1.00         | 0.42                | 0.47                | 0.95             | 0.97             | 0.13             | 0.44                        |
| 46        | 0.74         | 0.44                | 0.59                | 0.80             | 0.95             | 0.51             | 0.51                        |
| 47        | 0.93         | 0.44                | 0.50                | 1.01             | 0.98             | 0.31             | 0.47                        |
| 48        | 1.00         | 0.40                | 0.46                | 0.96             | 1.00             | 0.12             | 0.43                        |

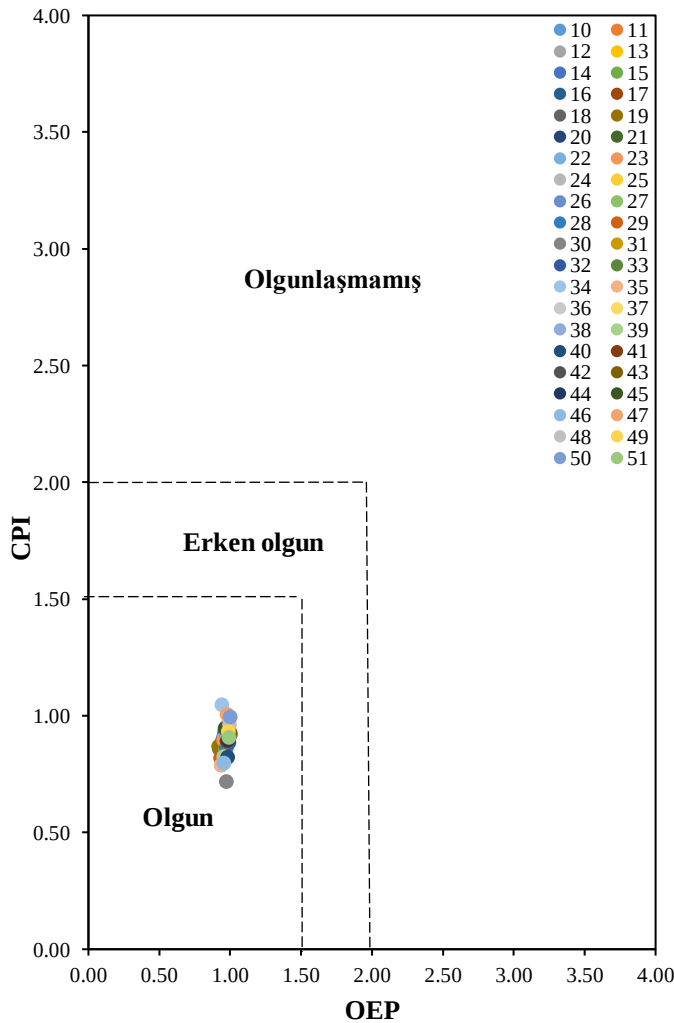
<sup>1</sup> CPI=½[(C<sub>25</sub>+C<sub>27</sub>+C<sub>29</sub>+C<sub>31</sub>+C<sub>33</sub>/C<sub>24</sub>+C<sub>26</sub>+C<sub>28</sub>+C<sub>30</sub>+C<sub>32</sub>)+(C<sub>25</sub>+C<sub>27</sub>+C<sub>29</sub>+C<sub>31</sub>+C<sub>33</sub>/C<sub>26</sub>+C<sub>28</sub>+C<sub>30</sub>+C<sub>32</sub>+C<sub>34</sub>)]<sup>2</sup> OEP= (C<sub>21</sub>+6C<sub>23</sub>+C<sub>25</sub>)/(4C<sub>22</sub>+4C<sub>24</sub>)<sup>3</sup> TAR = (nC<sub>27</sub> + nC<sub>29</sub> + nC<sub>31</sub>) / (nC<sub>15</sub> + nC<sub>17</sub> + nC<sub>19</sub>)<sup>4</sup> K<sub>i</sub> = (Pr + Ph)/(nC<sub>17</sub>+ nC<sub>18</sub>)



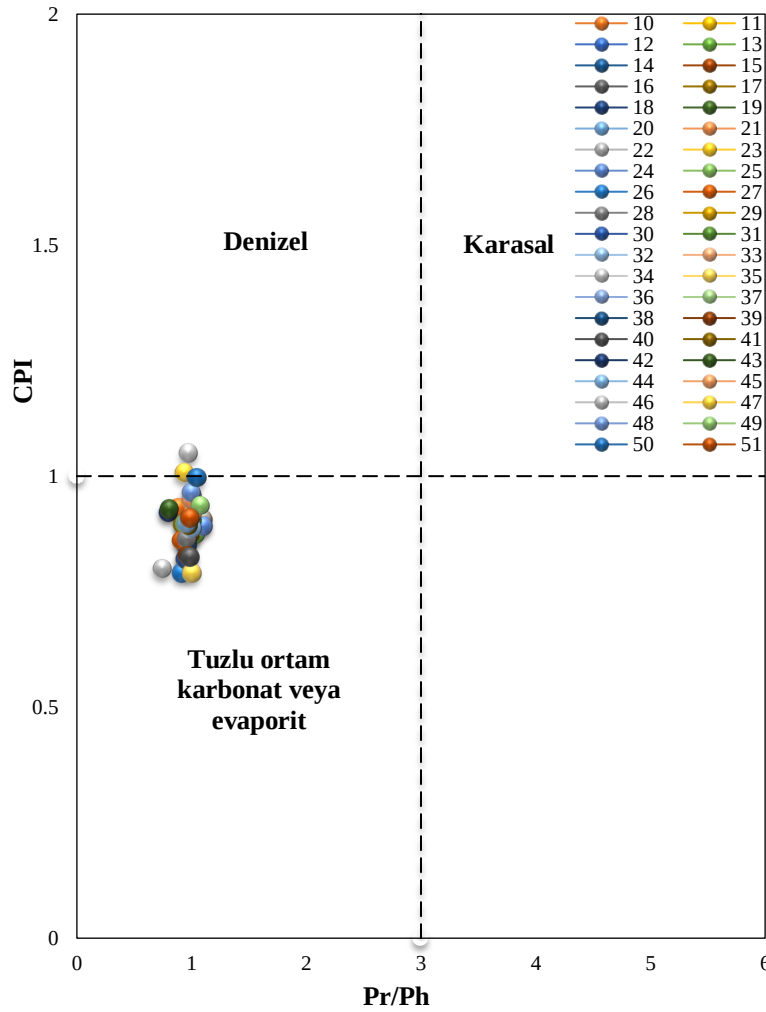
**Çizelge 4.7'**nin devamı

|    |      |      |      |      |      |      |      |
|----|------|------|------|------|------|------|------|
| 49 | 1.07 | 0.42 | 0.45 | 0.93 | 0.99 | 0.20 | 0.43 |
| 50 | 1.05 | 0.42 | 0.45 | 1.00 | 1.00 | 0.21 | 0.43 |
| 51 | 0.99 | 0.45 | 0.48 | 0.91 | 0.99 | 0.25 | 0.46 |

Bütün petrolerin GC izleri düşük, karbon tercih indeksi (CPI) 0.72-1.05 (Çizelge 4.7) aralığında olan benzer bir n-alkan çıktısı ortaya koymaktadır. 34, 47 nolu örnekler için CPI değeri 1.0'dan yüksektir; bu, tek sayı n-alkanların baskın olduğu anlamına gelir. Kalan tüm petrol numuneleri için CPI değerleri belirgin olarak 1.0'dan küçüktür; bu çift sayılı n-alkanların baskın olduğu anlamına gelir ve düşük termal olgunluğu gösterir. Düşük karbon tercih indeksi (CPI) 1.0'a yakın değerlerle analiz edilen petrol örneklerinin denizel kaynak kayadan türediğini ve az miktarda karasal organik madde içerdiğini gösterir (Kara vd. 2008). OEP değeri 42, 43, 48, 50 nolu örneklerde 1.0'a eşit ve termal olgunluğu gösterir. 1.0'ın altındaki CPI veya OEP değerlere sahip olan diğer petrol örnekleri karbonatlı kaynak kayadan veya hipersalin ortamda, düşük olgunlukta oluştuğunu belirtir. OEP değerleri de (0.94-1) CPI değerleri gibi aynı sonucu vermektedir (Çizelge 4.7). OEP-CPI diyagramında (Adedosu 2009) örneklerin olgun olduğunu işaret eder (Şekil 4.36). CPI ve Pr/Ph diyagramı 34, 57 ve 50 nolu örneklerin denizel ortamda çökeldiğini, diğer örneklerin ise tuzlu ortamda karbonat veya evaporit kaynak kayadan türetildiğini gösterir (Şekil 4.37) (Peters vd. 2005; Hakimi vd. 2019).



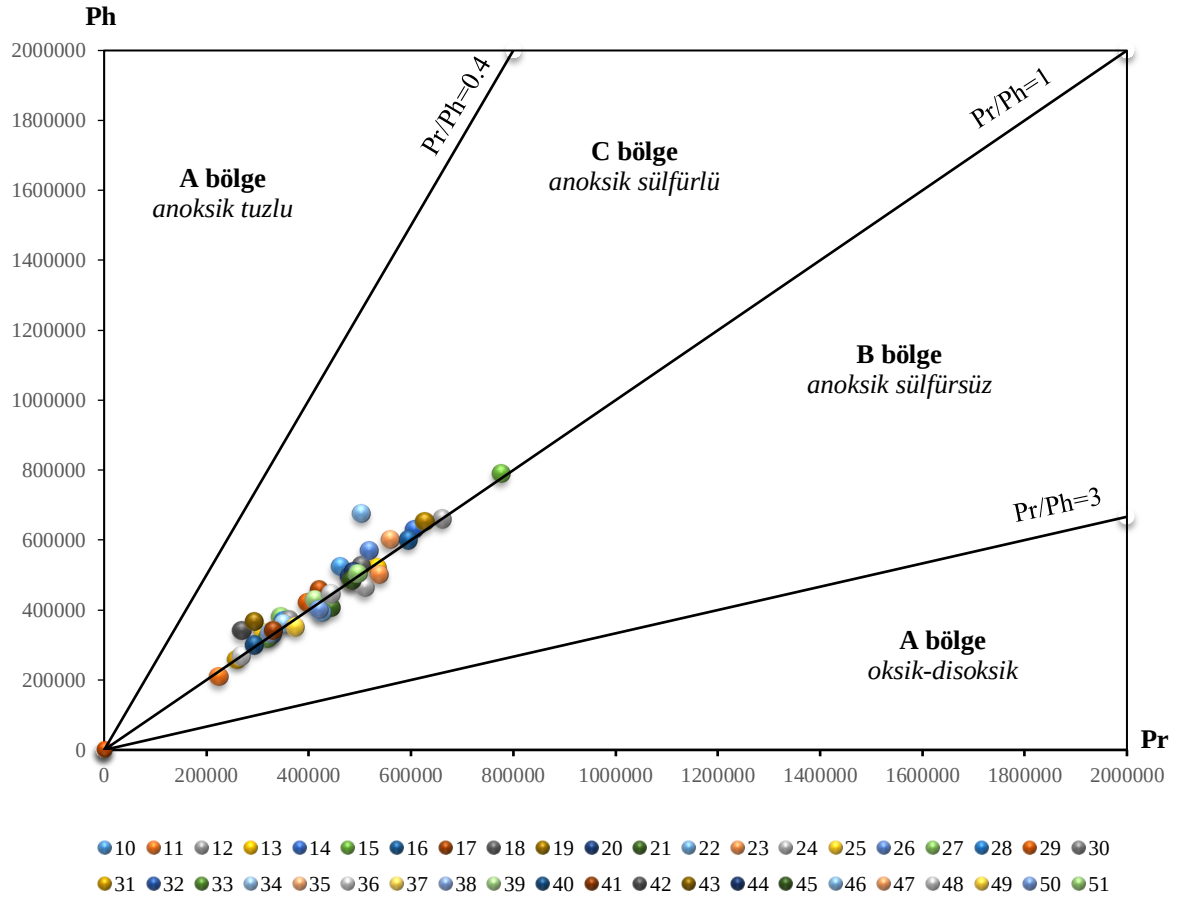
**Şekil 4. 36.** OEP-CPI diyagramına göre olgunlaşma düzeyi (Adedosu 2009'dan değiştirilerek alınmıştır)



**Şekil 4.37.** Kaynağa bağlı normal alkan ve izoprenoid oranları (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

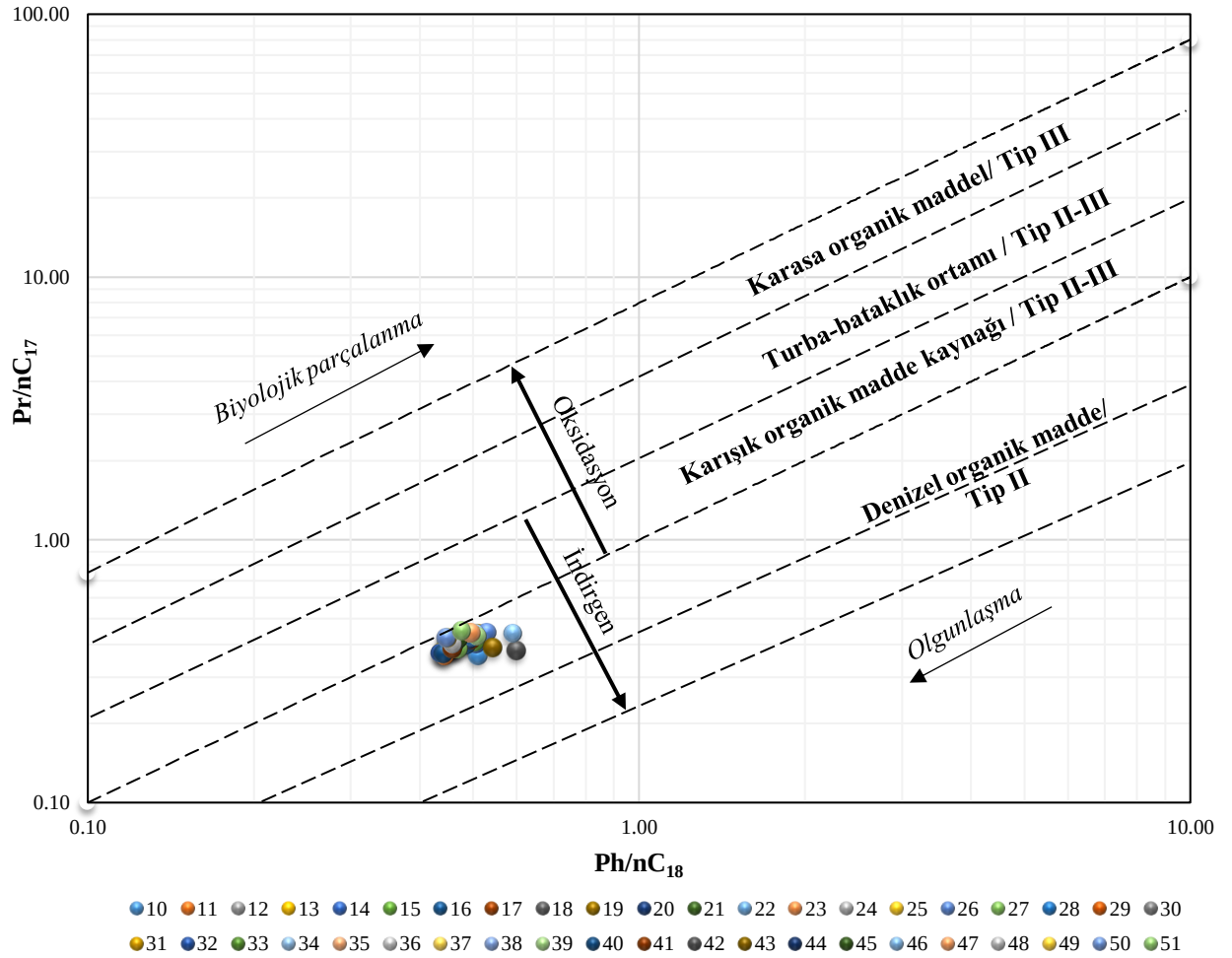
Bazı n-alkanların oranları sediment veya kaya özütlerindeki büyük miktarda karasal ve denizel hidrokarbondaki değişiklikleri tanımlamak için kullanılabilir. Örneğin, çeşitli kayalardaki karasal/denizel oranlarının (TAR) daha yüksek olması sucul kaynaklara göre havzaya daha fazla karasal girdi (input) olduğunu göstermektedir (Bourbonniere ve Meyers 1996). İncelenen örneklerde TAR oranı 0.09-0.80 arasında değişmekte olup, denizel girdinin olduğuna işaret etmektedir.

Normal yapıdaki alkanlar izoprenoidlere göre daha baskındır. Pristan (Pr) (2,6,10,14-tetrametil pentadekan) ve Fitan (Ph) (2,6,10,14-tetrametil heksadekan) en yaygın izoprenoid bileşikleridir. Pr/Ph oranı çökme ortamının redoks koşullarını, organik madde türü ve ortamı gösteren, sık kullanılan jeokimyasal parametredir (Chandra vd. 1994; Didyk vd. 1978, Large ve Gize 1996; Powell ve Mckirdy 1973; Tissot ve Welte 1984; Peters vd. 2005). Asiklik izoprenoid biyomarkerler analiz edilen petrol numunelerinin gaz kromatogramında bulunur ve izoprenoidlerden Pr/Ph, Pr/nC<sub>17</sub>, Ph / nC<sub>18</sub> oranları hesaplanmıştır (Çizelge 4.7). İncelenen örneklerdeki hesaplanan Pr/ Ph oranları 0.74 ile 1.09 arasında olup, ham petrolün birikimi sırasında hipersalin veya karbonat ortamın ve anoksik koşulların baskın olduğunu gösterir (Didyk vd. 1978; Chandra vd. 1994; Özçelik ve Altunsoy 2005; Özçelik vd. 2009; Escobar vd. 2011; Hakimi vd. 2012; Makeen vd. 2015). Ayrıca, izoprenoid değerleri organik madde anoksik sülfürlü/sülfürsüz koşullar altında çökeldiğini göstermektedir (Şekil 4.38).



**Şekil 4.38.** Pr-Ph diyagramına göre çökeltme koşulları (Hakimi vd. 2012'den değiştirilerek alınmıştır)

İncelen örneklerde Pristan/ $nC_{17}$  oranı 0.36-0.45 ve fitan/ $nC_{18}$  oranı 0.44-0.60 arasındadır. Düşük  $Pr/nC_{17}$  ve  $Ph/nC_{18}$  (<1) değerleri (Çizelge 4.7) yüksek ısısal olgunluğun bir göstergesidir.  $Pr/C_{17}$  ve  $Ph/C_{18}$  oranları arasındaki ilişki düşük  $Pr/Ph$  oranlarıyla tutarlıdır ve analiz edilen petrolerin Connan-Cassou diyagramına göre indirgeyici koşullar altında çöktürülmüş denizel organik maddeler içeren bir kaynak kayadan elde edildiğini doğrular (Şekil 4.39) (Connan vd. 1986; Connan ve Cassou 1980; Hunt 1996; Peters vd. 2005; Tissot ve Welte 1984; Volkman ve Maxwell 1986).



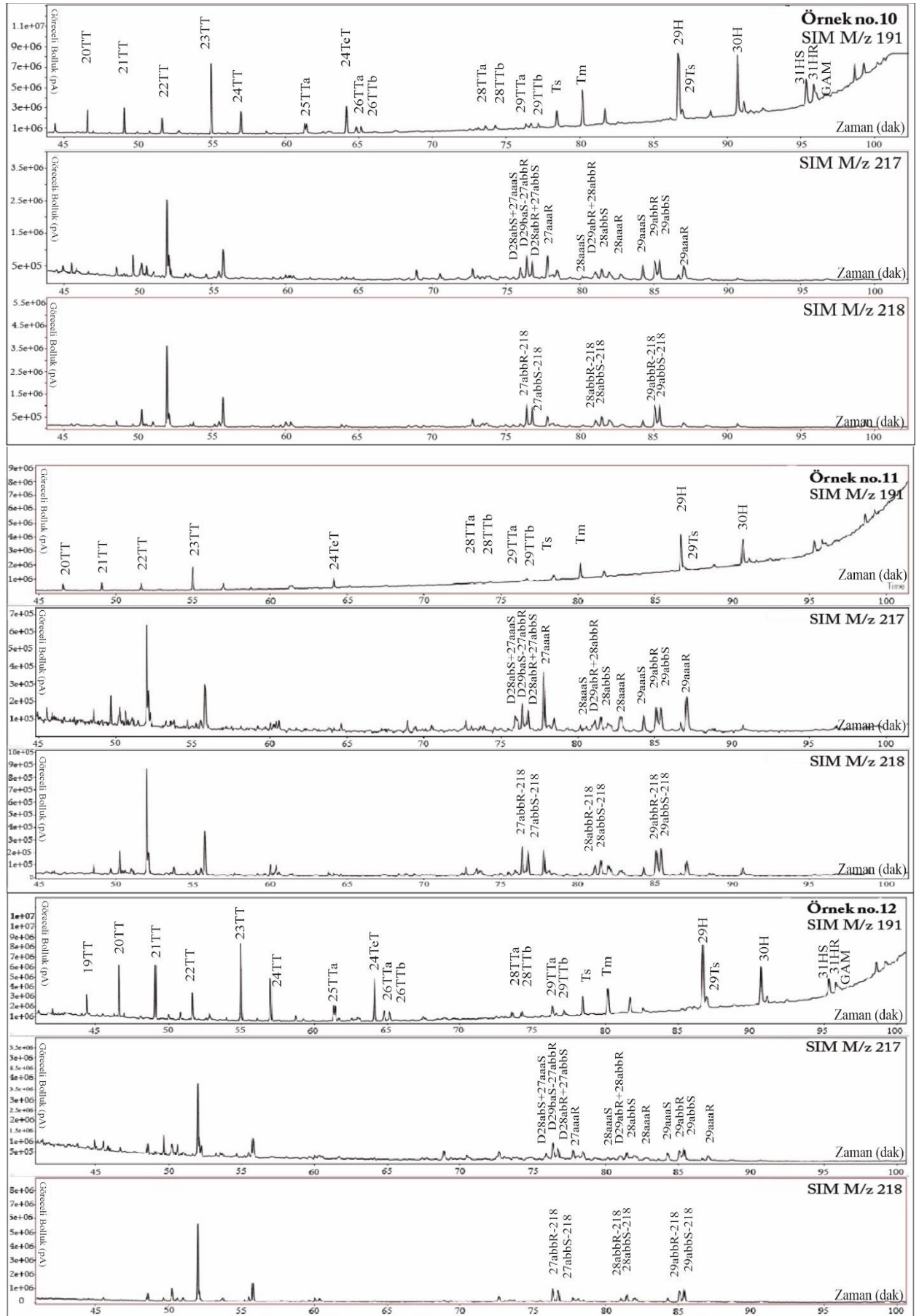
**Şekil 4.39.**  $Pr/nC_{17}$ - $Ph/nC_{18}$  diyagramında incelenen örneklerin çökelme ortamı özellikleri ve organik madde tipleri (Hunt 1996'dan değiştirilerek alınmıştır)

Artan sıcaklıkla, izoprenoidler n-alkanlara kıyasla daha kolay bir şekilde ayrışır. İzoprenoidlerin konsantrasyonları toplamının ve n-alkanların  $(Pr + Ph) / (nC_{17} + nC_{18}) = K_i$ 'nin (izoprenoid katsayısı) yakın kromatografik tutulum oranı, petrolün oluşum periyodunda olduğu maksimum sıcaklıkları tahmin etmemize izin verir. İncelenen petrol örnekleri için izoprenoid katsayısı, 0.40-0.48 aralığında olup, petrol oluşumu işleminin daha yüksek sıcaklıklarda ilerlediğini gösterir (Çizelge 4.7).

Çalışılan kayaçların OM'sinin litofasiyel ve jeokimyasal özellikleri, petrolerin doymuş ve aromatik fraksiyonlarının kromatografi-kütle spektrometrik çalışmalarının sonuçlarıyla da doğrulanmaktadır.

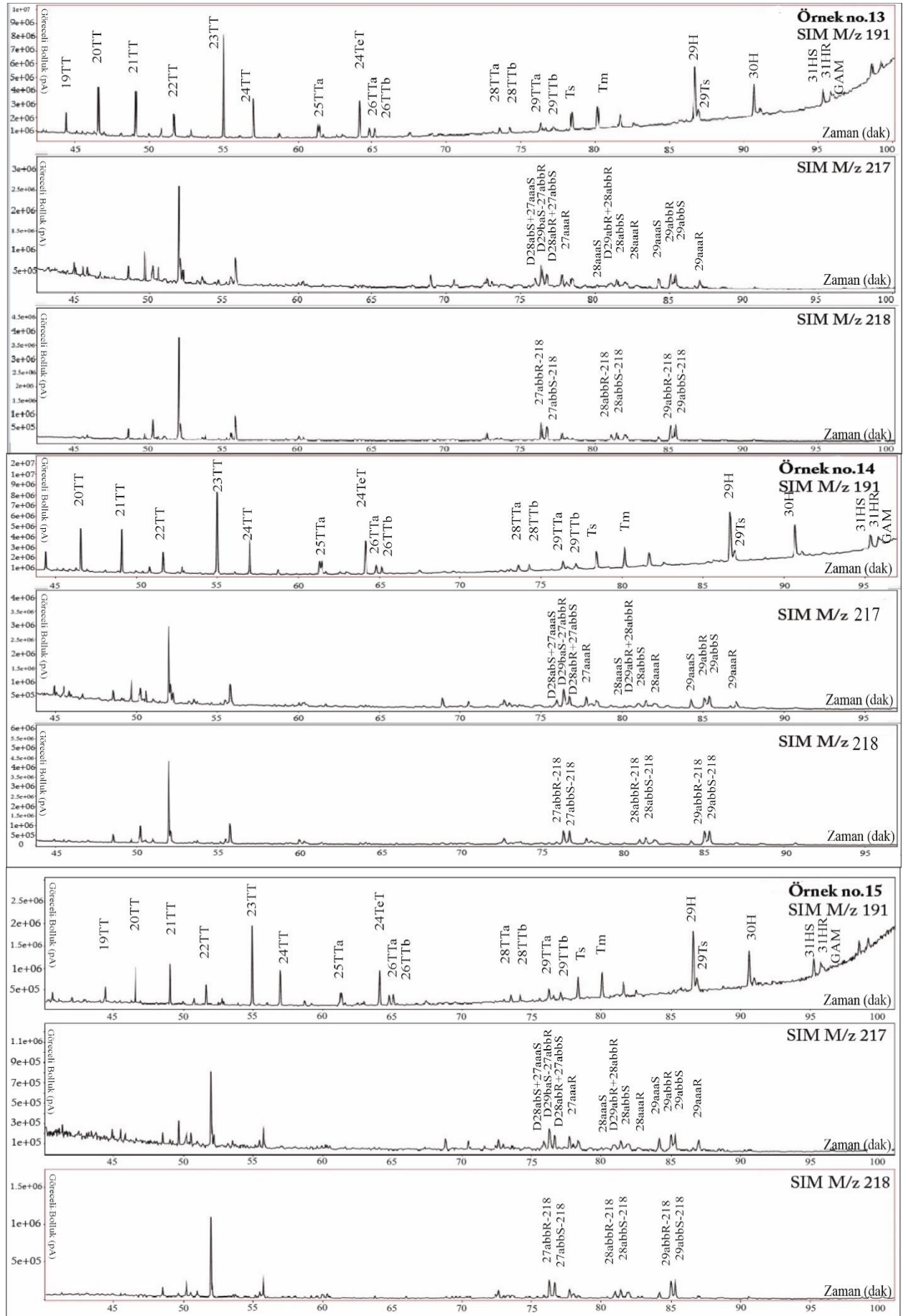
#### 4.4.5.2 Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometrik Analizler

Terpanlar ve steranlar polisiklik biyomarkerlerdir. Terpanlar trisiklik ve pentasiklik yapılarla temsil edilir. Kuyulardaki petrolerde trisiklik terpanların (heilantalar) pentasiklikten (hopanlar) fazla olması denizel petrolere ait bir özelliktir (Şekil 4.40).

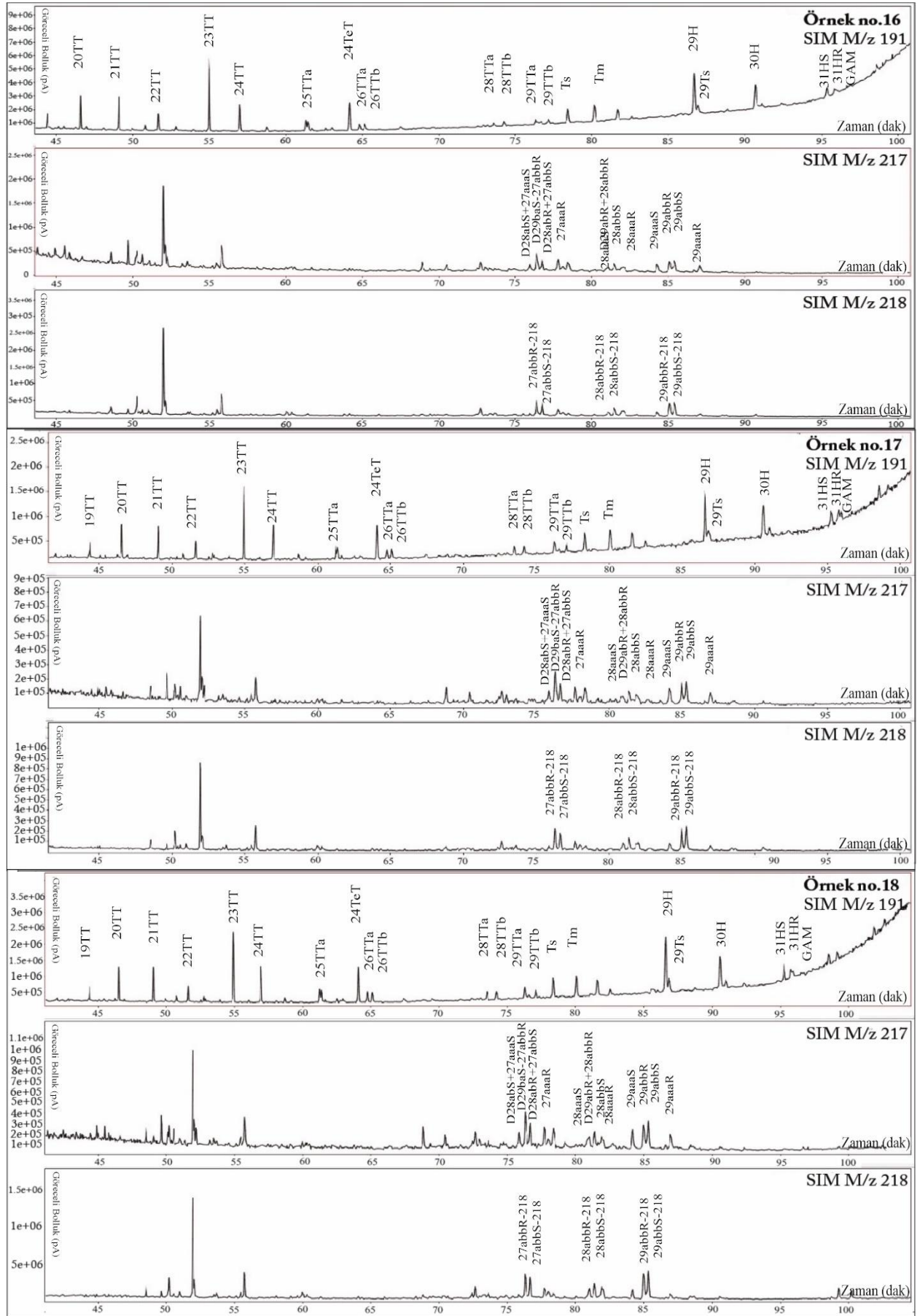


Şekil 4. 40. Terpanlar (hopanlar), steranlar / diasteranlar, izosteranlarının kütle fragmentogramı

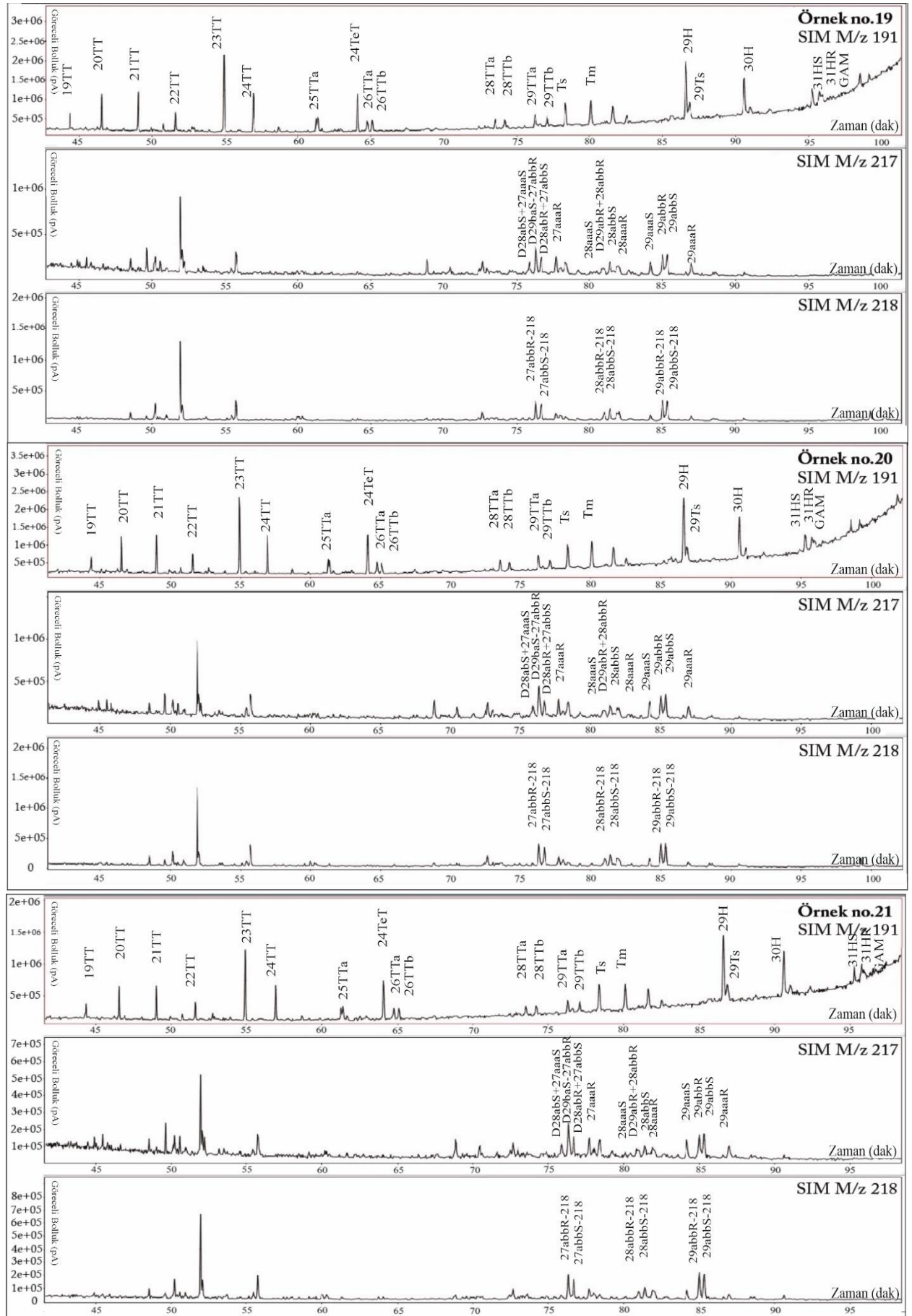




Şekil 4.40'in devamı

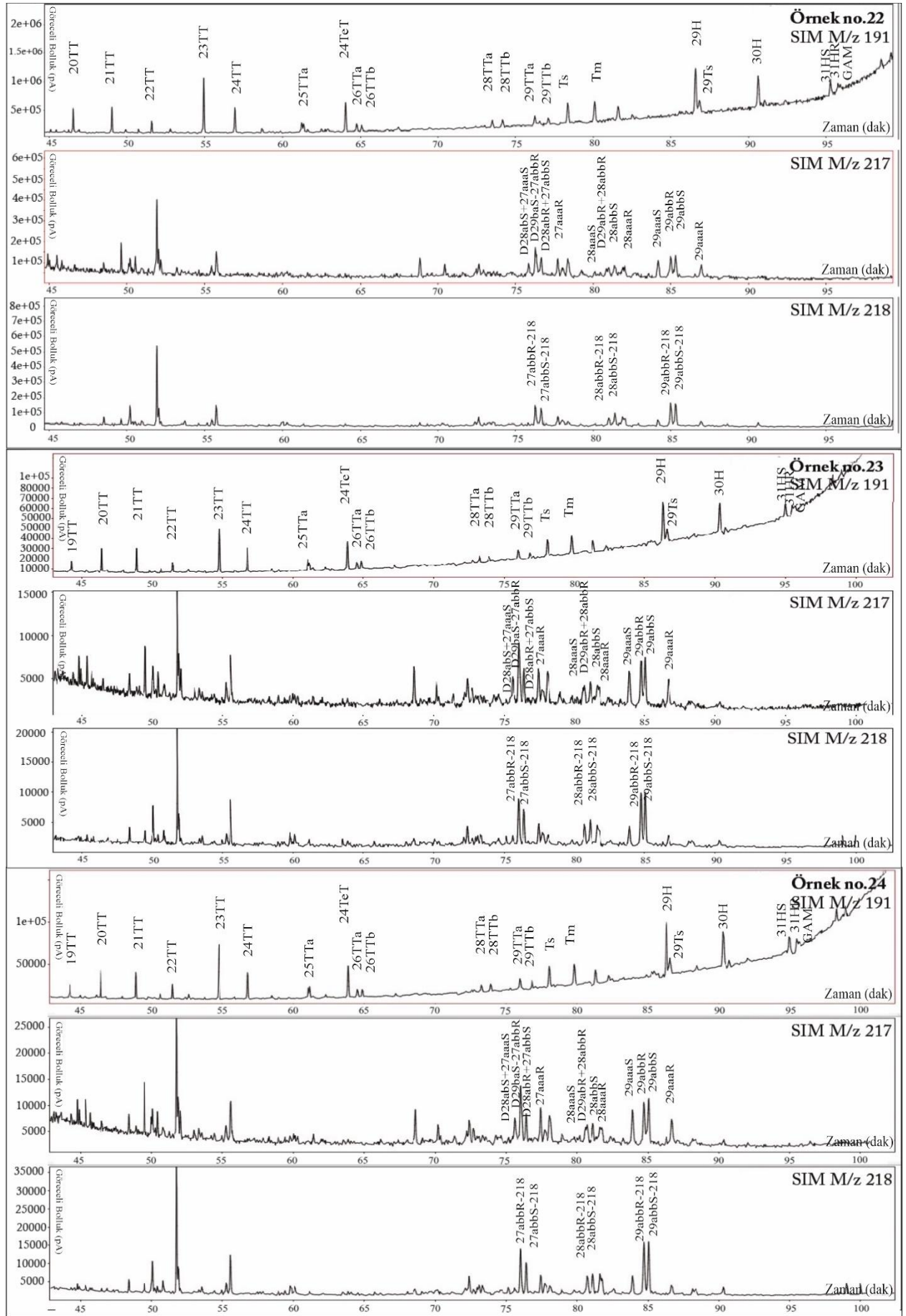


Şekil 4.40' in devamı

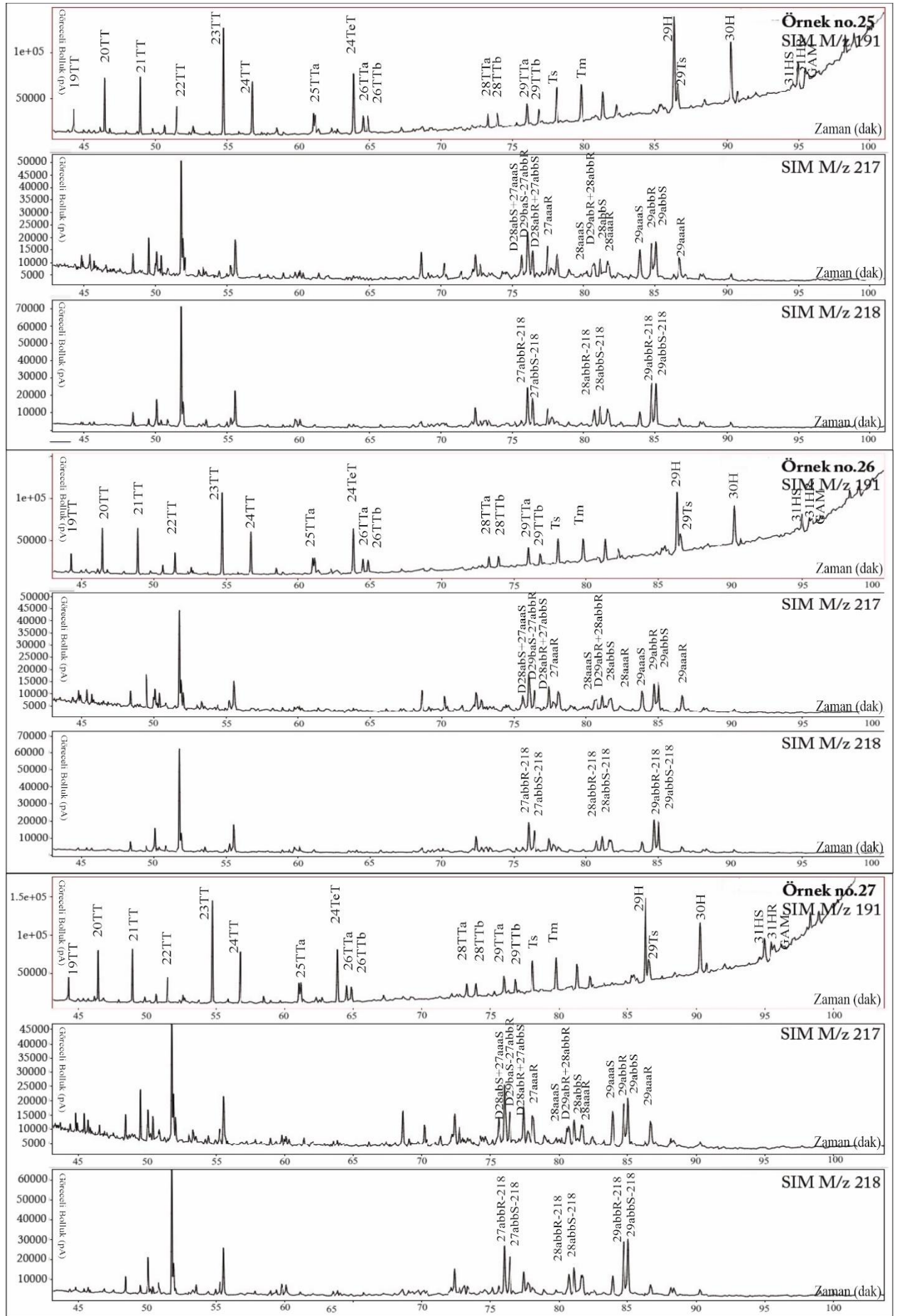


Şekil 4.40'ın devamı

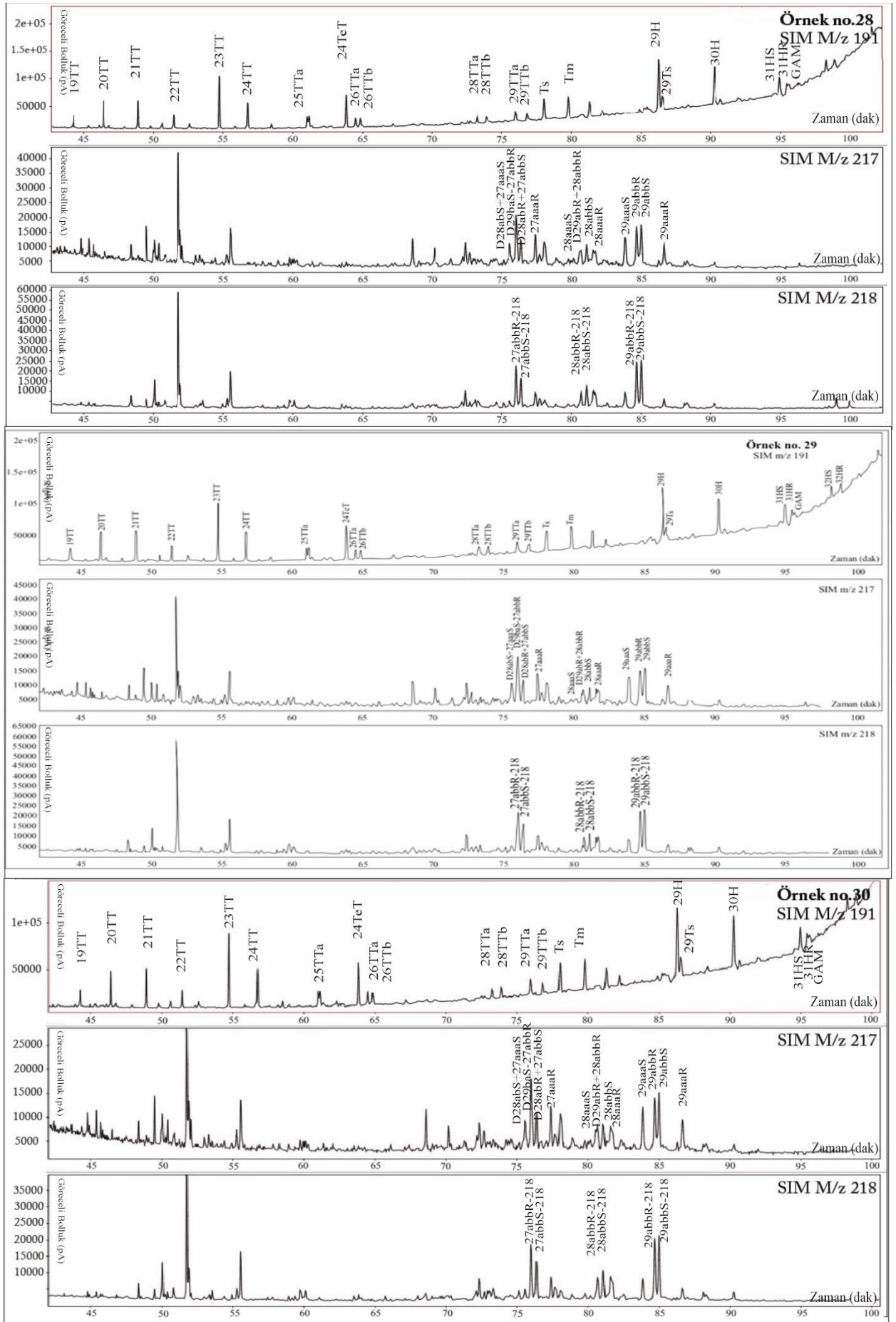




Şekil 4.40'n devamı

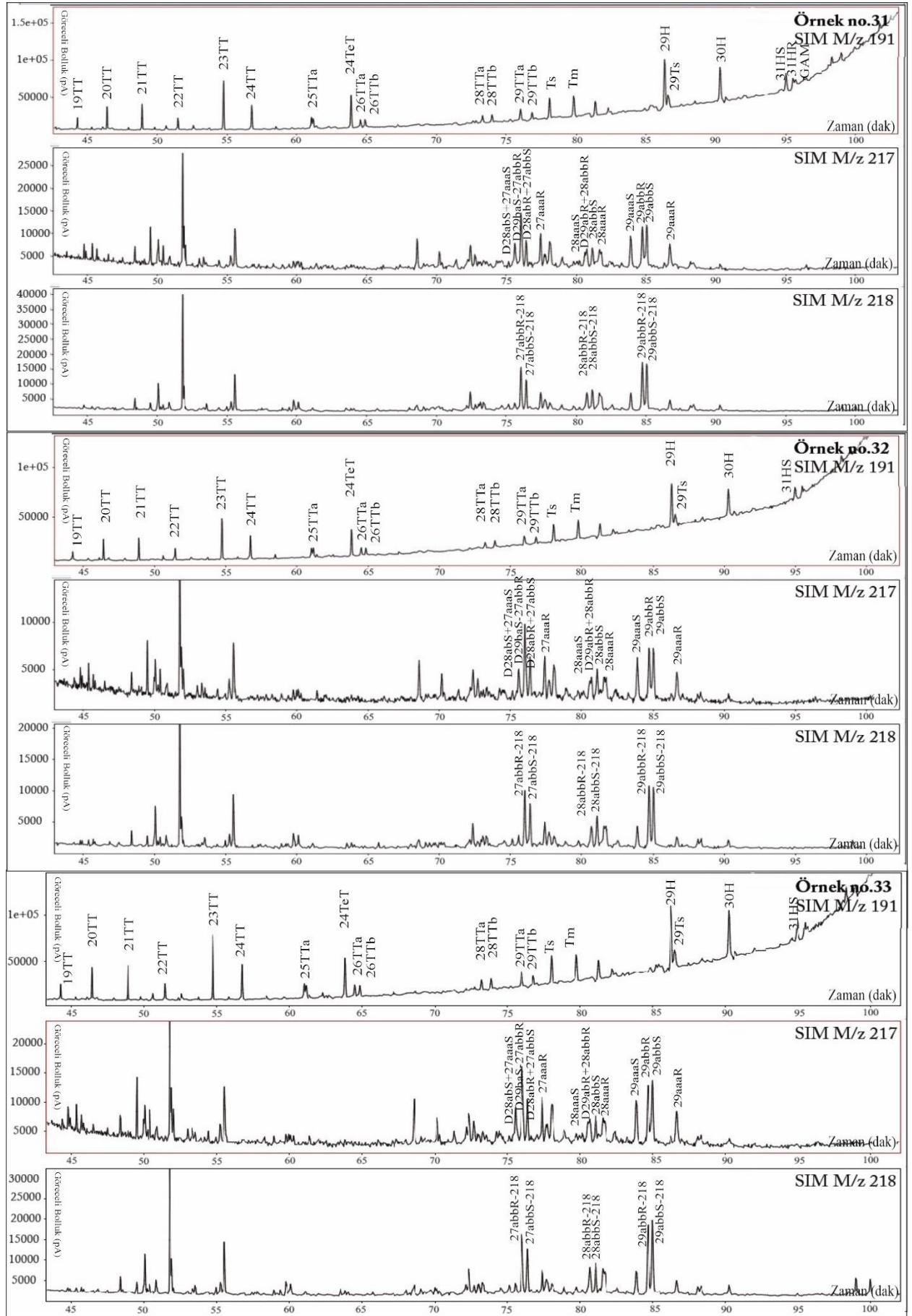


Şekil 4.40'in devamı



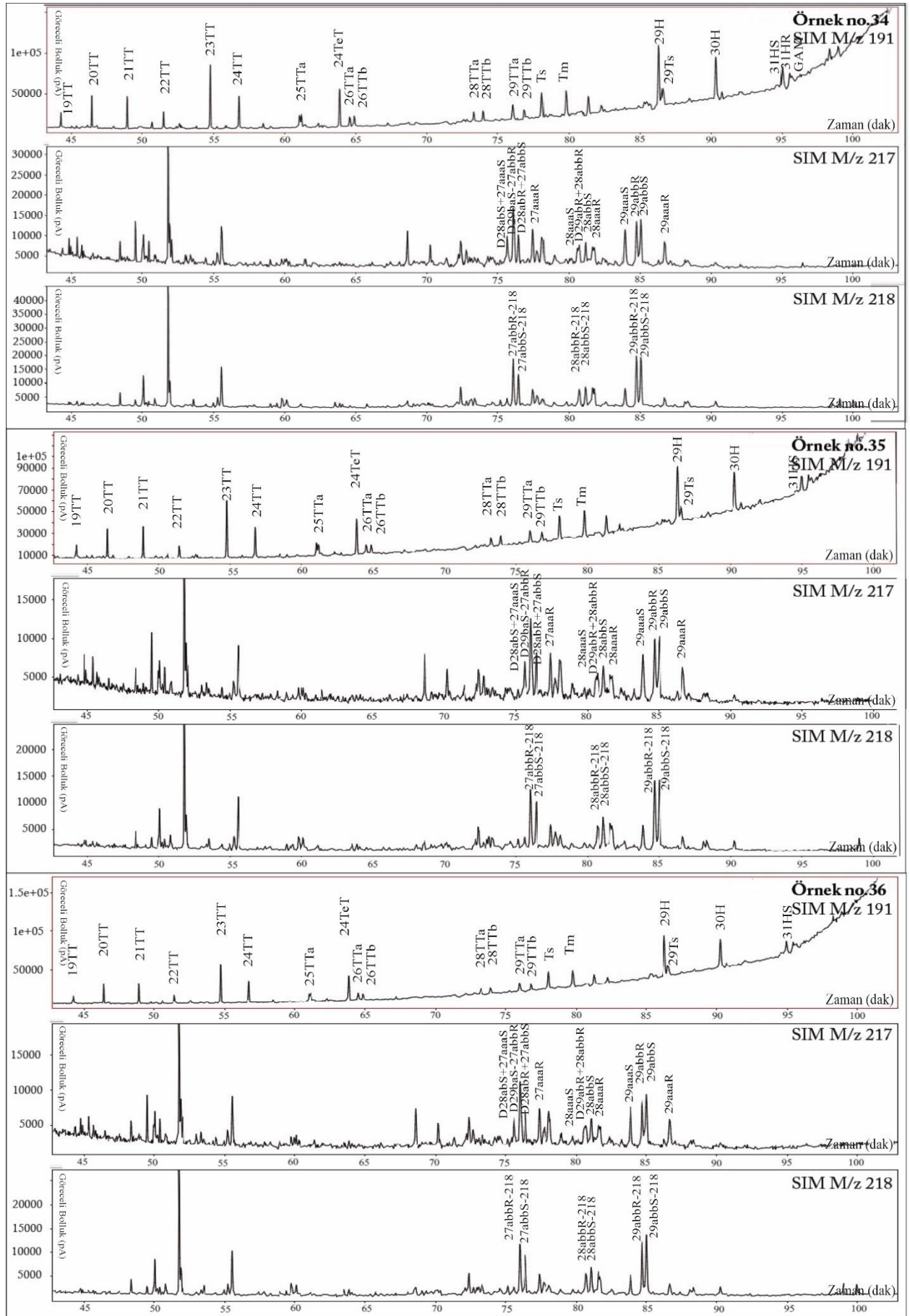
Şekil 4.40'in devamı



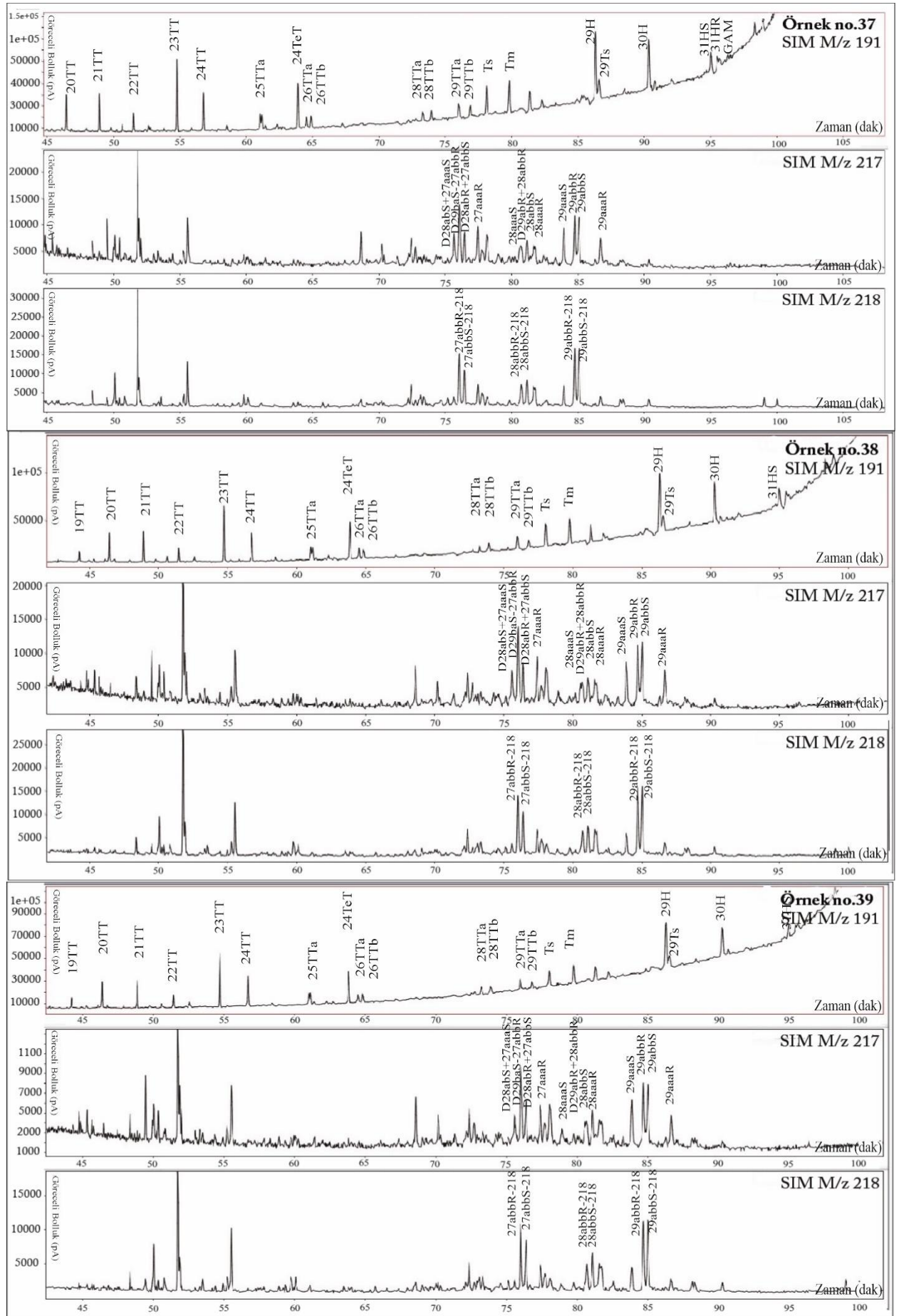


Şekil 4.40'in devamı

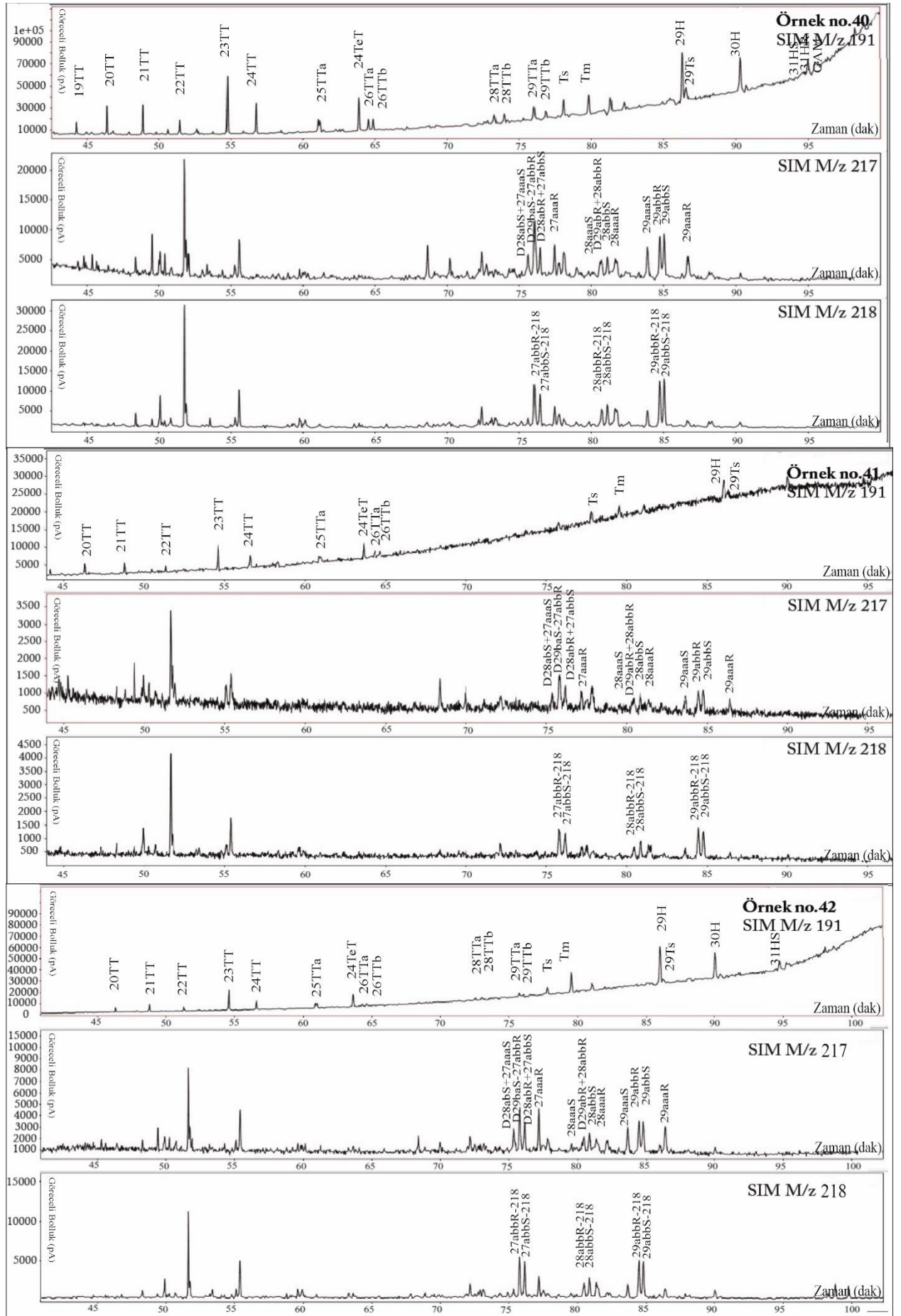




Şekil 4.40'in devamı

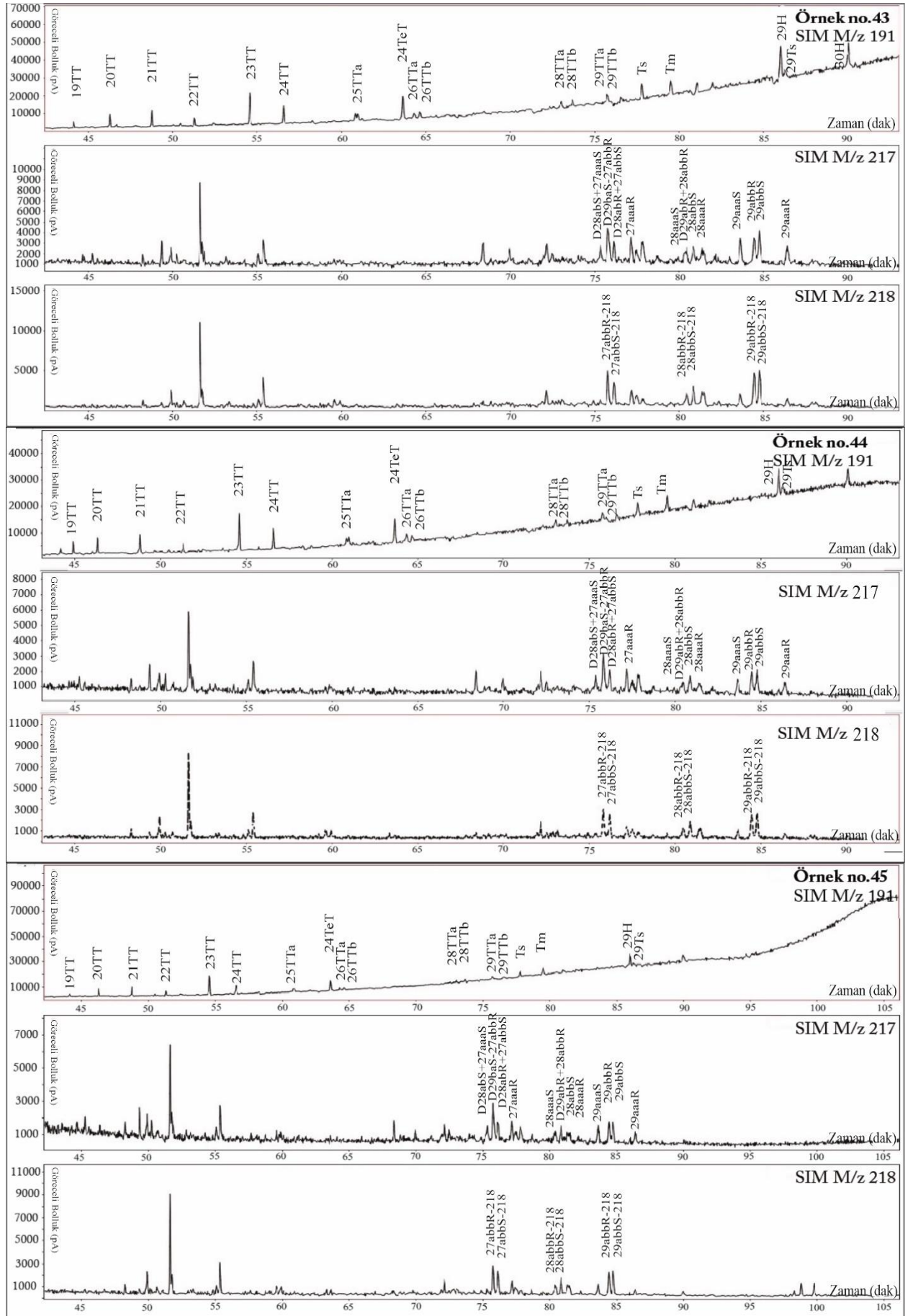


Şekil 4.40'ın devamı

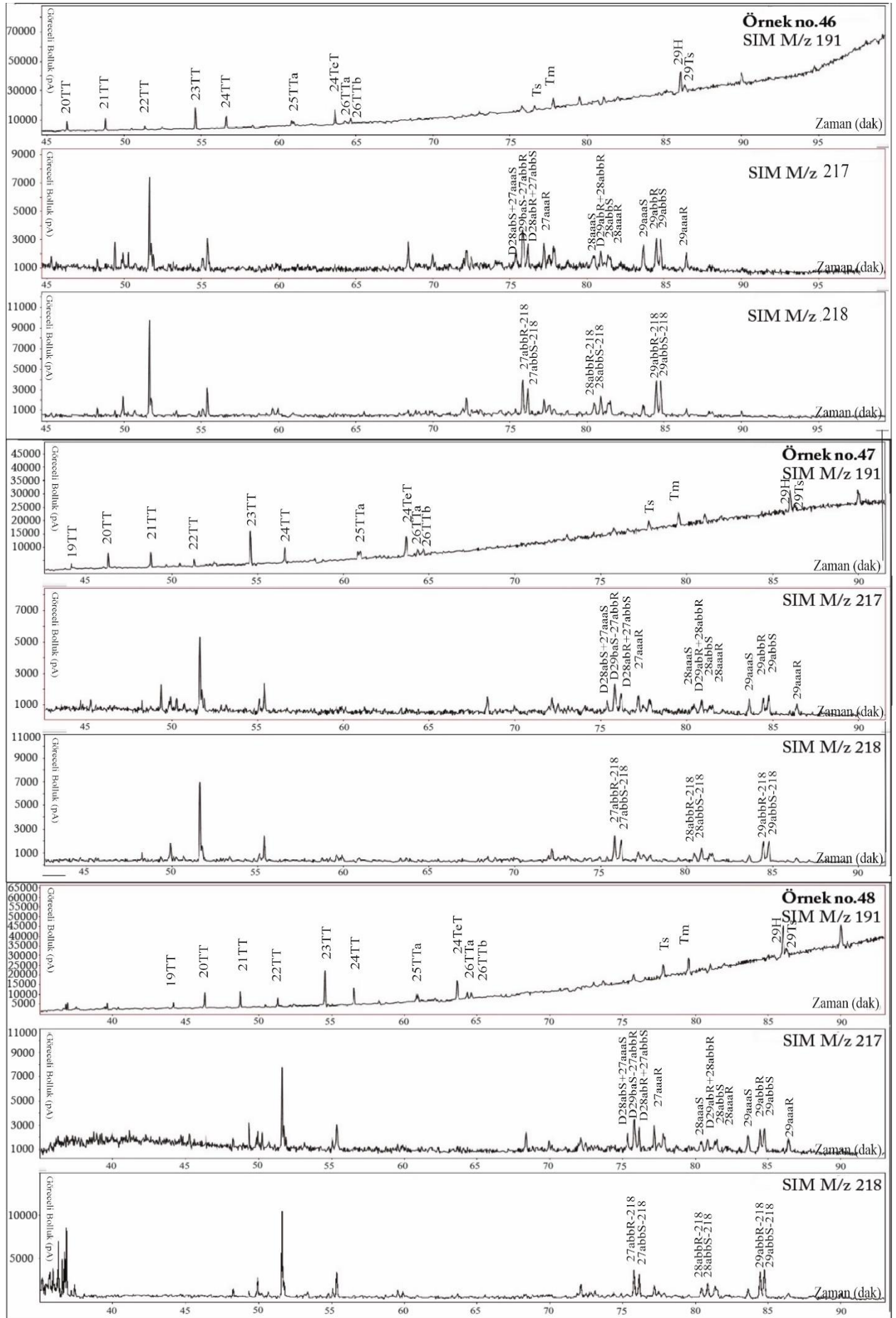


Şekil 4.40'in devamı

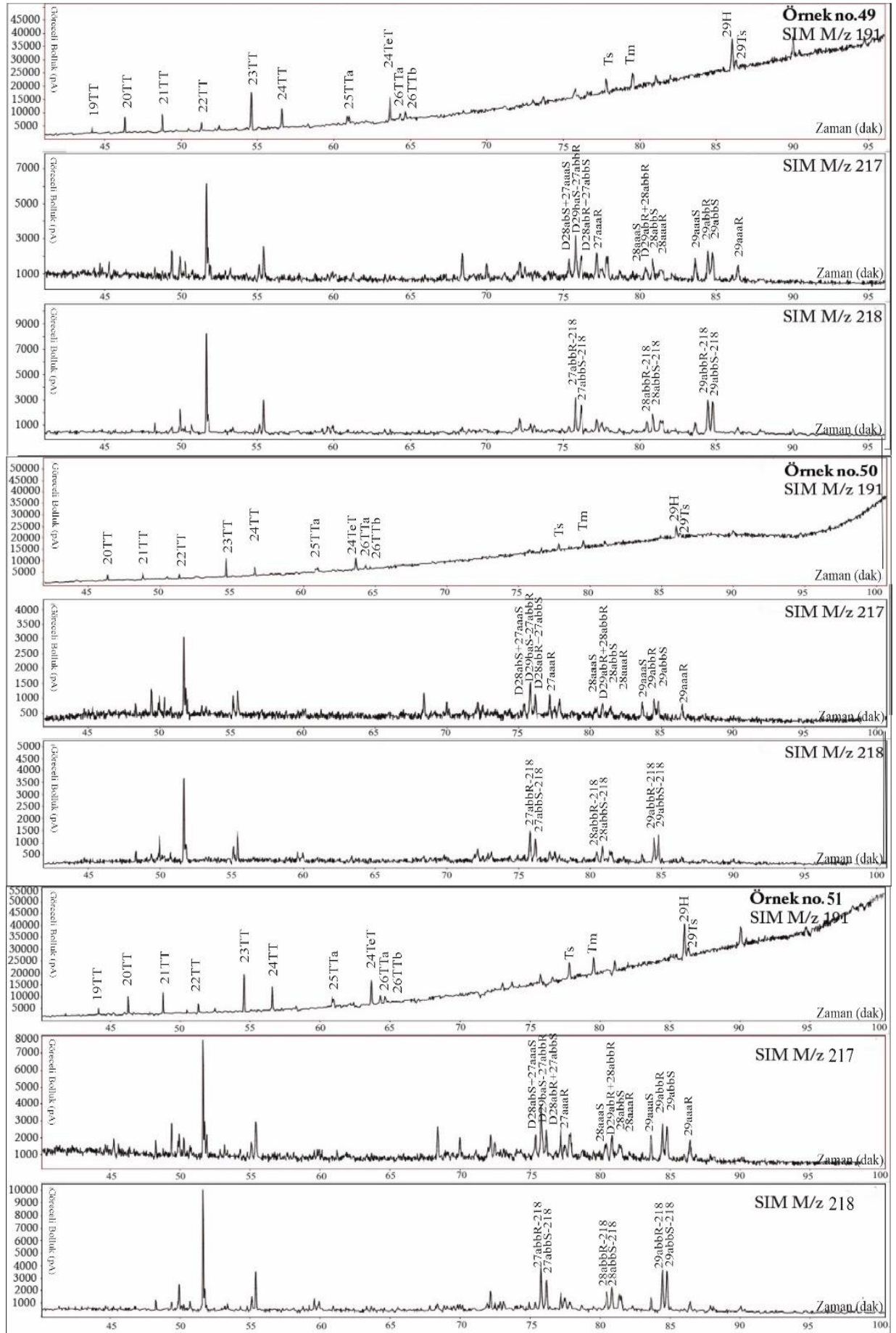




Şekil 4.40'ın devamı



Şekil 4.40'in devamı



Şekil 4.40'in devamı

Çizelge 4. 8. Çalışmada gaz kromatografi-kütle spektrometrisi ile elde edilen petrolerin sonuçları

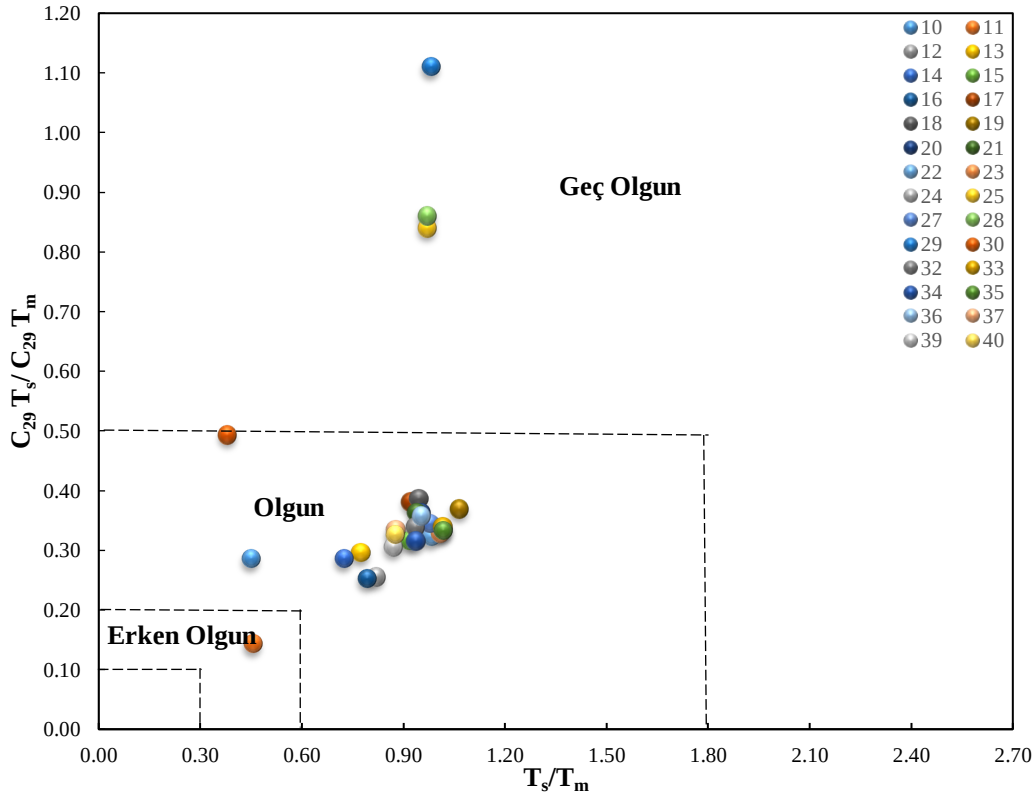
| Örnek No | Parametreler |                   |                           |                     |                   |      |                         |                   |              |              |              |                   |                              |                                                       |                 |
|----------|--------------|-------------------|---------------------------|---------------------|-------------------|------|-------------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------|
|          | $T_s/T_m$    | $T_s/(T_s + T_m)$ | $C_{29} T_s / C_{29} T_m$ | $C_{29} / C_{30} H$ | Moretan/ $C_{30}$ | HISO | $C_{31} 22R / C_{30} H$ | Gamaseran indeksi | $C_{27}, \%$ | $C_{28}, \%$ | $C_{29}, \%$ | $C_{29} / C_{27}$ | $C_{29} 20S / (20S+20R), \%$ | $C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta), \%$ | $C_{28}/C_{29}$ |
| 10       | 0.45         | 0.31              | 0.29                      | 3.28                | 0.31              | 0.57 | 1.34                    | 0.45              | 41           | 18           | 41           | 1.01              | 52                           | 58                                                    | 0.44            |
| 11       | 0.46         | 0.31              | 0.14                      | 5.40                | 0.37              | 0.56 | 1.45                    | 0.67              | 41           | 19           | 40           | 0.99              | 34                           | 48                                                    | 0.46            |
| 12       | 0.82         | 0.45              | 0.25                      | 7.17                | 0.36              | 0.56 | 1.37                    | 0.66              | 40           | 19           | 41           | 1.02              | 57                           | 62                                                    | 0.46            |
| 13       | 0.77         | 0.44              | 0.30                      | 8.47                | 0.68              | 0.55 | 1.92                    | 0.60              | 41           | 19           | 40           | 0.99              | 56                           | 61                                                    | 0.48            |
| 14       | 0.72         | 0.42              | 0.28                      | 7.38                | 0.39              | 0.57 | 1.42                    | 0.34              | 41           | 19           | 40           | 0.99              | 58                           | 60                                                    | 0.46            |
| 15       | 0.92         | 0.48              | 0.32                      | 5.81                | -                 | 0.55 | 1.24                    | 0.46              | 38           | 19           | 43           | 1.11              | 55                           | 60                                                    | 0.44            |
| 16       | 0.79         | 0.44              | 0.25                      | 8.20                | -                 | 0.60 | 1.15                    | 0.41              | 42           | 20           | 39           | 0.92              | 57                           | 60                                                    | 0.51            |
| 17       | 0.92         | 0.48              | 0.38                      | 4.78                | 1.32              | 0.55 | 0.56                    | 0.46              | 38           | 19           | 43           | 1.14              | 57                           | 61                                                    | 0.45            |
| 18       | 0.94         | 0.49              | 0.39                      | 5.07                | -                 | 0.57 | 1.00                    | 0.72              | 37           | 20           | 43           | 1.15              | 55                           | 60                                                    | 0.46            |
| 19       | 1.06         | 0.52              | 0.37                      | 6.48                | 1.81              | 0.59 | 0.61                    | 0.68              | 37           | 21           | 42           | 1.13              | 52                           | 60                                                    | 0.50            |
| 20       | 0.95         | 0.49              | 0.36                      | 5.55                | 1.41              | 0.70 | 0.50                    | 0.80              | 38           | 19           | 43           | 1.15              | 58                           | 61                                                    | 0.44            |
| 21       | 0.94         | 0.48              | 0.36                      | 4.57                | 0.41              | 0.51 | 1.20                    | 0.41              | 38           | 18           | 44           | 1.14              | -                            | -                                                     | 0.42            |
| 22       | 0.98         | 0.50              | 0.32                      | 5.49                | -                 | 0.58 | 1.01                    | 0.52              | 37           | 20           | 43           | 1.18              | 57                           | 59                                                    | 0.46            |
| 23       | 1.01         | 0.50              | 0.33                      | 5.74                | 0.45              | 0.58 | 1.29                    | 0.66              | 32           | 21           | 46           | 1.43              | -                            | -                                                     | 0.46            |
| 24       | 1.01         | 0.50              | 0.33                      | 6.25                | 0.40              | 0.59 | 1.33                    | 0.72              | 34           | 21           | 45           | 1.29              | 48                           | 57                                                    | 0.47            |
| 25       | 0.97         | 0.49              | 0.84                      | 2.73                | 0.58              | 0.58 | 1.23                    | 0.80              | 34           | 21           | 45           | 1.31              | -                            | -                                                     | 0.46            |
| 27       | 0.98         | 0.49              | 0.34                      | 6.32                | 0.59              | 0.59 | 1.14                    | 0.89              | 33           | 22           | 45           | 1.37              | -                            | -                                                     | 0.48            |
| 28       | 0.97         | 0.49              | 0.86                      | 2.25                | 0.62              | 0.58 | 1.37                    | 0.72              | 32           | 22           | 47           | 1.48              | -                            | -                                                     | 0.46            |
| 29       | 0.98         | 0.50              | 1.11                      | 1.94                | 0.54              | 0.56 | 1.41                    | 0.74              | 32           | 21           | 46           | 1.45              | -                            | -                                                     | 0.46            |
| 30       | 0.38         | 0.28              | 0.49                      | 4.39                | 0.67              | 0.58 | 1.54                    | 0.72              | 33           | 21           | 46           | 1.42              | -                            | -                                                     | 0.45            |
| 32       | 0.93         | 0.48              | 0.34                      | 5.98                | 0.58              | 0.56 | 1.32                    | 0.73              | 33           | 21           | 46           | 1.41              | -                            | -                                                     | 0.46            |



Çizelge 4.8'in devamı

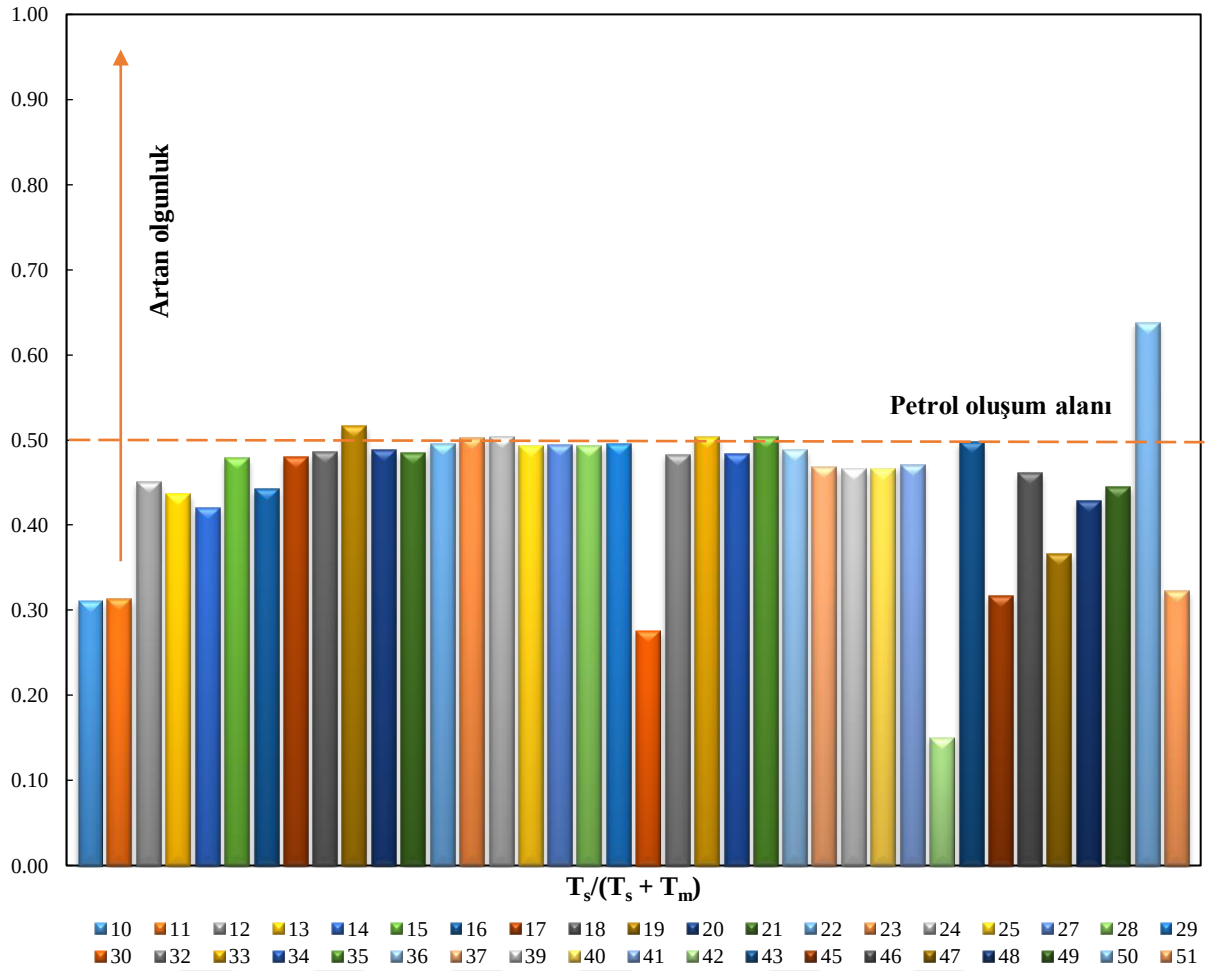
|     |    |      |      |      |      |      |      |      |      |    |    |    |      |    |     |      |
|-----|----|------|------|------|------|------|------|------|------|----|----|----|------|----|-----|------|
| 116 | 33 | 1.01 | 0.50 | 0.34 | 6.27 | 0.63 | 0.58 | 1.33 | 0.74 | 32 | 22 | 46 | 1.43 | -  | -   | 0.47 |
|     | 34 | 0.94 | 0.48 | 0.31 | 6.25 | 0.61 | 0.58 | 1.31 | 0.74 | 34 | 21 | 45 | 1.34 | -  | -   | 0.46 |
|     | 35 | 1.02 | 0.50 | 0.33 | 6.03 | 0.60 | 0.57 | 1.26 | 0.84 | 34 | 21 | 45 | 1.33 | -  | -   | 0.48 |
|     | 36 | 0.95 | 0.49 | 0.36 | 5.95 | 0.75 | 0.60 | 1.31 | 0.79 | 33 | 21 | 46 | 1.40 | -  | -   | 0.45 |
|     | 37 | 0.88 | 0.47 | 0.33 | 6.29 | 0.61 | 0.59 | 1.25 | 0.73 | 32 | 22 | 47 | 1.46 | -  | -   | 0.47 |
|     | 39 | 0.87 | 0.47 | 0.30 | 5.95 | 0.59 | 0.60 | 1.15 | 0.80 | 33 | 21 | 46 | 1.40 | -  | -   | 0.45 |
|     | 40 | 0.87 | 0.47 | 0.33 | 5.98 | 0.66 | 0.59 | 1.34 | 0.70 | 32 | 22 | 46 | 1.42 | -  | -   | 0.49 |
|     | 41 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 36 | 23 | 40 | 1.10 | 54 | 36  | 0.58 |
|     | 42 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 37 | 22 | 41 | 1.10 | -  | -   | 0.53 |
|     | 43 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 31 | 22 | 47 | 1.52 | 55 | 60  | 0.47 |
|     | 44 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 35 | 24 | 41 | 1.18 | 55 | 71  | 0.57 |
|     | 45 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 40 | 19 | 40 | 1.00 | 61 | 60  | 0.47 |
|     | 46 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 35 | 22 | 43 | 1.24 | -  | -   | 0.52 |
|     | 47 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 40 | 23 | 37 | 0.94 | -  | -   | 0.62 |
|     | 48 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 36 | 21 | 43 | 1.19 | 54 | 57  | 0.49 |
|     | 49 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 35 | 23 | 42 | 1.20 | 60 | 59  | 0.56 |
|     | 50 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 36 | 24 | 40 | 1.12 | 68 | 100 | 0.59 |
|     | 51 | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 35 | 23 | 43 | 1.23 | 57 | 58  | 0.53 |

Termal olgunluğu belirleyen parametrelerden biri moretan /  $C_{30}$  hopan oranı,  $T_s/(T_s+T_m)$  oranı veya  $T_s/T_m$ 'dir. Termal olgunlaşma sırasında  $T_m$   $T_s$ 'den daha az dayanıklı olmasına rağmen (Seifert ve Moldowan 1978),  $T_s/T_m$  oranı kaynak malzemesine bağlıdır (Moldowan ve Fago 1986). İncelenen örneklerde  $T_s/T_m$  oranı 0.18-1.76 arasında değişmektedir. 19, 23, 24, 33, 35, 50 nolu örneklerde  $T_s/T_m$  oranı 1'den büyük olup geç olgun kaynak kayayı gösterir. 42 nolu örnekte  $T_s/T_m$  oranı 0.18 ve olgunlaşmamış kaynak kayayı gösterir. Diğer petrol örneklerinde  $17\alpha$  (H) - 22,29,30-trisnorhopan ( $T_m$ )  $18\alpha$  (H) - 22,29,30-trisnorneohopan ( $T_s$ )' den baskındır ve olgunlaşmış kaynak kayayı gösterir (Çizelge 4.8).  $C_{29} T_s / C_{29} T_m$  ve  $T_s/T_m$  olgunluk parametreline göre 11 nolu örnek dışında tüm incelenen örnekler olgun ve geç olgun aralığındaki kaynak kayayı göstermektedir (Şekil 4.41).



**Şekil 4.41.** Örneklerin olgunlaşma derecesini gösteren  $C_{29} T_s / C_{29} T_m$  -  $T_s/T_m$  diyagramı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

$T_s/(T_s+T_m)$  oranı olgunluğa ve kaynak kaya litolojisine bağlıdır (Peters ve Moldowan 1993).  $T_m$ 'in katajenez sırasındaki dayanıklılığı  $T_s$  ile karşılaştırıldığında daha düşüktür bu nedenle  $T_s/(T_s+T_m)$  oranı farklı kaynak kaya olgunluklarını gösterebilir. Ayrıca, kaynak kaya mineralojisinden de etkilenir.  $T_s/(T_s+T_m)$  oranlarını kilden dolayı yüksek değerleri gösterir (Waples ve Machihara 1991). Karbonat kaynaklı kaya için daha düşük değerler ortaya çıkar. Bu çalışmada,  $T_s/(T_m+T_s)$  oranları 0.15 ile 0.64 arasında değişmektedir (Çizelge 4.8). 42 nolu örnekte  $T_s/(T_m+T_s)$  oranı 0.15 ve olgunlaşmamış kaynak kayayı gösterir. Diğer örneklerde ise  $T_s/(T_m+T_s)$  oranı 0.5'ten büyük ve 0.5 civarında olup, petrol oluşum alanını göstermektedir (Şekil 4.42).



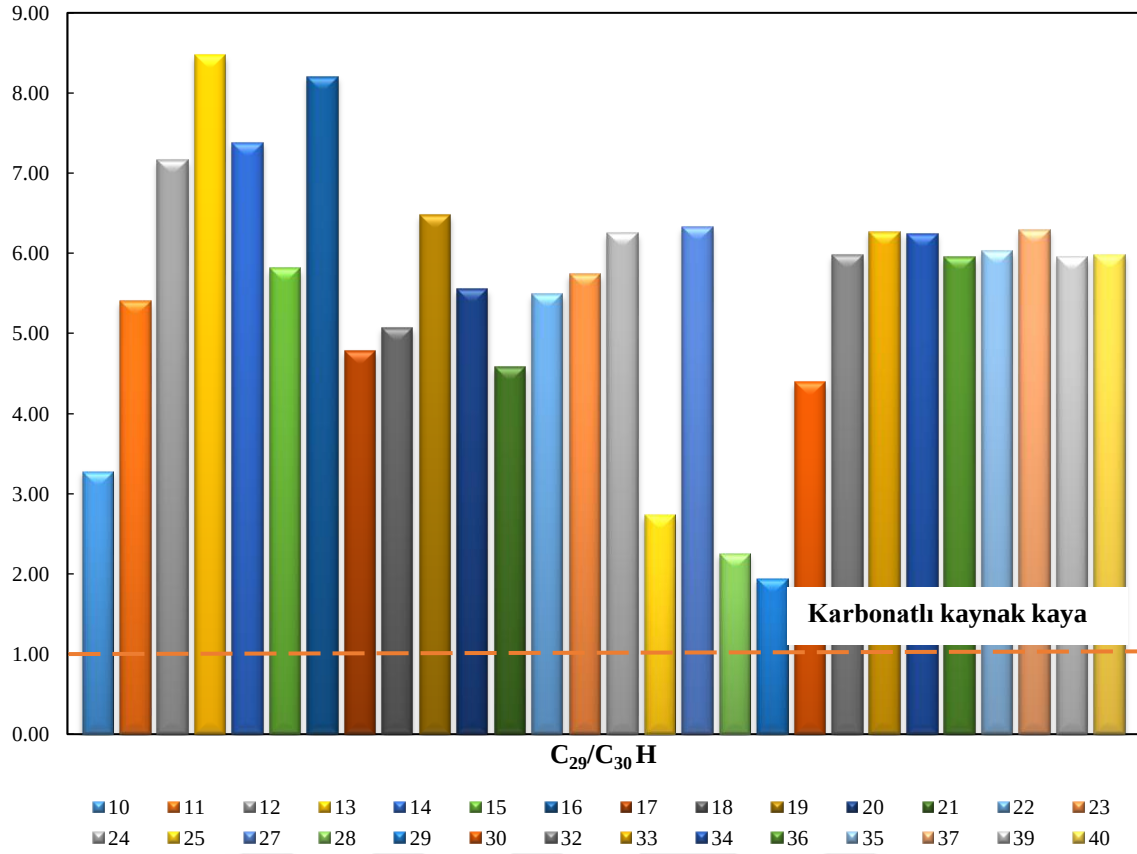
**Şekil 4. 42.** Petrol örneklerindeki  $T_s/(T_m + T_s)$  parametresinin dağılımını (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

17 $\beta$ , 21 $\alpha$  (H)-moretanlar 17 $\alpha$ , 21 $\beta$  (H)-hopanlara göre daha dayankırsızdır ve ısısal olgunlaşma ile azalır. Moretan/hopan oranı 0.31-1.81 arasında değişmekte ve 17, 19, 20 nolu örnekler dışında tüm örnekler olgun kaynak kayaları göstermektedir (Mackenzie vd. 1980; Seifert ve Moldowan 1980).

Termal olgunluğu değerlendirmek için kullanılan biyomarkerler arasında C<sub>31</sub>-C<sub>35</sub> 17 $\alpha$ -hopan'da C<sub>22</sub> izomerizasyonu erken meydana gelir (Ensminger vd. 1977). C<sub>31</sub>-hopanlardan hesaplanan homohopan izomerizasyonu (HISO) erken petrol oluşumu için oldukça spesifiktir (Peters vd. 1993). Örneklerdeki HISO 0.51 – 0.70 aralığında değişkenlik göstermiştir (Çizelge 4.8).

C<sub>31</sub> 22R/ C<sub>30</sub> H oranı denizel veya gölsel çökeltme ortamları arasındaki farkı ayırt etmek için kullanılır. Genel olarak, denizel kaynak kayalardan elde edilen petroler yüksek C<sub>31</sub>R / C<sub>30</sub> H oranlarını gösterir (yani, C<sub>31</sub>R / C<sub>30</sub> H > 0.25). İncelenen örnekler için nispeten yüksek miktarlarda C<sub>31</sub>R / C<sub>30</sub> H (0.50-1.92, Çizelge 4.8), denizel kaynak kayaya işaret eder (Peters vd. 2005).

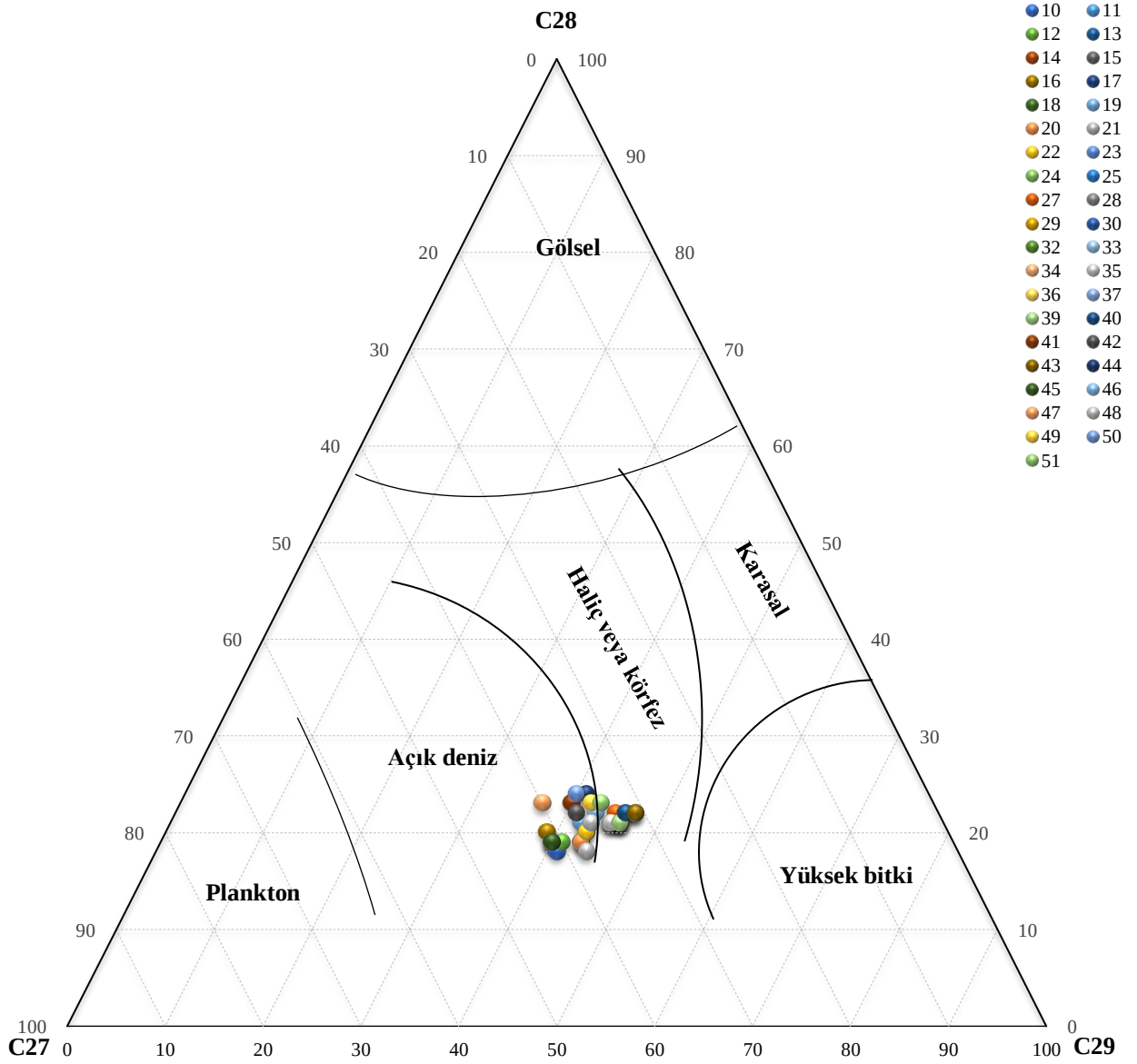
Yüksek 30-norhopan /hopan anoksik karbonat veya marn kaynaklı kayaçlar ve petroler için tipiktir. C<sub>29</sub> / C<sub>30</sub> H birçok anoksik karbonat veya marn kaynak kayaları ve ilgili petroler için 1.0'dan büyüktür (Ten Haven vd. 1988; Fan vd. 1987). İncelen örneklerde C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> H 1.94-8.47 arasında değişmektedir. C<sub>29</sub>-norhopanın baskınlığı karbonatça zengin organik fasiyeslerle ilişkilidir (Şekil 4.43).



**Şekil 4.43.** C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> H parametresinin dağılımı (Ten Haven vd. 1988; Fan vd. 1987'ten değiştirilerek alınmıştır)

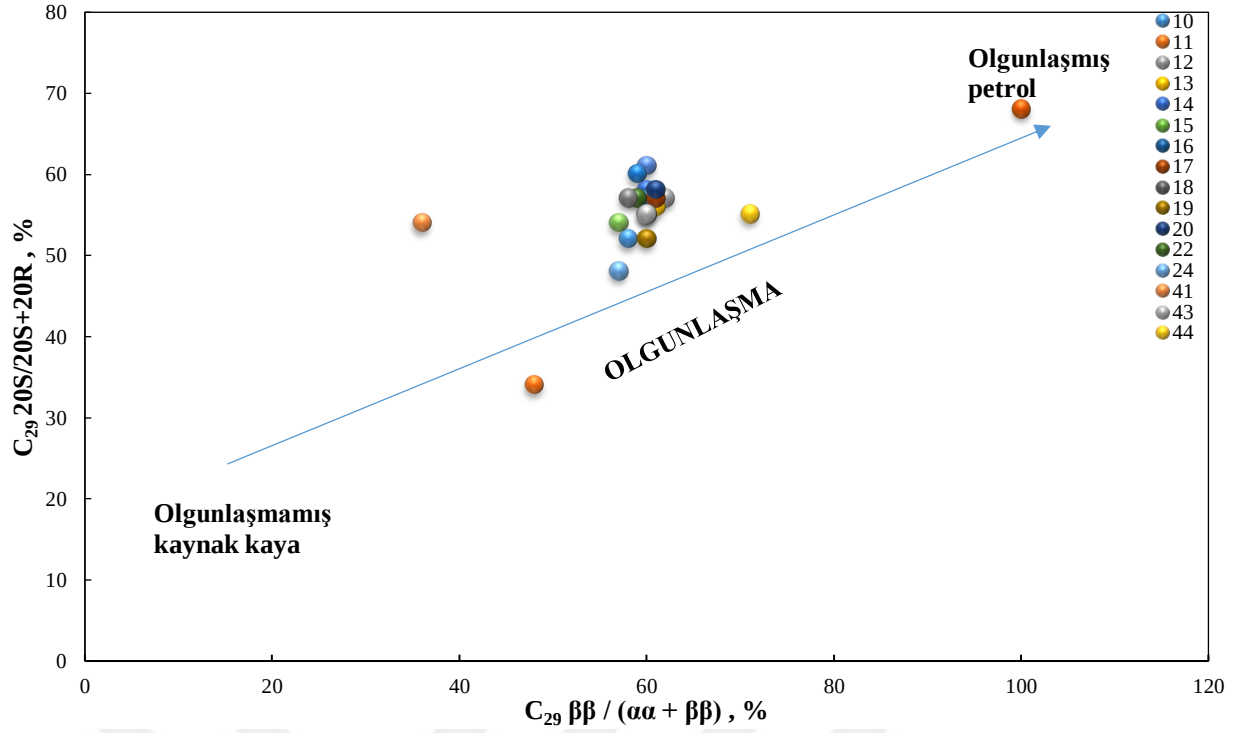
Gamaseran genellikle hipersalin denizel ve denizel olmayan çökeltme ortamlarından gelen numunelerde bulunur (Moldowan vd. 1985). İncelenen numuneler için, gamaseran indeksi (gamaseran / C<sub>30</sub> hopan) 0.34-0.84 arasında, petrolerin birikmesi sırasında normal tuzluluk derecesine sahip deniz suyunu gösterir (Çizelge 4.8).

C<sub>29</sub>/C<sub>27</sub> steran oranı 0.92-1.52 arasındadır (Çizelge 4.8). C<sub>29</sub> steran baskınlığı karasal yüksek bitkiyi ifade eder. 11, 13, 14, 16, 47 nolu örneklerde C<sub>29</sub>/C<sub>27</sub> steran oranı 1'den azdır diğer örneklerde ise C<sub>27</sub><C<sub>29</sub> olup yüksek bitki materyalinin baskın olduğu kerojenden türetilmiştir. C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub> ve C<sub>29</sub> steranların konsantrasyonları kaynak kayalarının çökeltme ortamı karakterize etmek için kullanılır. C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> üçgen diyagramında petrol örneklerinin dağılımı gösterilmektedir (Şekil 4.44). Tüm petrol numuneleri sırasıyla denizel organizmalarda ve karasal bitkilerde baskın olan C<sub>27</sub> ve C<sub>29</sub> steranlarının nispi bolluğu yüksek olan steran profillerini göstermektedir (Volkman ve Maxwell 1986). C<sub>27</sub>:C<sub>28</sub>:C<sub>29</sub> steran dağılımına göre incelenen 47, 16, 45, 12 ve 10 nolu örnekler açık denizde, diğer örnekler ise haliç veya körfezde çökelmiştir (Huang ve Meinschein 1979; Waples ve Machihara 1991).



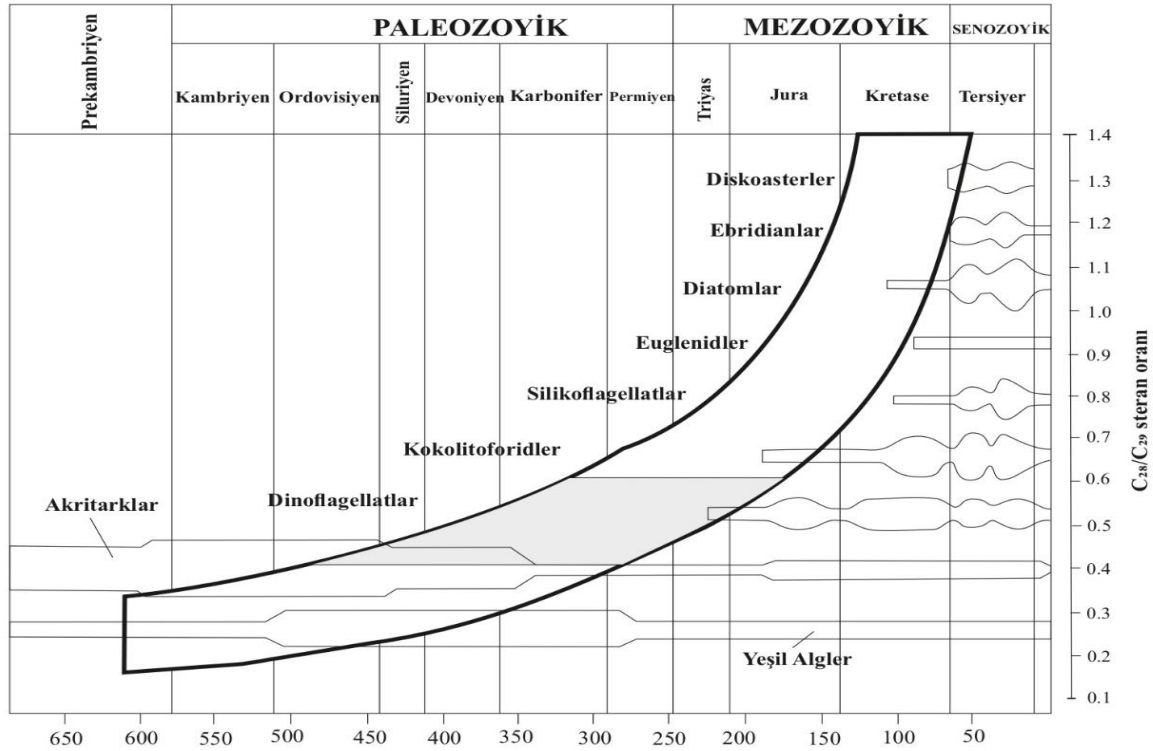
**Şekil 4.44.** Depolanma ortamı, organik madde tipi steran bileşimleri arasındaki ilişkiyi gösteren C<sub>27</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>29</sub> üçgen diyagramı (Huang ve Meinschein 1979'dan değiştirilerek alınmıştır)

Termal olgunluğun petrol üretiminin zirvesine yükselmesiyle C<sub>29</sub> 20S/20S+20R steran oranı 0.55'de dengeye ulaşır yani incelenen örnekler olgundur (Çizelge 4.8) (Seifert ve Moldowan 1986; Peters vd. 2005). C<sub>29</sub>  $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  oranı 0.7'de dengeye ulaşır ve incelenen örneklerde bu değer 0.57 ve 0.71 aralığında değişmektedir. C<sub>29</sub> 20S / (20S + 20R) ve C<sub>29</sub>  $\beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  steran grafiği kaynak kayaların veya petrolerin termal olgunluğunu tanımlamak için özellikle etkilidir (Seifert ve Moldowan 1986). C<sub>29</sub> steran izomerlerinin grafiğine göre genel olarak petrol örnekleri olgundur (Şekil 4.45).

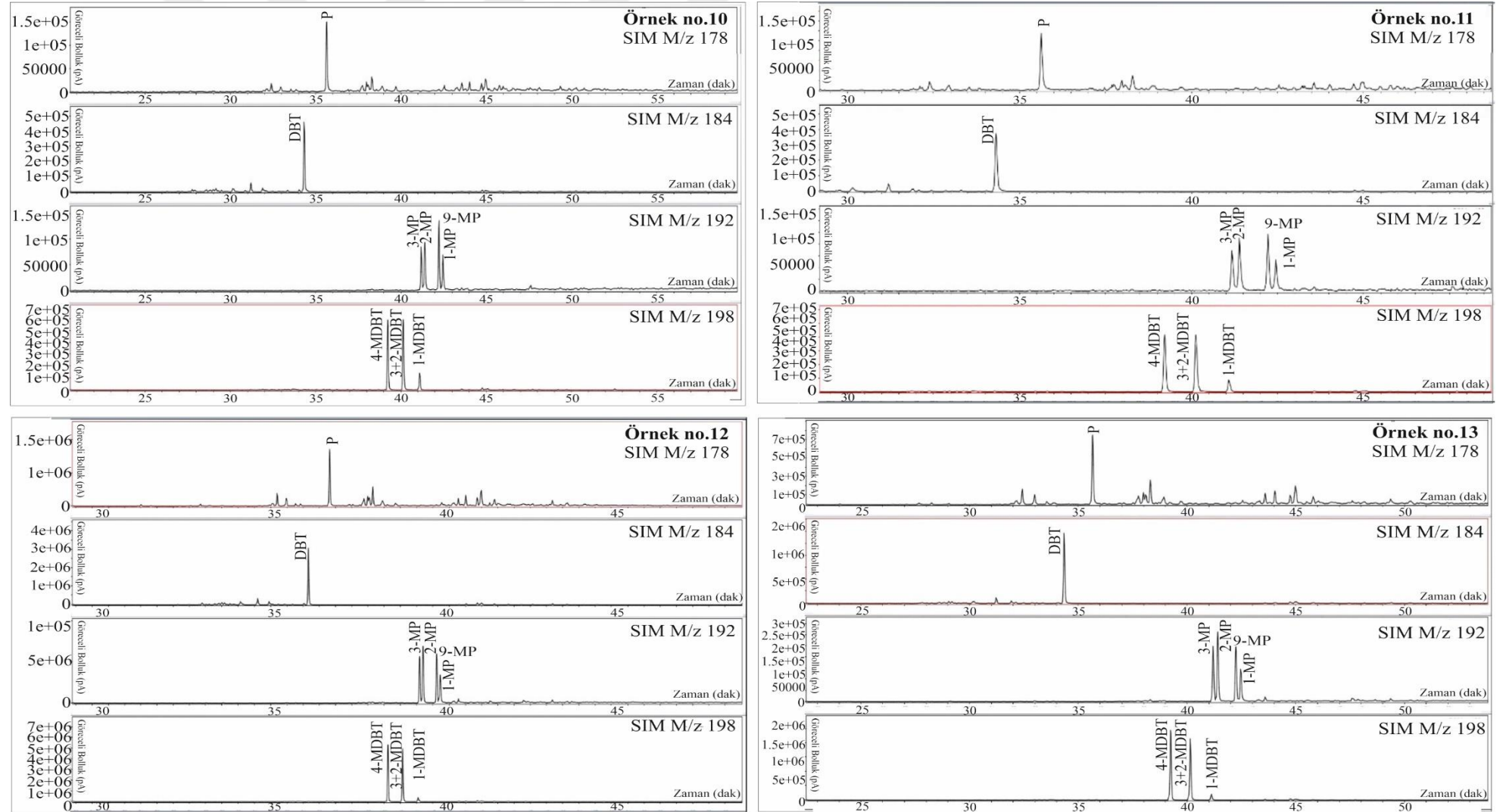


**Şekil 4.45.**  $C_{29} 20S/(20S+20R)$  ve  $C_{29} \beta\beta/(\alpha\alpha + \beta\beta)$  steranlar olgunlaşma değerleri (Seifert ve Moldowan 1986'dan değiştirilerek alınmıştır)

$C_{28}/C_{29}$  steranlarının oranı OM'nin jeolojik yaşını belirleyen faktör olarak kullanılır.  $C_{28}$  steranın artışı fitoplankton türlerinin daha sonraki jeolojik zamanlardaki genişlemesi ile açıklanmaktadır. İncelenen petroler için bu parametre 0.42-0.62 arasında değişmektedir ve tüm petrolerin Üst Permien, Triyas-Jura yaşlı kayalardan türediği belirlenmiştir (Şekil 4.46).

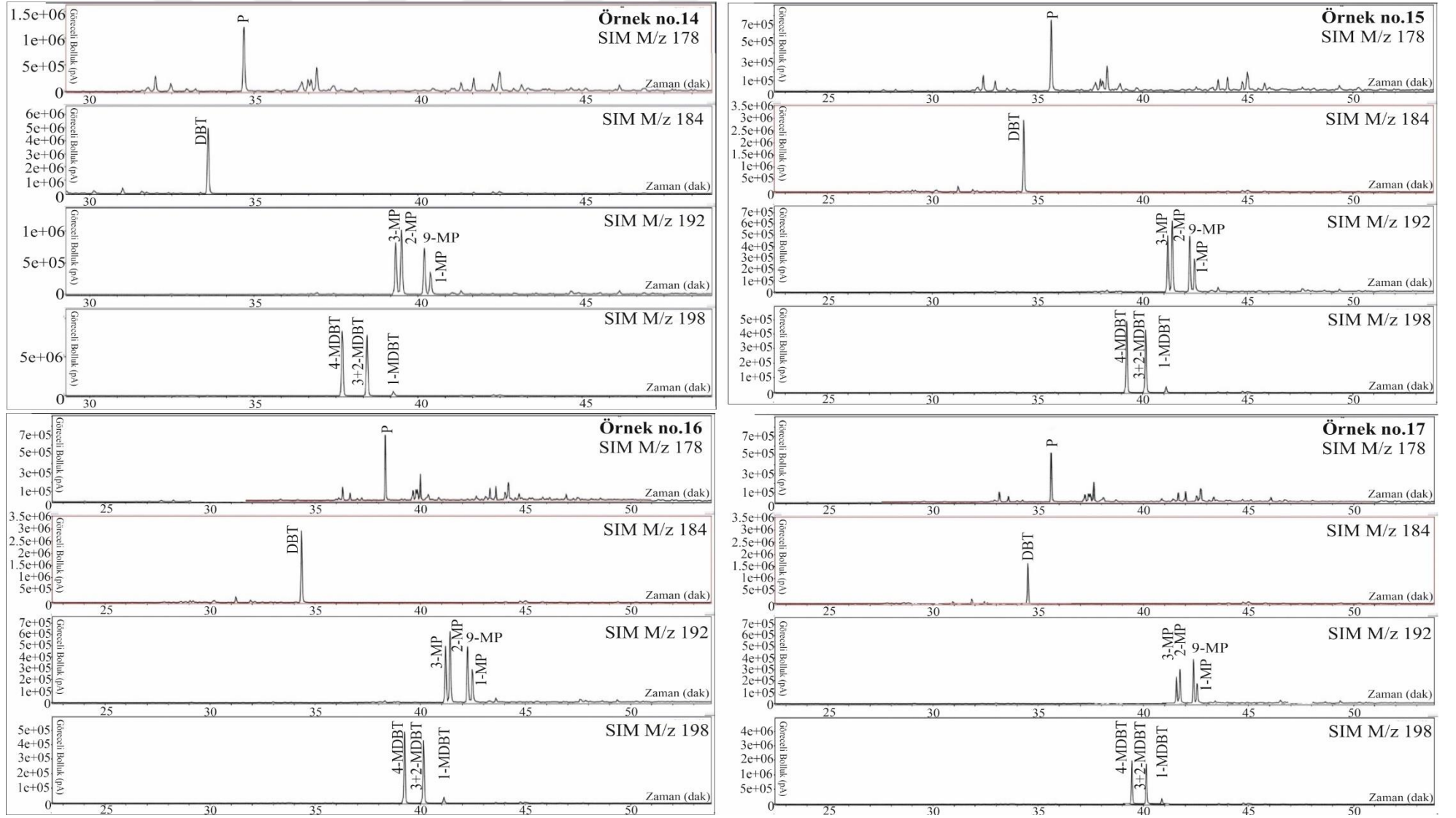


**Şekil 4. 46.**  $C_{28}/C_{29}$  steran oranı (Peters vd. 2005'ten değiştirilerek alınmıştır)

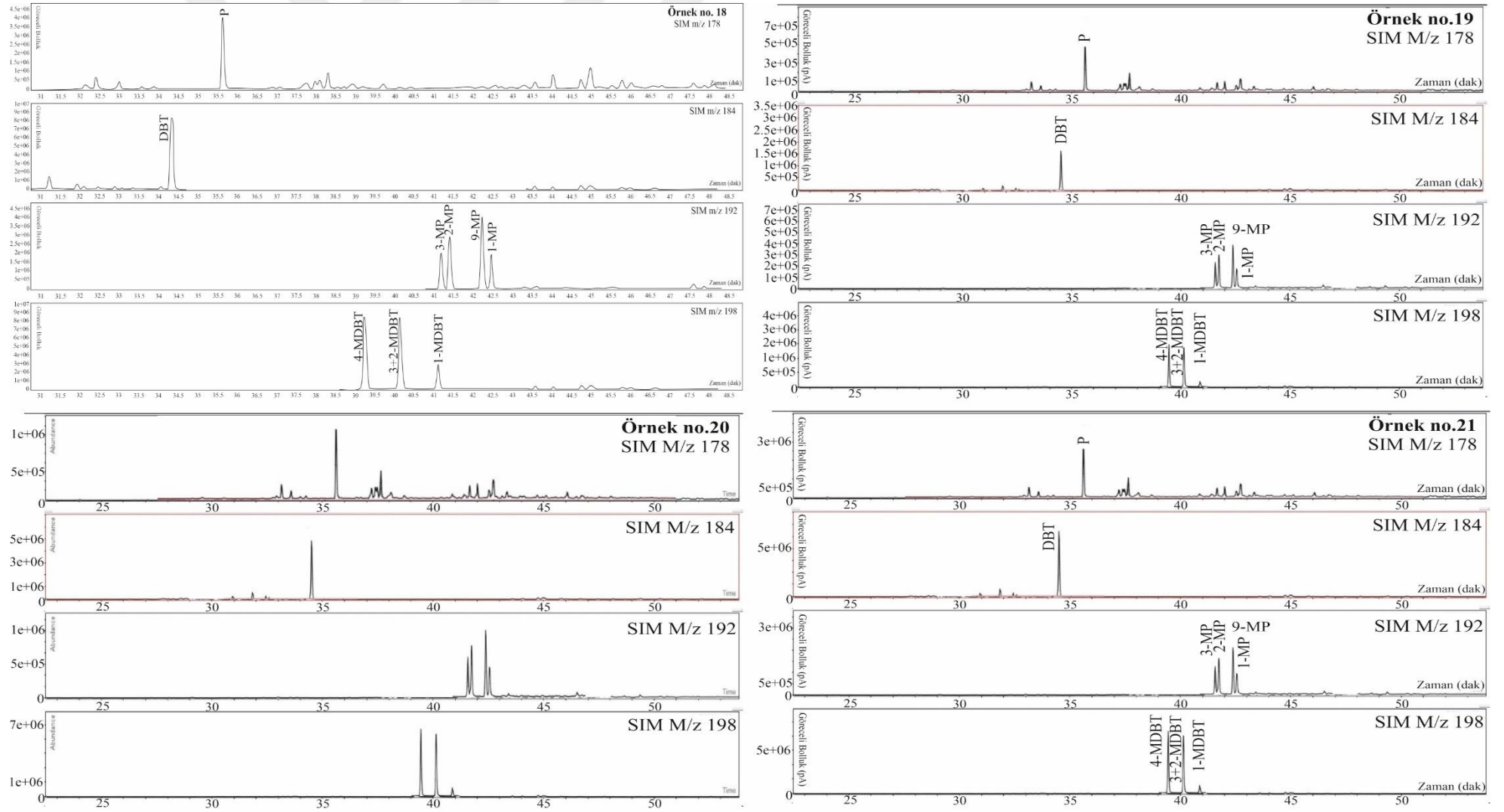


Şekil 4. 47. Kuyudaki aromatik bileşenlerin kütle fragmentogramları

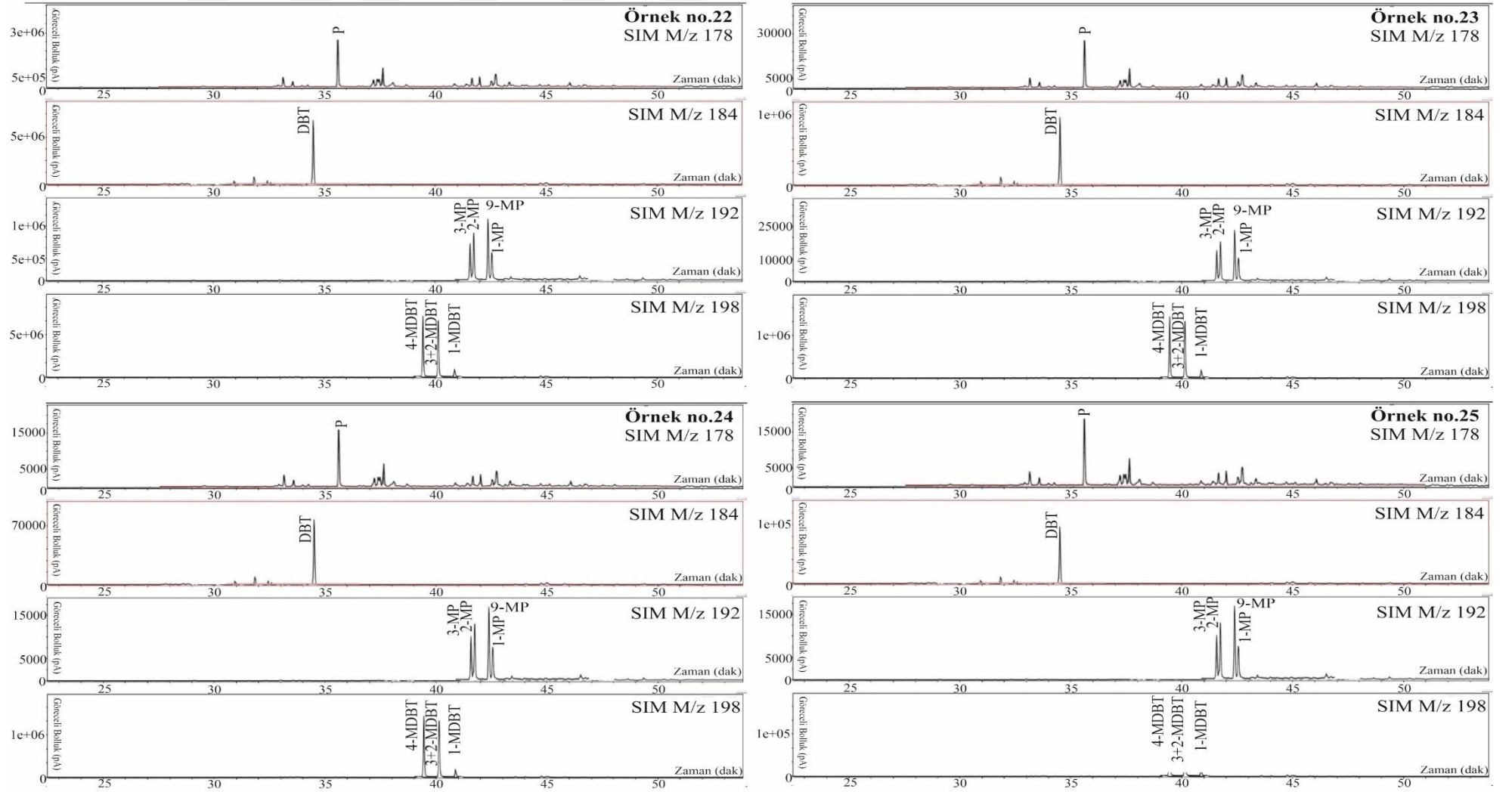




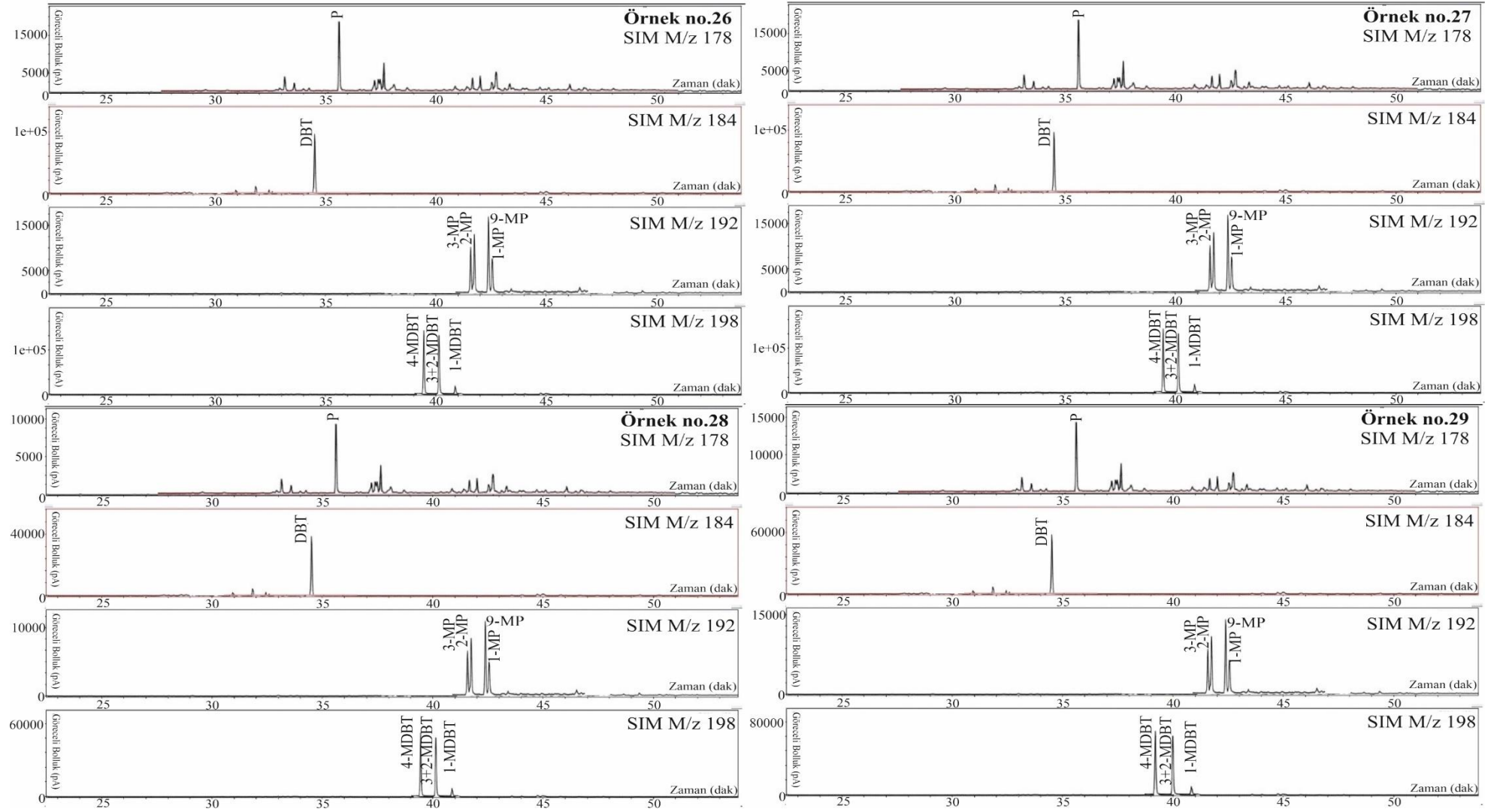
Şekil 4.47'nin devamı



Şekil 4.47'nin devamı

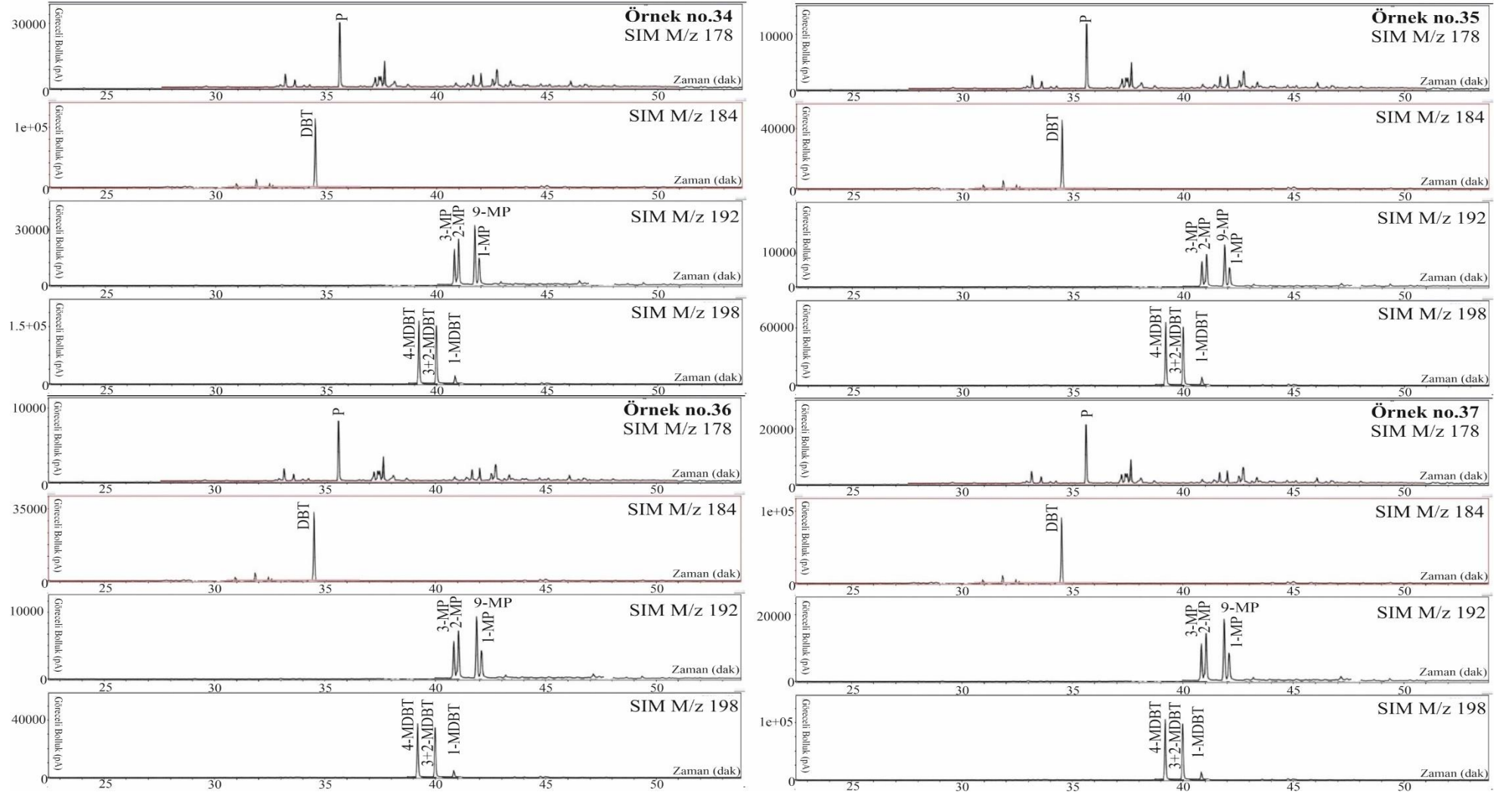


Şekil 4.47'nin devamı

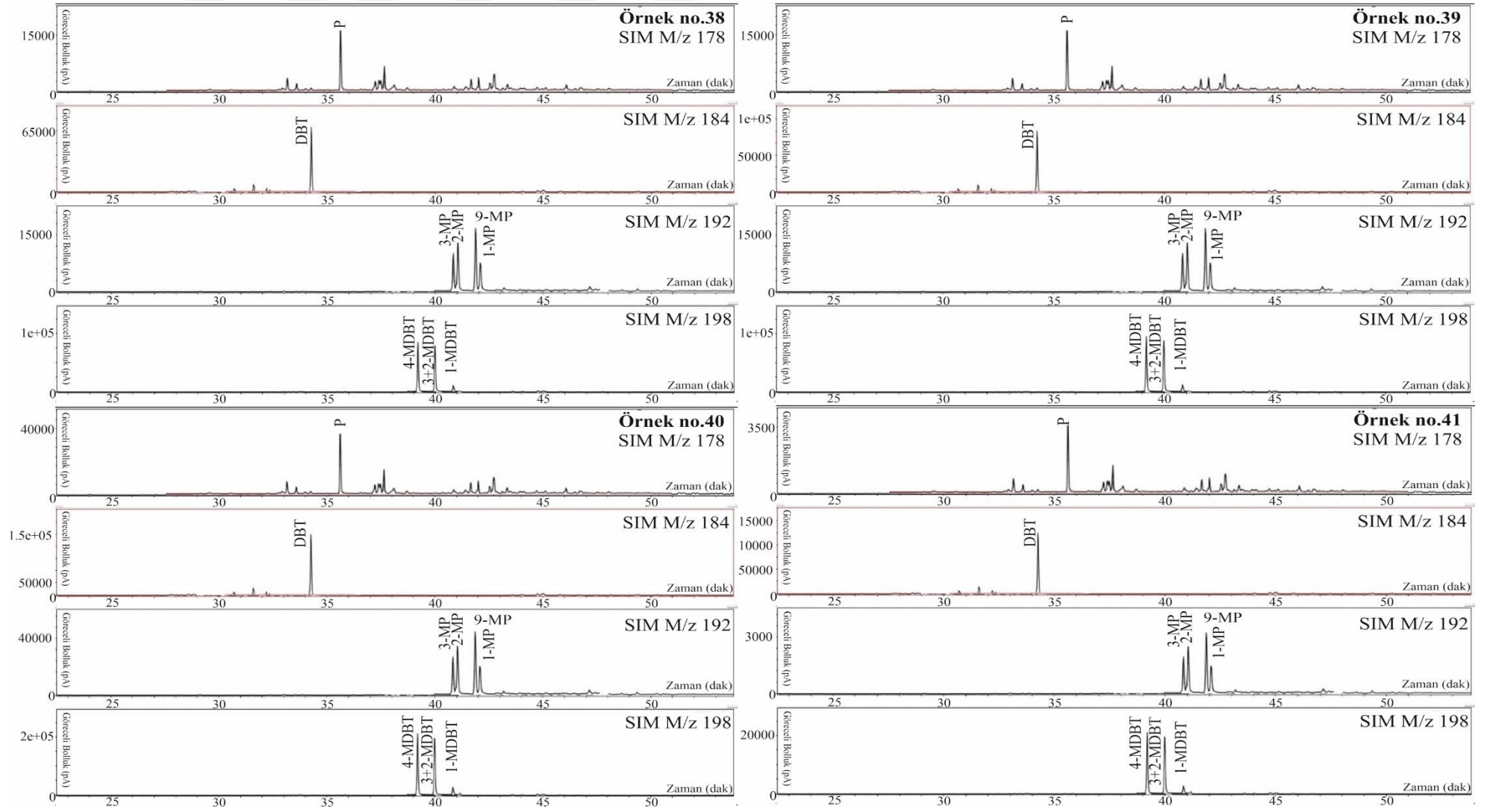


Şekil 4.47'nin devamı

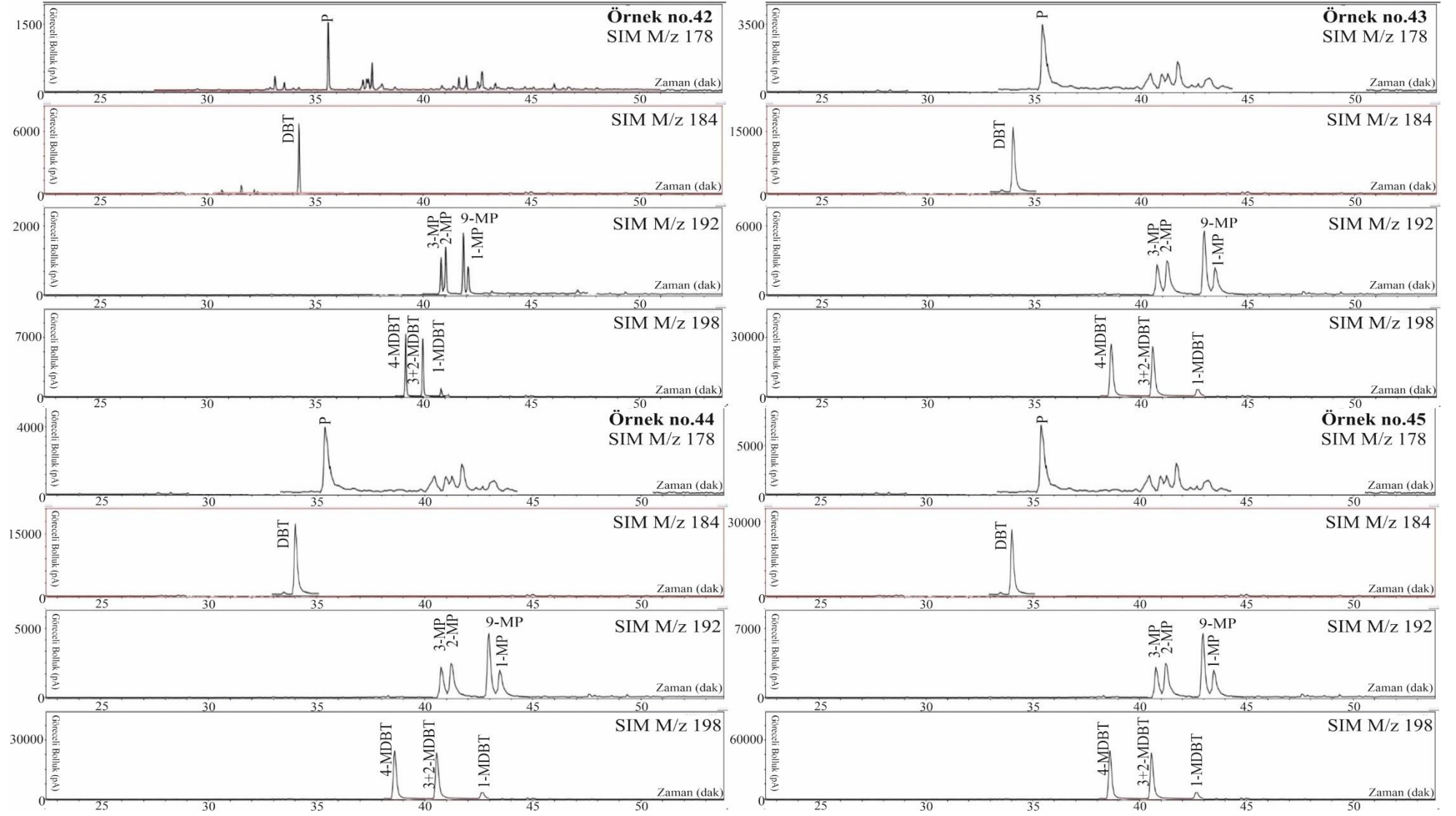




Şekil 4.47'nin devamı

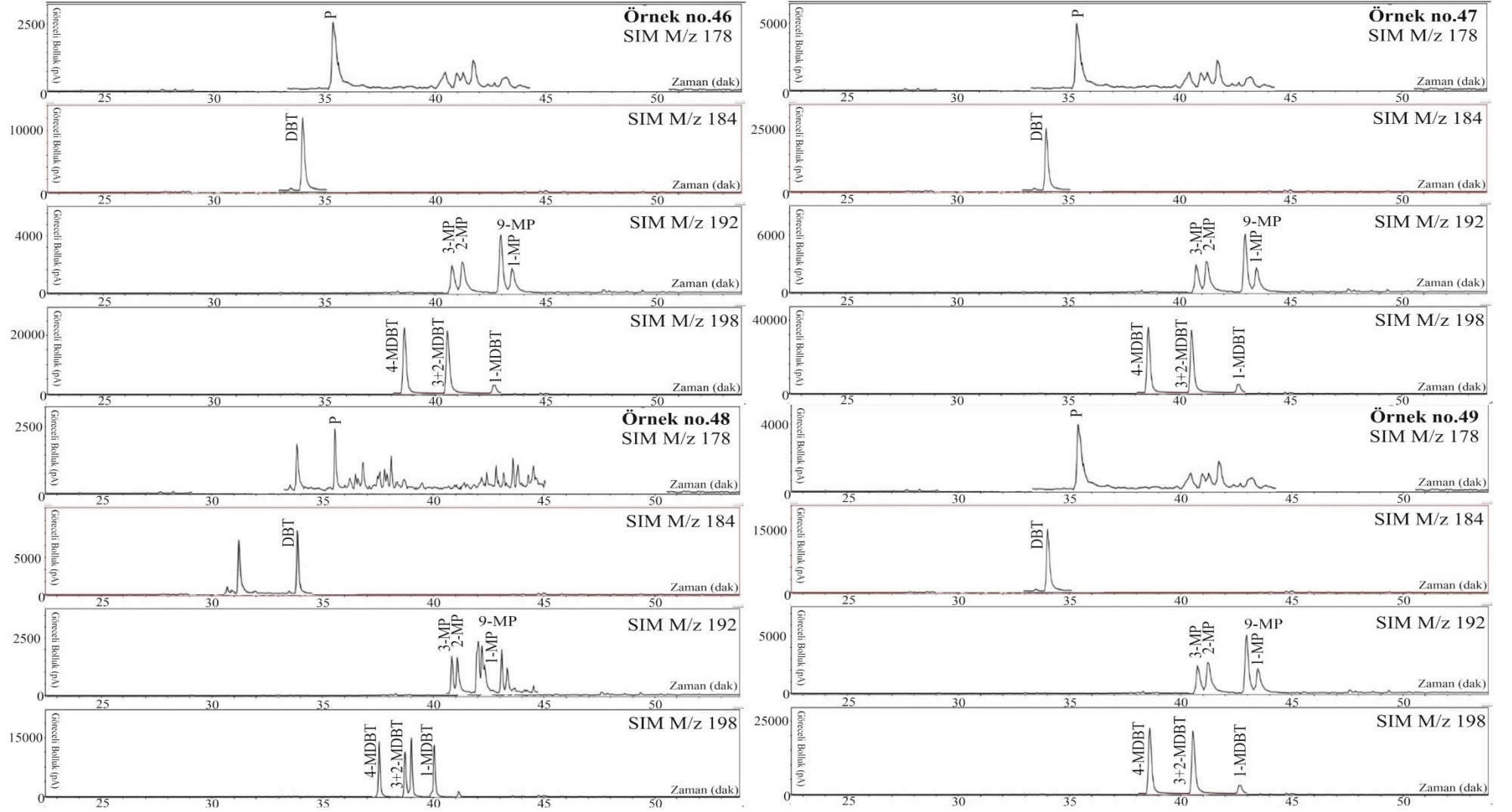


Şekil 4.47'nin devamı

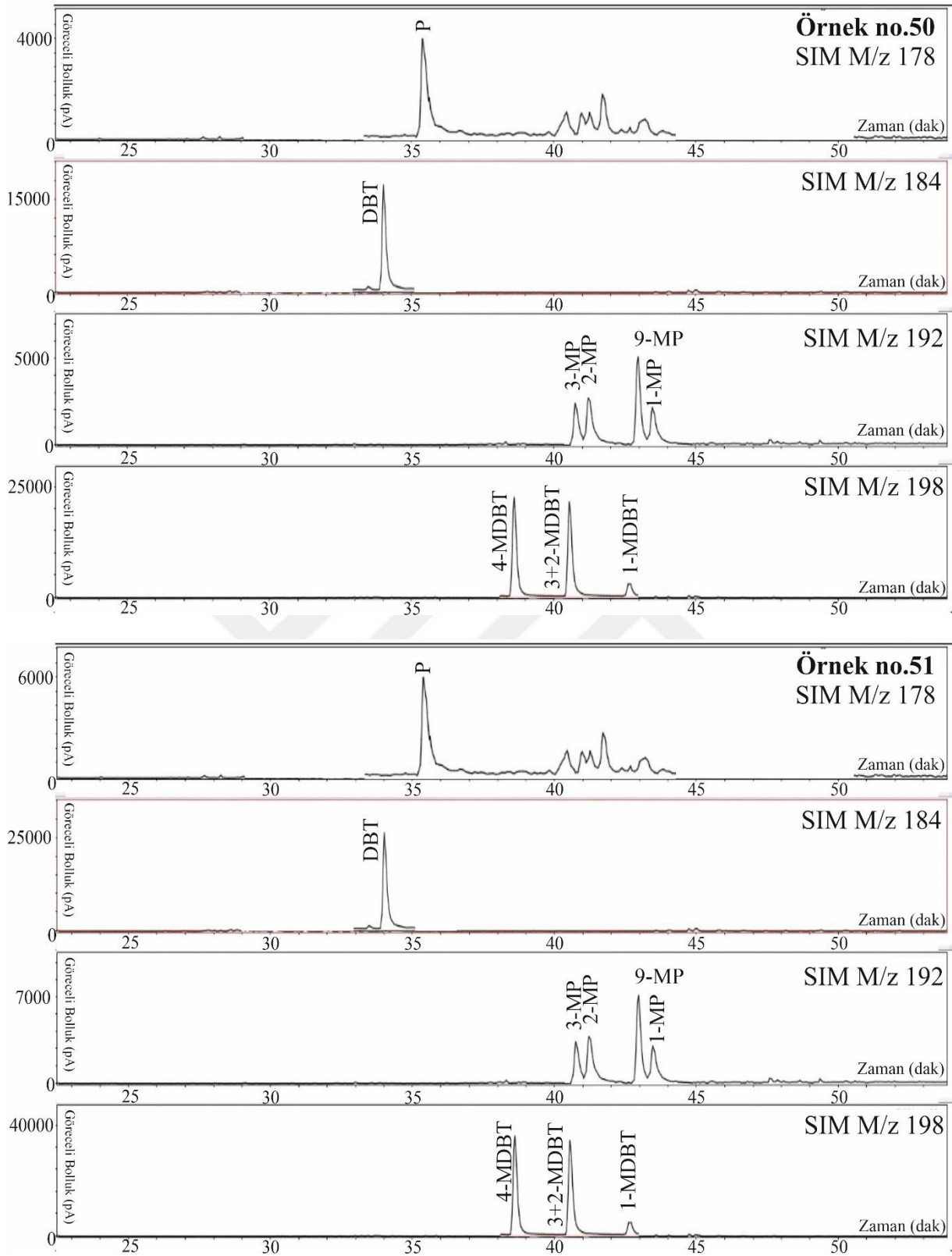


Şekil 4.47'nin devamı





Şekil 4.47'nin devamı



Şekil 4.47'nin devamı

**Çizelge 4.9.** İncelenen petrol örneklerinin aromatik fraksiyonunun GC – MS analiz sonucu

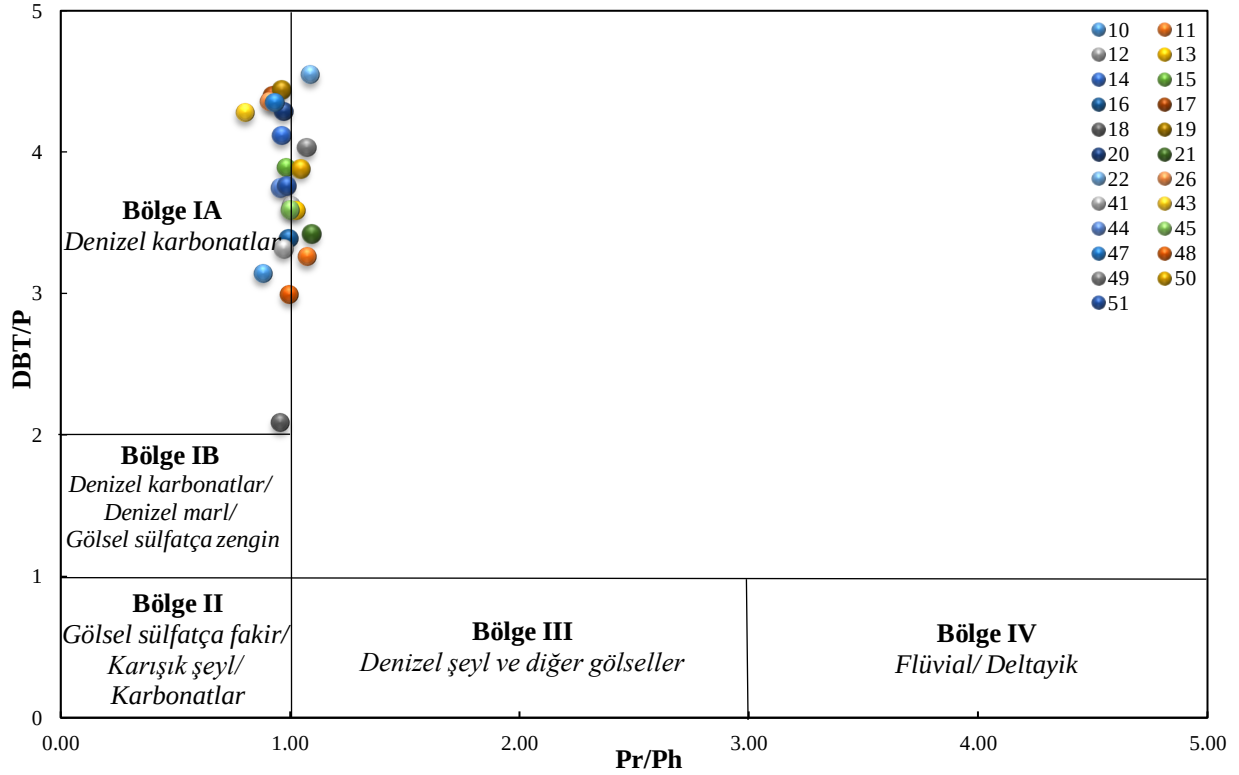
| Örnek no. | Parametreler |                        |                    | Örnek no. | Parametreler |           |       |
|-----------|--------------|------------------------|--------------------|-----------|--------------|-----------|-------|
|           | DBT/P        | 4-/1-MDBT <sup>1</sup> | MPI-1 <sup>2</sup> |           | DBT/P        | 4-/1-MDBT | MPI-1 |
| 10        | 3.14         | 3.96                   | 0.76               | 22        | 4.54         | 8.19      | 0.67  |
| 11        | 3.26         | 4.32                   | 0.91               | 26        | 4.35         | 5.75      | 0.80  |
| 12        | 3.62         | 10.99                  | -                  | 34        | 2.88         | 2.90      | 0.51  |
| 13        | 3.59         | -                      | 1.04               | 41        | 3.31         | 5.48      | 0.83  |
| 14        | 4.11         | 12.95                  | 1.19               | 43        | 4.27         | 6.02      | 0.80  |
| 15        | 3.89         | 11.73                  | 1.10               | 44        | 3.74         | 5.97      | 0.83  |
| 16        | 3.38         | 14.49                  | -                  | 45        | 3.59         | 8.94      | 1.23  |
| 17        | 4.40         | 7.68                   | -                  | 47        | 4.35         | 6.66      | 0.88  |
| 18        | 2.09         | 2.93                   | 0.75               | 48        | 2.99         | 10.42     | 1.11  |
| 19        | 4.44         | 7.26                   | 0.70               | 49        | 4.03         | 5.66      | 0.81  |
| 20        | 4.28         | 8.12                   | 0.72               | 50        | 3.88         | 5.83      | 0.82  |
| 21        | 3.42         | 4.59                   | 0.79               | 51        | 3.75         | 6.61      | 0.71  |

Kaynak kaya ortamı için jeokimyasal biyomarkerlere ek olarak Dibenzoitiofen / fenantren (DBT/P) oranı kullanılır. DBT/P ve Pr/Ph parametrelerine göre Doğu bölge petrol numuneleri baskın olarak karbonat litolojiye işaret etmektedir (Şekil 4.48). İncelenen örneklerde, DBT/P oranı 2.09 ile 4.54 arasında değişmekte olup (Çizelge 4.9), kaynak kayanın çökelme ortamından denizel olduğu sonucunu doğrulamaktadır. Karbonat kaynak kayadan türeyen ham petroler genellikle sülfür bileşikler açısından daha zengindir. Ayrıca, dibenzoitiofen parametresi kükürt içeriğinin bir göstergesidir. Ancak, bu parametrenin değerlendirilmesinde ısı olgunluğun dikkate alınması gerekir (Peters vd. 2005).

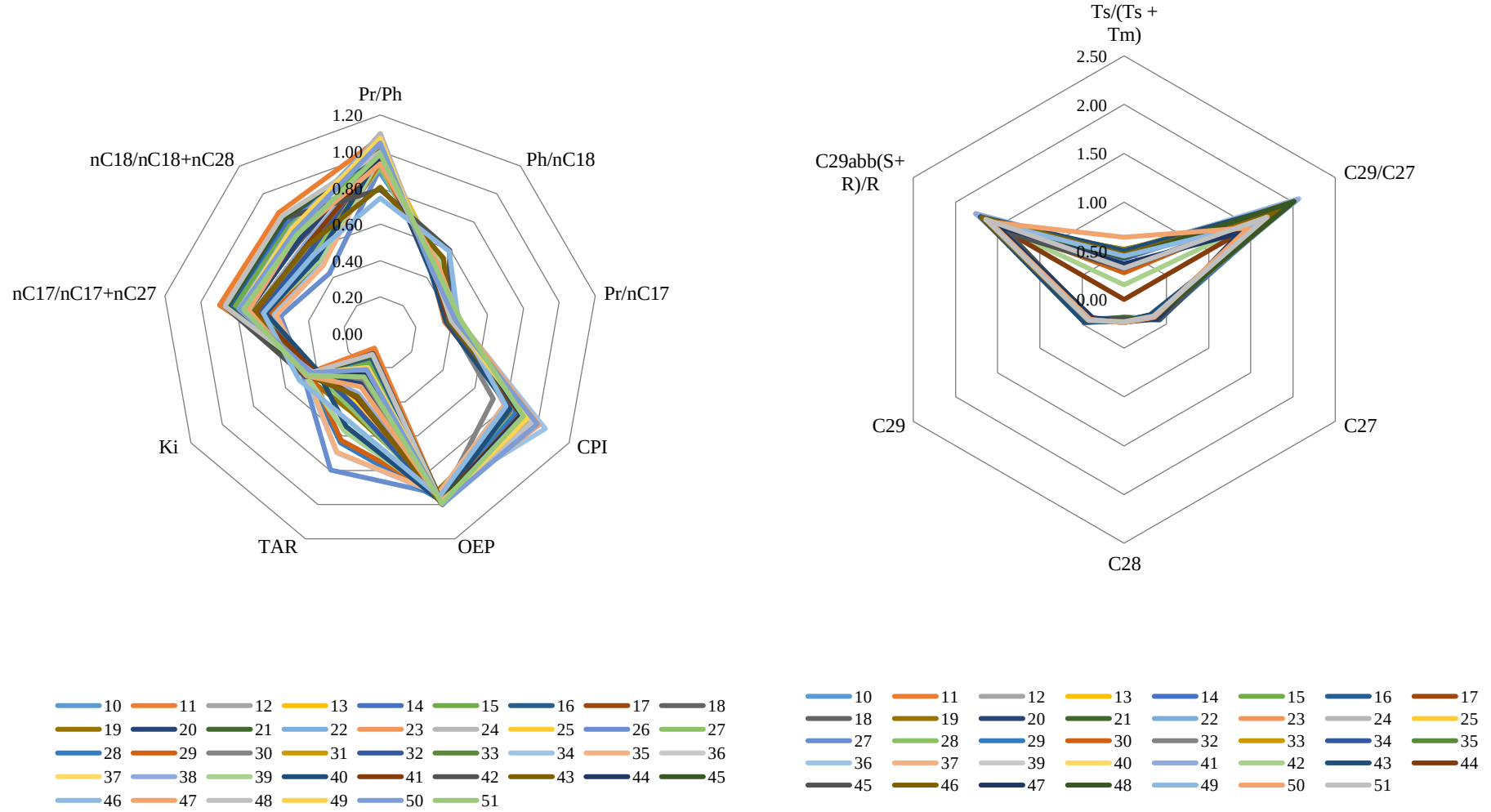
Bu çalışmada, olgunluk tahmini için metilfenantren indeksi (MPI-1) de değerlendirilmiştir. Örneklerden elde edilen MPI-1 değerleri, erken ile orta derecede olgunlaşma seviyesine karşılık gelen 0.51 ile 1.23 değerine sahiptir. 4-MDBT/1-MDBT oranı geniş bir aralıkta (2.77 ile 14.56) değişir (Çizelge 4.9). Bu katsayıya göre, incelenen petrol örnekleri “geç jenerasyon” aşamasında oluşmuştur. İncelenen Jura-Triyas petrol sisteminde petrol-petrol korelasyonunu yapmak için tüm GC ve GC-MS parametreleri kullanılmıştır. Şekil 4.50 ve 4.51’in yıldız diyagramlarında (Star plot) gösterildiği gibi, incelenen tüm petrol numuneleri (düz çizgiler) arasında aynı petrol ailesine sahip çok iyi bir korelasyon vardır (Çizelge 4.9).

<sup>1</sup> 4-/1-MDBT = 4-MDBT/1-MDBT

<sup>2</sup> MPI-1 = 1.5 (2-MP + 3-MP) / (P + 1-MP + 9-MP)



**Şekil 4. 48.** İncelenen petrol örnekleri için dibenzotiofen/fenantren ve Pr/Ph şeması (Hughes vd. 1995'ten değiştirilerek alınmıştır)

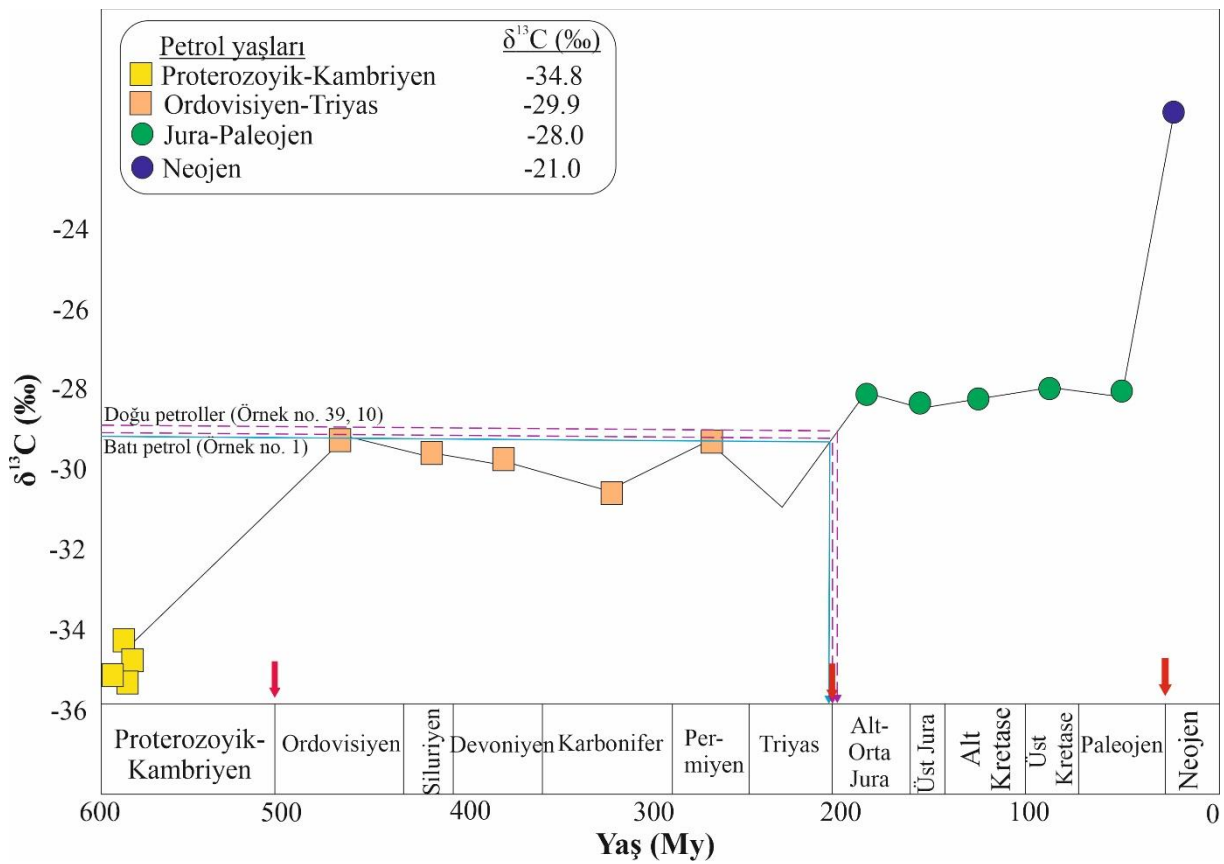


Şekil 4. 49. Petrol-petrol ve petrol-kaynak korelasyonu için GC ve GC – MS parametrelerini kullanarak yıldız diyagramlarının (Star plot) çizimi

#### 4.4.6. Karbon İzotop İncelemeleri

Karbon izotop ( $\delta^{13}\text{C}$ ) bileşimi sedimanlardaki nispi miktarda karasal ve denizel organik maddeden etkilenmektedir (Jasper ve Gagorian 1990; Boreham vd. 2001). Organik karbonun izotop analizi, doymuş ve aromatik fraksiyonların  $\delta^{13}\text{C}$  değerleriyle denizel veya karasal çökelme ortamlarını değerlendirmek için kullanılır (Sofer 1984). İncelenen Doğu bölümü petroleri için hidrokarbon fraksiyonlarının ortalama  $\delta^{13}\text{C}$  değeri -28.9‰ (Örnek no.39) ve -29.1‰ (Örnek no.10), Batı bölümündeki 1 nolu örnek değeri ise -29.2‰'dir ve dolayısıyla denizel kaynaklı organik maddeye karşılık gelir.

Karbon izotop verileri aynı zamanda petrolerin yaşı hakkında bilgi verir. Buna göre, analiz edilen petrol örneklerinin yaşı karbon izotop ( $\delta^{13}\text{C}$ ) verileri kullanılarak değerlendirilmiştir.  $\delta^{13}\text{C}$  verilerine göre Doğu ve Batı bölümlerine ait analiz edilen petroler Üst Triyas-Alt Jura'da çökelmiştir (Şekil 4.51).



**Şekil 4.50.** Karbon izotopları kaynak yaş dağılımı (Hakimi vd. 2018'den değiştirilerek alınmıştır)

## 5. SONUÇLAR

Hazar Havzasının güneyinde Primorsk-Emba bölgesinde bulunan petrol sahasındaki sedimanter birimlerin organik jeokimyası ve petrol oluşturma özellikleri incelenmiştir. Çalışma alanının Batı bölümündeki Jura yaşlı birimlerden 20 adet kaya örneği üzerinde gerçekleştirilen organik jeokimyasal çalışmalar sonucunda organik madde miktarı ve hidrokarbon üretme potansiyeli, organik madde tipi, organik maddenin olgunluğu değerlendirilmiştir. İnceleme sahasının Batı bölümünden 9 örnek ve Doğu bölümünden 42 örnek olmak üzere toplam 51 adet petrol örnekleri üzerinde biyomarker analizleri gerçekleştirilmiştir. İleri düzey teknikler olan yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi (GC-HR) ile n-alkanlar ve isoprenoidler, gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) ile terpanlar (hopanlar), steranlar / diasteranlar ve aromatik hidrokarbonlar analiz edilmiştir. Kaynak kaya çökelim ortamı, kaynak kaya litolojisi ve yaşı değerlendirilmiştir. Alınan 10 adet kaya ve 10 adet petrol örneği üzerinde vitrinit yansıma analizi, 3 adet petrol örneği üzerinde karbon izotop analizi yapılmıştır.

Çalışma alanının Batı bölümüne ait Kalloviyen (Jura yaşlı) kaya örneklerinin TOC miktarları % 0.11 ile % 88.26 (ortalama % 31.22) arasında değişmektedir. İncelenen örneklerin çoğunluğu mükemmel derecede petrol kaynak kaya kalitesini göstermektedir. Kaynak kayaların  $S_1$  değeri 0.07-38.73 mgHC/gkaya arasındadır. Bu değerlerden Jura yaşlı kayaçların genel olarak *zayıftan mükemmele* kadar değişen bir aralıkta petrol potansiyeline sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca,  $S_1$ -TOC diyagramında incelenen örnekler yerli hidrokarbon oluşumu göstermektedir. Kaynak kayaların  $S_2$  değerleri 0.24-310.56 mgHC/g kaya arasında olup *mükemmel* derecede petrol potansiyeline sahiptir. Ayrıca tüm örneklerde  $S_2$ 'nin  $S_1$ 'den baskın olması incelediğimiz kaynak kayaların iyi bir kaynak kaya olduğunu, herhangi bir kirlenmenin olmadığını göstermektedir. Petrollü kayaçların  $S_1+S_2$  değerleri 0.31 ve 342.39 mgHC/g kaya arasında olup bu değerlere göre incelenen örnekler *orta-iyi* derecede petrol ana kayası özelliğine sahiptir.

İncelenen örneklerin HI değeri 128-403 mgHC/gTOC arasında değişmektedir. Hidrojen İndeksine (HI) göre incelen örneklerin % 35'inin 50-200 mg HC / g TOC arasında bulunduğunu ve diğer koşulların uygun olması durumunda bu örneklerin çoğunlukla *gaz* üretebileceğini göstermektedir. İncelenen örneklerin % 35'i 200-300 mg HC / g TOC arasında *petrol ve gaz* oluşumunu gösterir. Örneklerin % 30'u 300-600 mg HC / g TOC değerine sahiptir ve organik madde tipleri de *petrol* türetebilir.

Bu çalışmada, hidrojen indeksi-oksijen indeksi (Van Krevelen diyagramı) ve hidrokarbon potansiyeli ( $S_2$ ) ile toplam organik karbon (% TOC) diyagramına dayanarak kerojen tipleri tanımlanmıştır.  $S_2$ -TOC, HI- $T_{max}$ , HI ve OI sonuçlarından, tüm numunelerin Tip II (petrol eğilimli) ve Tip III(gaz eğilimli) arasında olduğu ortaya çıkmaktadır. HI-TOC verilerine göre örnekler organik madde tiplerinin zayıf derecede petrol, gaz, gaz ve/veya petrol kaynağına sahip oldukları görülmüştür.

Analizi yapılan örneklerin  $T_{max}$  değerleri 415-441°C arasında değişmektedir. İncelenen örneklerin % 60'ının olgunlaşmamış (< 435°C) olduğunu ve % 40'ının erken olgun 435 ila 445° C arasında olduğunu göstermiştir.

Üretim İndeksi (PI) 0.09 ve 0.38 arasında değişmektedir. PI ve  $T_{max}$  değerleri örneklerin termal olarak tam olgunlaşmamış olduğunu gösterir ve genel olarak ana hidrokarbon üretim aşamasının başlarında olduğuna işaret eder.



İnceleme sahasının **Batı bölümünde** analiz edilen petrol numunelerinin Gaz Kromatogramı, kısa ila orta zincirli n-alkanların ( $nC_{11}$  -  $nC_{20}$ ) egemen olduğu ve düşük-yüksek moleküler ağırlıklı n-alkan konsantrasyonunun bimodal bir dağılımı ile karakterize edilmiştir. n-alkanların dağılımının bu karakteri genellikle analiz edilen petrol örneklerinde biyodegradasyonun gözlenmediğini ve organik maddenin denizel kökenli olduğunu göstermiştir. İnceleme sahasına ait örneklerinin Pr/Ph oranları 0.55 ve 1.16 arasında değişmektedir. Çökeltme ortamının denizel/indirgen bir ortam olduğuna ve petrolün karbonatlı kaynak kayadan türediğine işaret eder. TAR oranı 0.25-0.36 arasında değişmekte olup denizel girdinin olduğu belirlenmiştir. Tüm moleküler kütlelerde, kuyulardan elde edilen petrol için tek ve çift alkanların oranı 1'e ( $CPI = 0.96-1.04$ ,  $OEP = 0.94-1.03$ ) yakındır; bu değerler petrolün termal olarak olgun olduğunu ve petrol üretiminin zirvesine karşılık geldiğini göstermiştir.  $(C_{17+18+19})/(C_{27+28+29})$  oranı 3.669 ve 5.673 arasında değişmekte olup havzada denizel girdilerin daha fazla olduğunu ve  $(C_{21+22+...31})/(C_{15+...20})$  oranının bütün örneklerde 1'den az olması kısa zincirli n-alkanların baskın olduğunu ve bu çökeltme ortamının denizel olduğunu ispatlamaktadır. Pr/ $nC_{17}$  ve Ph/ $nC_{18}$  değerleri örneklerin denizel organik maddeden kaynaklandığını, indirgen ortam ve organik maddenin Tip II olduğunu göstermiştir.  $(Pr + Ph) / (nC_{17} + nC_{18})$  izoprenoid oranı 0.23-0.35 arasındadır, bu da petrol oluşumunun yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini ifade eder. Normal alkan ve izoprenoid verileri, organik maddenin hipersalin denizel bir çökeltme ortamı koşullarında olduğunu doğrulamıştır.

Ham petrolerin dallanmış/siklik fraksiyonları gaz kromatografi-kütle spektrometri (GC-MS) ile analiz edilmiş ve terpan/steran dağılımları, iyonları sırasıyla m/z 191 ve m/z 217'de belirlenmiştir. İncelenen örneklerde  $C_{26}/C_{25}$  TT oranı 0.621-0.724 ve  $C_{31} R/C_{30} H$  oranı ise 0.53-0.89 arasında değişmekte olup denizel çökeltimi gösterir. Örneklerin çoğunluğunda  $C_{27}$  trisnorhopan- $T_s$ ,  $C_{27}$  trisnorhopane- $T_m$ 'den daha fazladır ve yüksek  $T_s/T_m$  oranına sahiptir ve örneklerin olgun seviyede olduğu ortaya çıkmıştır.  $T_s / (T_m + T_s)$  oranları 0.49 ile 0.59 arasında değişmiştir ve petrol oluşum alanındadır.  $C_{29}/C_{30}$  oranı da petrol örneklerin karbonatlı kaynak kayadan türediğini kanıtlamıştır. Homohopan indeksi  $C_{35}/C_{31}-C_{35}$  %5-7 arasında değişmiştir. Homohopan indeksinin nispeten düşük değeri, sedimantasyon ve diyajenezde zayıf indirgeyici koşulların baskınlığını gösterir. Gamaseran indeksi 0.10 ila 0.24 arasındadır.

Örneklerde diasteran/steran oranı 1.02-1.32 arasında değişmektedir. Diasteranlar / steranlar genellikle karbonat kaynaklı kayalarda ve petrolerde düşük oranda bulunur.  $C_{29} 20S / (20S + 20R)$ ,  $C_{29} \beta\beta / (\alpha\alpha + \beta\beta)$  steran oranı değerleri petrolerin termal olgunluğu maksimum hidrokarbon üretimine neredeyse yaklaşmıştır. İncelenen petroler için  $C_{28} / C_{29}$ , norkolestan (NCR) ve nordiakolestan (NDR) oranlarına göre petrol örnekleri genel olarak Mesozoyik (Triyas-Jura) kökenlidir ancak Permiyen (Paleozoyik)'in son dönemlerine karşılık gelen düzeyler de bulunmaktadır.

Pr/Ph ve DBT/P'e dayanarak petroler denizel karbonat-marnlı kaynak kayadan elde edilmiştir. Petrolerin olgunluk derecesi 4-MDBT/1-MDBT parametresinin değerleri (4.80-6.77) "petrol penceresi" seviyesine denk gelir. Bu 0.915-1.161 arasında değişen metilfenantren indeksi (MPI-1) değerleri ile doğrulanır. Metilfenantren indeksi (MPI-1) incelenen örnekler için 0.92 ila 1.16 arasındadır ve ileri olgun seviyesine karşılık gelir. Yıldızlı diyagram (Star plot) biyomarker özelliklerine göre incelenen petrolerde benzer kaynak kökenini ve rezervuarlardaki petroler arasındaki ilişkiyi gösterir.

İnceleme sahasının Doğu bölümünde analiz edilen 42 petrol numunelerinin gaz kromatogramına göre biyodegradasyonun olmadığı görülmüştür. n-alkan dağılımı  $nC_{10}-nC_{42}$

aralığında olup gaz kromatogramlarında tüm örnekler bimodal n-alkan dağılımı sergilemiştir. Bu da denizel girdiye işaret etmektedir. Bütün örneklerde kısa zincirli n-alkanlar egemendir. Kısa zincirli n-alkanlar (<20) ağırlıklı olarak alg ve mikroorganizmalarda bulunur. Düşük karbon tercih indeksi (CPI) analiz edilen petrol örneklerinin tuzlu ortamda karbonat veya evaporit kaynak kayadan türetildiğini göstermiştir. OEP ve CPI değerleri örneklerin olgun olduğuna işaret eder. TAR oranı 0.09-0.80 arasında değişmekte olup denizel girdinin olduğunu gösterir. Pr / Ph oranları 0.74 ile 1.09 arasında olup ham petrolün birikim sırasında hipersalin veya karbonat ortamları ve anoksik koşulları etkindir. Pristan / nC<sub>17</sub> oranı 0.36-0.45 ve fitan / nC<sub>18</sub> oranı 0.44-0.60 arasındadır. Pr/C<sub>17</sub> ve Ph/C<sub>18</sub> oranları arasındaki ilişki düşük Pr/Ph oranlarıyla tutarlıdır ve analiz edilen petrolerin indirgeyici koşullar altında çökelmiş denizel organik malzemeler içeren bir kaynak kayadan elde edildiğini doğrulamıştır.  $K_i = (Pr + Ph) / (nC_{17} + nC_{18})$  izoprenoid oranı 0.40-0.48 aralığında olup, petrol oluşumu işleminin daha yüksek sıcaklıklarda ilerlediğini gösterir. T<sub>9</sub>/T<sub>m</sub> oranı 0.18-1.76 arasında değişmekte olup *olgun* ve *geç olgun* kaynak kayayı göstermiştir. Moretan/hopan oranı 0.31-1.81 arasında değişmekte ve örneklerin çoğunluğu olgun kaynak kayaları göstermiştir. İncelenen örnekler için nispeten yüksek miktarlarda C<sub>31</sub>R / C<sub>30</sub> H (0.50-1.92), denizel kaynak kayaya işaret etmiştir. C<sub>29</sub>/C<sub>30</sub> oranı 1.94-8.47 arasında değişmektedir. C<sub>29</sub>-norhopanın baskınlığı karbonatça zengin organik fasiyeslerle ilişkilidir. Gamaseran indeksi (gamaseran/ C<sub>30</sub> hopane) 0.34-0.84 arasında, petrolerin birikmesi sırasında normal tuzluluk derecesine sahip deniz suyunu göstermiştir.

C<sub>29</sub>/C<sub>27</sub> steran oranı 0.92-1.52 arasındadır ve yüksek bitki materyalinin baskın olduğu kerojenden türetilmiştir.. Tüm petrol numuneleri sırasıyla denizel organizmalarda ve karasal bitkilerde baskın olan C<sub>27</sub> ve C<sub>29</sub> steranlarının nispi bolluğu yüksek olan steran profillerini göstermiştir. C<sub>27</sub>:C<sub>28</sub>:C<sub>29</sub> steran dağılımına göre örneklerin tamamı haliç veya körfez ortamlarında çökelmiştir C<sub>29</sub> 20S / (20S + 20R), C<sub>29</sub> ββ / (αα + ββ) steran oranı değerlerine göre petrol örneklerini olgundur. C<sub>28</sub> / C<sub>29</sub> steranlarının oranı 0.42-0.62 arasında değişmektedir ve petrolerin Mesozoyik (Triyas-Jura) kökenlidir ancak Paleozoyik (Permien) son aşamalarına karşılık gelen düzeyleri de kapsamaktadır.

DBT/P oranı 2.09 ila 4.54 arasında değişmektedir ve bu kaynak kayaların denizel ortamını doğrulamaktadır. DBT/P ve Pr/Ph parametrelerine göre Doğu bölge petrol örnekleri karbonat kayalardan türeyen kökene işaret eder. Örneklerden elde edilen MPI-1 değerleri, erken ila orta derecede olgunlaşma seviyesine karşılık gelen 0.51 ila 1.23'tür. Aynı serideki homologların farklı termodinamik stabilitesine dayanan 4-MDBT / 1-MDBT parametresinin değerleri 2.77 ila 14.56 arasındadır. Bu katsayıya göre, incelenen petrol örnekleri katajenez evresinin son aşamasında oluşmuştur.

GC ve GC-MS analizleri sonucunda incelenen tüm petrol örneklerinin petrol-petrol korelasyonlarında aynı kökene sahip oldukları belirlenmiştir ve aralarında çok iyi bir korelasyon olduğu görülmüştür.

Vitrinit yansıması (R<sub>0</sub>) genellikle olgunluk göstergesi olarak kullanılır. Kaya örneğinin hidrokarbon üretimi için R<sub>0</sub> (%) verilerine göre % 40'ının olgunlaşmamış, % 15'inin erken olgun ve % 45'inin olgun olduğu belirlenmiştir. İnceleme sahasının Batı bölümü petrol örneklerinin % 100'ünün % 0.95 -% 1.10 R<sub>0</sub> arasında değerlere sahip olup bu örneklerin hidrokarbon üretimi için termal olarak ileri olgun olduğunu gösterir.

İncelenen Doğu bölümü petroleri için hidrokarbon fraksiyonlarının δ<sup>13</sup>C değeri -28.9‰ ve -29.1‰, Batı bölümündeki petrol için δ<sup>13</sup>C değeri -29.2‰'dir ve bu değerlere

dayanarak organik madde türlerinin “denizel” olduğu ortaya konulmuştur. Ayrıca analiz edilen petroler için ana kaya karbon izotop ( $\delta^{13}\text{C}$ ) verilerine göre Üst Triyas-Alt Jura’da çökelmiştir.

Hazar Havzasının güneyinde Primorsk-Emba bölgesinde bulunan çalışma sahası Doğu ve Batı bölümleri olarak iki bölümde ele alınmıştır. Doğu ve Batı bölümler arasındaki benzerlikler ortaya konulmuştur. Analiz edilen petrolerin indirgeyici koşullar altında çökelmiş olduğu, denizel organik malzemeler içeren karbonat kaynak kayasından türediği, örneklerin olgun seviyede olduğu, petrolerin Mesozoyik (Triyas-Jura) kökenli olduğu ve aynı kökenden geldikleri sonucuna varılmıştır.



## 6. KAYNAKLAR

- Aitani, A.M. 2004. Oil Refining and Products. *Encyclopedia of Energy*, 715-729.
- Abdullayev, E. and Leroy, A.G. 2016. Provenance of clay minerals in the sediments from the Pliocene Productive Series, western South Caspian Basin. *Marine and Petroleum Geology*, 73: 517-527.
- Abilkhasimov, K.B. 2007. Spatial distribution regularities of natural reservoirs of Pre-Caspian depression. *Geolgy of Oil and Gas*, 6: 11-17.
- Adedosu, T. A. 2009. Aspects of Organic Geochemistry of Nigerian Coal as a Potential Source-Rock of Petroleum. PhD Thesis, University of Ibadan, Nigeria, 143p.
- Alexander, R., Kagi, R. and Woodhouse, G. W. 1981. Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow Subbasin, Western Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 65: 235–250.
- Alexander, R., Kagi, R. and Noble, R. 1983. Identification of the bicyclic sesquiterpenes, drimane, and eudesmane in petroleum. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 226–228.
- Aliyeva, E. G.-M. 2005. Reservoirs of the Lower Pliocene Productive Series at the Western Flank of the South Caspian Basin. *Lithology and Mineral Resources*, 40(3): 267–278.
- Altunsoy, M., Özçelik, O. and Yalçın Erik, N. 2004. Organik Geochemical Characteristics Of The Bituminous Eocene Units In The Çorum – Suluova Basin, Central Anatolia, Turkey: Petroleum Geoscience. *Petroleum Geoscience*, 10: 163-171.
- Altunsoy, M., Özçelik, O., Yalçın Erik, N. 2001. Organic Geochemical Characteristics Of The Eocene Units In Southeast Suluova, Amasya, Turkey , Fourth International Turkish Geology Symposium, 24-28 Eylül, 75-75, Adana.
- Altunsoy, M., Önder, F., Özçelik, O. 1996. Thermal Maturation Of Triassic Limestones Using Conodont Cai In Middle Taurus (Turkey), Sixth European Conodont Symposium ECOS VI, 16-20 Mayıs, 6-6, Warszawa.
- Altunsoy, M. 2000. Suğla Gölü Güneyinde (Konya) Karbonifer Ve Permiyen Yaşlı Birimlerin Organik Jeokimyasal Özellikleri. *Yerbilimleri/Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Dergisi*, 22: 163-182.
- Aquino Neto, F. R., Trendel, J. M., Restle, A., Connan, J. and Albrecht, P. A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.), John Wiley & Sons, New York, 659–676.
- Aslanlı, K. 2018. Hazar Denizi'nin Jeopolitik Ve Jeoekonomik Konumu: Enerji, Taşımacılık, Hukuk Ve Çevre Boyutları. İRAM (İran Araştırmaları Merkezi) Analiz yayını, Ankara, 20s.
- Aquino Neto, F. R., Trendel, J. M., Restle, A., Connan, J. and Albrecht, P. A. 1983. Occurrence and formation of tricyclic and tetracyclic terpanes in sediments and petroleum. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.), John Wiley & Sons, New York, 659–676.
- Azevedo, D. A., Aquino Neto, F. R., Simoneit, B. R. T. and Pinto, A. C. 1992. Novel series of tricyclic aromatic terpanes characterized in Tasmanian tasmanite. *Organic Geochemistry*, 18: 9-16.

- Baranova, Z. E., Kirichkova, A.I. ve Zauer, V.V. 1975. Hazar depresyonunun doğusundaki Jurassic yataklarının stratigrafisi ve florası, Moskova, 190s.
- Barker, C. 1974. Pyrolysis techniques for source-rock evaluation. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 58: 2361-2394.
- Barker, C. 1979. Organic geochemistry in petroleum exploration: AAPG Continuing Education Course Note Series 10, 159 p.
- Barnes, M. A. and Barnes, W. C. 1983. Oxic and anoxic diagenesis of diterpenes in lacustrine sediments. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al. eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 289–98.
- Baskin, D. K. 1979. A method of preparing phytoclasts for vitrinite reflectance analysis: *Journal of Sedimentary Petrology*, 49: 633-635.
- Berner, R. A., Scott, M. R. and Thomlinson, C. 1970. Carbonate alkalinity in the pore waters of anoxic marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 14: 544–549.
- Blackbour, G. 2015. The Petroleum Geology of Kazakhstan. Search and Discovery Article, 10711.
- Blumer, M., Mullin, M. and Thomas, D. 1963. Pristan in zooplankton, *Science* , 140.
- Blumer, M. and Thomas, D. 1965. Phytadienes in zooplankton, *Science*, 149.
- Blumer, M., Guillard, R. R. L. and Chase, T. 1971. Hydrocarbons of marine plankton. *Marine Biology*, 8: 183–189.
- Boon, J. J., Hine, S. H. and Burlingame, A. L. 1983. Organic geochemical studies of Solar Lake laminated cyanobacterial mats. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al. eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 207–27.
- Bordenave, M.L. 1993. Screening techniques for source rock evaluation: Source rock parameters, in *Applied Petroleum Geochemistry* (ed. M.L. Bordenave), Editions Technip, Paris, 222-223.
- Boreham, C., Hope, J., Hartung-Kagi, B. 2001. Organic Geochemistry-Understanding source, distribution and preservation of Australian natural gas: a geochemical perspective. *APPEA J.-Aust. Pet. Product. Explor. Assoc.* 41: 523–548.
- Bostick, N. H., and B. Alpern, 1977, Principles of sampling, preparation, and constituent selection for microphotometry in measurement of maturation of sedimentary organic matter: *Journal of Microscopy*, 109: 41—47.
- 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: 352–9.
- 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.
- Brooks, J., Cornford, C. and Archer, R. 1987. The role of hydrocarbon source rocks in petroleum exploration. Geological Society, London, Special Publications, 26: 17-46.
- Brodsky, E.S., Shelepchikov, A.A., Kalinkevich, G.A. and Mirkadyrova, E.Y. 2018. Determination of Total Saturated and Total Aromatics in Oils and Oil Products by Mass Spectrometry and Gas Chromatography/Mass Spectrometry with Electron Ionization *Journal of Analytical Chemistry*, 73 (14): 1372.

- Bulekbayev, Z.E., Votsalevsky E.S., Iskakiyev B.A., Kamalov S.M., Korostyshevskii M.N., Kuandykov B.M., Kuantaev N.E., Marchenko O.N., Matloshinsky N., Najmetdinov A.S., Filipev G.P., Shabatin I.V., Shahabayev R.S. ve Shudabaev K.S. 1996. Petrol ve gaz sahaları, Almaty, 324 s.
- Chakhmakhchev, A., Suzuki, M. and Takayama, K. 1997. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Organic Geochemistry*, 26: 483-489.
- Chandra, K., C. S. Mishra, U. Samanta, A. Gupta, and K. L. Mehrotra. 1994. Correlation of different maturity parameters in the Ahmedabad–Mehsana block of the Cambay basin. *Organic Geochemistry* 21(3-4):313–21.
- Chosson, P., Lanau, C., Connan, J. and Dessort, D. 1991. Biodegradation of refractory hydrocarbon biomarkers from petroleum under laboratory conditions. *Nature*, 351: 640–642.
- Chunqing, J., Li, M. and Van Duin, A. C. T. 2000. Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbons in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography. *Organic Geochemistry*, 31: 751–756.
- Clark, J. P. and Philp, R. P. 1989. Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Canadian Petroleum Geologists Bulletin*, 37: 401–416.
- Claypool, G. E. and Reed, P. R. 1976. Thermal analysis technique for source rock evaluation: quantitative estimate of organic richness and effects of lithologic variation. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 60: 608-612.
- Connan, J. 1974. Diagenese naturelle et diagenese artificielle de la matiere organique `a element vegetaux predominants. In: *Advances in Organic Geochemistry 1973* (B. P. Tissot and F. Bienner, eds.), Editions Technip, Paris, 73–95.
- Connan, J., Restle, A. and Albrecht, P. 1980. Biodegradation of crude oil in the Aquitaine Basin. In: *Advances in Organic Geochemistry 1979*, Vol. 12 (A. G. Douglas and J. R. Maxwell, eds.), Pergamon Press, Oxford, 1–17.
- Connan, J. and Cossou, A.M. 1980. Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1-23.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D. and Albrecht, P. 1986. The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10: 29–50.
- Cook, A.C. and Sherwood, N.R. 1991. Classification of oil shales, coals and other organic-rich rocks. *Organic Geochemistry*, 17: 211-222.
- Cornford, C., Christie, O., Endresen, U., Jensen, P. and Myhr, M.B. 1988. Source rock and seep oil maturity in Dorset, southern England. *Organic Geochemistry*, 13: 399–409.
- Curiale, J. A. and Odermatt, J. R. 1989. Short-term biomarker variability in the Monterey Formation, Santa Maria Basin. *Organic Geochemistry*, 14: 1–13.
- David, R. and Sandra, P. 1999. Use of hydrogen as carrier gas in capillary GC. *American Laboratory*, 9: 18–19.
- De Grande, S. M. B., Aquino Neto, F. R. and Mello, M. R. 1993. Extended tricyclic terpanes in sediments and petroleum. *Organic Geochemistry*, 20: 1039–1047.

- De Leeuw, J. W., Cox, H. C. and van Graas, G. 1989 Limited double bond isomerization and selective hydrogenation of sterenes during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 903–909.
- Delgado, L., Batezelli, A. and Luna, J. 2018. Petroleum geochemical characterization of Albian-Oligocene sequences in the Campos Basin: “Case study: Eastern Marlim oilfield, offshore, Brazil”. *Journal of South American Earth Sciences*, 88: 715–735.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T., Brassell, S. C. and Eglinton, G. 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272: 216–222.
- Dow, W. G. 1977a. Petroleum source beds on continentalslopes and rises: AAPG Continuing Education Course Notes Series 5: 1-37.
- Dow, W.G. 1977b. Kerogen studies and geological interpretations. *Journal of Geochemical Exploration*, 7: 79-99.
- Durand, B., Espitalie, J. and Nicasle, G. 1972. Etude dela matiere organique des Argiles du toarcien de Basin de Paris Etude parles procedes optiques analyse elemantarie, Etude microscopre et diffraction electroniques. *Rev. Ist. Fr.*, 27: 865-884.
- Durand, B. and Monin, J.C. 1980. Elemental analysis of kerogens (C,H,O,N,S,Fe), in *Kerogen: Insoluble Organic Matter From Sedimentary Rocks* (ed. B. Durand), Editions Technip, Paris, 128p.
- Eglinton, G. and Calvin, M. 1967. Chemical fossils. *Scientific American*, 216: 32–43.
- Eglinton, G. and Hamilton, R. J. 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156: 1322–1335.
- Emery, K.O. and Uchupi, E. 1984. *The Geology of the Atlantic Ocean*, Springer-Verlag, New York, 723 p.
- Ensminger, A., Albrecht, P., Ourisson, G., and Tissot, B. 1977. Evolution of polycyclic alkanes under the effect of burial (Early Toarcian shales, Paris Basin). In: *Advances in Organic Geochemistry 1975* (R. Campos and J. Goni, eds.), ENADIMSA, Madrid, 45–52.
- Escobar, M., G. M\_arquez, S. Inciarte, J. Rojas, I. Esteves, and G. Malandrino. 2011. The organic geochemistry of oil seeps from the Sierra de Perij\_a Eastern foothills, Lake Maracaibo Basin, Venezuela. *Organic Geochemistry*, 42(7): 727–738.
- Espitaliè, J., Laporte, J.L., Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J., Boutefeu, A. 1977. Methode rapide de caracterisation des roches meres, de leur potentiel et de leur degre d’evolution. *Rev. Inst. Fr. Pet.* 32: 23-42.
- Espitaliè, J., Madec, M. and Tissot, B. 1980. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis: influence on petroleum generation and migration. *AAPG Bulletin*, 64 (1): 59-66.
- Eventov, Y. S., Dolitskaya, Ĭ.V. ve Kochar'yants, S.B. 1974. Hazar bölgəsinin jeolojisi, Moskova.
- Fairbridge, R.W. 1997. *Encyclopedia of European & Asian Regional Geology*. Springer. 450–460.
- Fan, P., King, J. D. and Claypool, G. E. 1987. Characteristics of biomarker compounds in Chinese crude oils. In: *Petroleum Geochemistry and Exploration in the Afro-Asian Region* (R. K. Kumar, P. Dwivedi, V. Banerjee and V. Gupta, eds.), Balkema, Rotterdam, 197–202.



- Filho, J. G. M., Menezes, T. R., Mendonça, J. O., Oliveira, A. D., Silva, T. F., Rondon, N. F., Silva, F. S. 2012. Organic Facies: Palynofacies and Organic Geochemistry Approaches. *Geochemistry – Earth's System Processes*, 211-212.
- Fu, J., Sheng, G., Peng, P. 1986. Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*, 10: 119–126.
- Gavrilov, V.P., Leonova, E.A. and Rudnev, A.N. 2009. Geodynamic model of geological structure and oil and gas potential of Pre-Caspian depression. *Geology of Oil and Gas*, 3: 2-10.
- Gelpi, V., Schneider, H., Mann, J. and Or'ó, J. 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9: 603–612.
- Grantham, P. J. 1986. The occurrence of unusual C<sub>27</sub> and C<sub>29</sub> sterane predominances in two types of Oman crude oil. *Organic Geochemistry*, 9: 1–10.
- Grantham, P. J. and Wakefield, L. L. 1988. Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time. *Organic Geochemistry*, 12, 61–73.
- Grob, K. 2001. Split and Splitless Injection for Quantitative Gas Chromatography. Wiley-VCH, New York.
- Guliev, I.S., Kerimov, V.Yu. and Mustaev, R.N. 2016. Fundamental Challenges of the Location of Oil and Gas in the South Caspian Basin. *Earth Sciences*, 471(1): 1109–1112.
- Gürgey, K. 2002. An attempt to recognise oil populations and potential source rock types in Paleozoic sub- and Mesozoic-Cenozoic supra-salt strata in the southern margin of the Pre-Caspian Basin, Kazakhstan Republic. *Organic Geochemistry*, 33 (7): 723-741.
- Hakimi, M. H., Abdullah, W. H., Shalaby, M. R. 2012. Molecular composition and organic petrographic characterization of Madbi source rocks from the Kharir Oilfield of the Masila Basin (Yemen): palaeoenvironmental and maturity interpretation. *Arabian Journal of Geosciences*, 5(4):817–31.
- Hakimi, M. H. and Abdullah, W. H. 2013. Organic geochemical characteristics and oil generating potential of the Upper Jurassic Safer shale sediments in the Marib-Shabowah Basin, western Yemen. *Organic Geochemistry*, 54: 115–24.
- Hakimi, M. H., Abdullah, W. H., Shalaby, M. R. and Alramisy, G. A. 2014. Geochemistry and organic petrology study of Kimmeridgian organic-rich shales in the Marib-Shabowah Basin, Yemen: origin and implication for depositional environments and oil-generation potential. *Marine and Petroleum Geology*, 50:185–201.
- Hakimi, M. H., Al-Matary, A.M. and Ahmed, A.F. 2018. Bulk geochemical characteristics and carbon isotope composition of oils from the Sayhut sub-basin in the Gulf of Aden with emphasis on organic matter input, age and maturity. *Egyptian Journal of Petroleum*, 27 (3): 361-370.
- Hakimi, M. H., Ismail, I.M., Lashin, A.A. and Ibrahim, E.H. 2019. Physical and geochemical properties of crude oils in relation to their source rocks, Alif field, Marib Sub-basin, Yemen, *Petroleum Science and Technology*, 37(8):899-906.
- Hartmann, M.A., 1998. Plant sterols and the membrane environment. *Trends in Plant Science*, 3: 170–175.

- Harwood, R.J. 1977. Oil and gas generation by laboratory pyrolysis of kerogen. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 61: 2083.
- Hatem, B.A., Abdullah, W.H., Hakimi, M.H. and Mustapha, K.A. 2016. Origin of organic matter and paleoenvironment conditions of the Late Jurassic organic-rich shales from shabwah sub-basin (western Yemen): constraints from petrology and biological markers. *Marine Petroleum Geology*, 72: 83–97.
- Holba, A. G., Dzou, L. I. P. and Masterson, W. D., 1998. Application of 24-norcholestanes for constraining source age of petroleum. *Organic Geochemistry*, 29: 1269–1283.
- Hökerek, S. 2015. Yaylaköy, Kalemköy ve Eynez (Soma) Neojen kömürlerinin biyomarker jeokimyası, ana-iz element özellikleri ile organik fasiyes değişimleri. Doktora Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, 124 s.
- Hsu, C.S., Walters, C.C., Isaksen, G.H., Schaps, M.E. and Peters, K.E. 2011. Biomarker Analysis in Petroleum Exploration in Hsu, C.S., Analytical Advances for Hydrocarbon Research: Baton Rouge, Louisiana.
- Huang, W.Y. and Meinschein, W.G. 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 43: 739–745.
- Hughes, W. B. 1984 Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. In petroleum Geochemistry and source rock potential of carbonate rocks, ed. J. G. Palaces. AAPG, Tulsa, OK: 181-196.
- Hughes, W. B., Holba, A. G., Mueller, D. E. and Richardson, J. S. 1985 Geochemistry of greater Ekofisk crude oils. In: Geochemistry in Exploration of the Norwegian Shelf (B. M. Thomas, ed.), Graham and Trotman, London, 75–92.
- Hughes, W. B. and Dzou, L. I. P. 1995. Reservoir overprinting of crude oils. *Organic Geochemistry*, 23: 905–914.
- Hunt, J.M. 1979. Petroleum Geochemistry and Geology. Freeman, San Francisco, 617 p.
- Hunt, J. M. 1982. Petroleum geochemistry and geology. W. H. Freeman and Company, New York, 743 p.
- Hunt, J.M. and Hennen, R.J.C. 1992. Modelling petroleum generation in sedimentary basins, in Productivity, Accumulation, and Preservation of Organic Matter in Recent and Ancient Sediments (eds J.K. Whelan and J.W. Farrington), Columbia University Press, New York, 20-52.
- Hunt, J. M. 1996 Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman, New York.
- Hutton, A.C. 1987. Petrographic classification of oil shales. *International Journal of Coal Geology*, 8: 203-231.
- Jackson, K.S., Hawkins, P.J. and Bennett, A.J.R. 1985. Regional Facies and Geochemical Evolution of Southern Denison Trough. *APEA Journ.*, 20: 143-458.
- Jafarinejad, S. 2017. Petroleum Waste Treatment and Pollution Control, Butterworth-Heinemann, 378p.
- Jarvie, D.M. 1991. Total Organic Carbon (TOC) analysis, in Source and Migration Processes and Evaluation Techniques, Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology, *American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, 113-118.

- Jarvie, D. M., Claxton, B. L., Henk, F. and Breyer, J. T. 2001. Oil and shale gas from the Barnett Shale, Fort Worth Basin, Texas. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 85: 100.
- Jasper, J.P., Gagosian, R.B., 1990. The sources and deposition of organic matter in the Late Quaternary Pigmy Basin, Gulf of Mexico. *Geochim. Cosmochim*, 54: 1117–1132.
- Jonathan, D., Letran, K., Oudin, S.L., Vander Weide, B.M. 1976. Les methodes d'physical-chemique dela matrice organique. *Bull. Centre Rech. Pau SNPA*, 10(1): 39-108.
- Jones, R. W. and Edison, T. A. 1978, Microscopic observations of kerogen related to geochemical parameters with emphasis on thermal maturation, in D. F. Oltz, ed., Low temperature metamorphism of kerogen and clay minerals: SEPM Pacific Section, pp. 1-12, Los Angeles.
- Jones, R.W. and Demaison, G.J. 1982. Organic facies - stratigraphic concept and exploration tool, in Proceedings of the Second ASCOPE Conference and Exhibition, Manilla, October 7-11, 1981 (ed. A. Saldivar-Sali), Asean Council on Petroleum, 51.
- Jones, R.W. 1987. Organic Facies. In: Advances in Petroleum Geochemistry, Brooks, J. and Welte, D. (Eds.), Academic Press, London, 2, 1-90.
- Kalyuzhnova, Y. 2008. Economics of the Caspian Oil and Gas Wealth: Companies, Governments, Policies. Palgrave Macmillan, New York, 256 p.
- Kasel, M.J. and Pulsipher, A.G. 2007. A review of the oil and gas sector in Kazakhstan. *Energy Policy*, 35 (2): 1300-1314.
- Kara, G.R. and Korkmaz, S. 2008. Element contents and organic matter-element relationship of The Tertiary oil shale deposits in Northwest Anatolia, Turkey”, *Energy & Fuels*, 22: 3164-3173.
- Kartoğlu, C. 2010. Hazar Denizi Bölgesi Petrol-Doğal Gaz İhraç Boru Hatlarının Hazar Denizi Kıyısı Ülkeleri Ve Türkiye Açısından Önemi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 139 s.
- Kato, S., Waseda, A. and Nishita, H. 2006. Geochemical characteristics of crude oils from the Sagara oil field, Shizuoka Prefecture, Japan. *Island Arc*, 15: 304–312.
- Katz, B. J. and Elrod, L. W. 1983. Organic geochemistry of DSDP Site 467, offshore California, Middle Miocene to Lower Pliocene strata. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 389–396.
- Kiritchkova, A.I. and Nosova, N. V.2014. The Lower Jurassic of the Eastern Caspian region and the Middle Caspian Basin: Lithology, facies, taphonomy. *Stratigraphy and Geological Correlation*, 22(5): 479-493.
- Kitson, F. G., Larsen, B. S. and Mcewen, C. N. 1996. Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Academic Press, New York, 198 p.
- Konyukhov, A. I., Baimagambetov, B. K. and Kan, A. N. 2006. The Eastern Flank of the Caspian Basin: Sedimentary Complexes and Sedimentation Conditions in the Early–Middle Carboniferous. *Lithology and Mineral Resources*, 41(6): 530–546.
- Koopmans, M. P., Rijpstra, W. I. C. and Klapwijk, M. M. 1999. A thermal and chemical degradation approach to decipher pristane and phytane precursors in sedimentary organic matter. *Organic Geochemistry*, 30: 1089–1104.

- Kraus, G.P. and Parker, K.A. 1979. Geochemical evaluation of petroleum source rock in Bonaparte Gulf - Timor sea region, northwestern Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 63 (11): 2021-2041.
- Krylov, N.A., Avrov, V.P. ve Golubeva, Z.V. 1994. Hazar derinliği ve petrol ve gaz içeriğinin tuz tuzu kompleksinin jeoloji modeli. *Petrol ve Gaz Jeolojisi*, 6: 1-12.
- Krylov, A. A., Ivashchenko, A. I. and Kovachev, S. A. 2015. Seismic hazard assessment of oil and gas shelf zones using the example of the Northern Caspian. *Oceanology*, 55 (6): 1006-1012.
- Large, D.J. and Gize, A.P. 1996. Pristane/phytane ratios in the mineralized Kupferschiefer of the Fore-Sudetic Monocline, southwest Poland. *Ore Geology Reviews*, 11 (1-3): 89-103.
- Larter, S. R., Bowler, F. and Li, M. 1996. Benzocarbazoles as molecular indicators of secondary oil migration distance. *Nature*, 383: 593-597.
- Larter, S. R., Head, I. M., Huang, H., Bennett, B., Jones, M., Aplin, A. C., Murray, A., Erdmann, M., Wilhelms, A. and di Primio, R. 2005. Biodegradation, gas destruction and methane generation in deep subsurface petroleum reservoirs: an overview. In *Petroleum geology: Northwest Europe and global perspectives: Proceedings of the 6th petroleum geology conference*, ed. A.G. Dore and B. Vining, pp.633-640, London: Geological Society.
- Lenczowski, G. 1997. The Caspian oil and gas basis: a new source of wealth? *Middle East Policy*, 5 (1): 111-113.
- Li, M., Larter, S. R., Stoddart, S. and Bjorøy, M. 1992. Practical liquid chromatographic separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen heterocyclic fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geological samples. *Analytical Chemistry*, 64: 1337-1344.
- Lijmbach, G. W. M. 1975. On the origin of petroleum. *Proceedings of the 9th World Petroleum Congress*, pp.357-369, Applied Science Publisher, London.
- Littke, R. 1993. Deposition, Diagenesis and Weathering of Organic Matter-Rich Sediments. *Lecture Notes in Earth Sciences*, 47: 216.
- 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, France – I. Changes in the configuration of acyclic isoprenoid alkanes, steranes, and triterpanes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44: 1709-1721.
- Mackenzie, A. S., Lamb, N. A. and Maxwell, J. R. 1982. Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments. *Nature*, 295: 223-226.
- Maioli, O. L., Rodrigues, K. C., Knoppers, B. A. and Azevedo, D. A. 2011. Distribution and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter in water from two Brazilian estuarine systems, *Continental Shelf Research*, 31.
- Makeen, Y.M, Hakimi, M.H. and Abdullah, W.H. 2015. Biological markers and organic petrology study of organic matter in the Lower Cretaceous Abu Gabra sediments (Muglad Basin, Sudan): origin, type and palaeoenvironmental conditions. *Arabian Journal of Geosciences*, 8: 489-506.

- Marshak, S. 2008. *Earth: Portrait of a Planet*, 3rd ed. New York, W.W. Norton & Company, 880 p.
- Mckirdy, D. M., Aldridge, 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* 1981 (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.), John Wiley & Sons, New York, 99–107.
- Mckirdy, D. M., Kantsler, A. J., Emmett, J. K. and Aldridge, 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. Palacas, ed.), *American Association of Petroleum Geologists Geology*, Tulsa, OK, 13–31.
- Mello, M. R., Gaglianone, P. C., Brassell, S. C. and Maxwell, J. R. 1988a. Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and Petroleum Geology*, 5: 205–223.
- Mello, M. R., Telnaes, N., Gaglianone, P. C. 1988b. Organic geochemical characterization of depositional paleoenvironments in Brazilian marginal basins. *Organic Geochemistry*, 13: 31–46.
- Mobarakabad, A., Bechtel, A., Gratzner, R., Mohsenian, E. and Sachsenhofer, R. F. 2011. Geochemistry and origin of crude oils and condensates from the central Persian Gulf, offshore Iran, *Journal of Petroleum Geology*, Vol. 34.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K. and Gallegos, E. J. 1983. Identification of an extended series of tricyclic terpanes in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 1531–1534.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K., Arnold, E. and Clardy, J. 1984. Structure proof and significance of stereoisomeric 28,30-bisnorhopanes in petroleum and petroleum source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48: 1651–1661.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K. and Gallegos, E. J. 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 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 S. W. Germany. *Organic Geochemistry*, 10: 915–926.
- Moldowan, J. M. and Fago, F. J. 1986. Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50: 343–351.
- Moldowan, J. M., Lee, C. Y. and Watt, D. S. 1991a. Analysis and occurrence of C<sub>26</sub>-steranes in petroleum and source rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55: 1065–1081.
- Moldowan, J. M., Fago, F. J., Huizinga, B. J. and Jacobson, S. R. 1991b. Analysis of oleanane and its occurrence in Upper Cretaceous rocks. In: *Organic Geochemistry. Advances and Applications in the Natural Environment* (D. A. C. Manning, ed.), Manchester University Press, Manchester, UK, 195–197.
- Moustafa M. Y. and Morsi, R. E. 2012. Biomarkers, Egyptian Petroleum Research Institute, Egypt.
- Mukhopadhyay, P.K., Brown, D.E., Kidston, A.G., Bowman, T.D., Faber, J. And Harverm P.J. 2003. Petroleum Systems of Deepwater Scotian Basin, Eastern Canada:

- Challenges for Finding Oil versus Gas Provinces, Offshore Technology Conference, 5-8 May, Houston, Texas.
- Noble, R., Alexander, R. AND Kagi, R. I. 1985. The occurrence of bisnorhopane, trisnorhopane, and 25-norhopanes as free hydrocarbons in some Australian shales. *Organic Geochemistry*, 8: 171–176.
- Noble, R. A. 1986. A geochemical study of bicyclic alkanes and diterpenoid hydrocarbons in crude oils, sediments, and coals. PhD Thesis, University of Western Australia, Perth, Australia.
- Obermajer, M., Osadetz, K. G., Fowler, M. G. And Snowdon, L. R. 2000. Light hydrocarbon (gasoline range) parameter refinement of biomarker-based oil-oil correlation studies: an example from Williston Basin. *Organic Geochemistry*, 31: 959–976.
- Oreshkin, I.V. 1992. Features of oil and gas fields formation and petroleum potential prediction at the southern-eastern part of the Precaspian depression. *Oil and Gas Geology*, 10: 1-5.
- Orr, W.L. 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils, in *Advances in Organic Geochemistry 1985* (eds D. Leythaeuser and J. Rullkötter), Pergamon, Oxford, *Organic Geochemistry*, 10, 499-516.
- Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M. 1979. The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, 51: 709–729.
- Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M. 1982. Predictive microbial biochemistry – from molecular fossils to procaryotic membranes. *Trends in Biochemical Sciences*, 7: 236–239.
- Ourisson, G., Albrecht, P. and Rohmer, M. 1984. The microbial origin of fossil fuels. *Scientific American*, 251: 44–51.
- Özçelik, O. And Altunsoy, M. 2005. Organic Geochemical Characteristics Of Miocene Bituminous Units In The Beypazari Basin, Central Anatolia, Turkey. *Arabian Journal For Science And Engineering*, 30: 181-194.
- Özçelik, O., Altunsoy, M., Acar, F. and Yalçın, Erik N. 2009. Organic-Geochemical Characteristics Of The Miocene Lycian Basin, Western Taurides, Turkey. *International Geology Review*, 51(1): 77-93.
- Pedentchouk, N. and Turich, C. 2018. Carbon and hydrogen isotopic compositions of n-alkanes as a tool in petroleum exploration, *The Geological Society of London*, 468: 2-3.
- Peters, K.E. 1986. Guidelines for evaluating petroleum source rocks using programmed pyrolysis. *AAPG Bull.*, 70: 318-322.
- Peters, K. E., Moldowan, J. M. and Sundararaman, P. 1990. Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey Phosphatic and Siliceous Members. *Organic Geochemistry*, 15: 249–265.
- Peters, K. E. and Moldowan, J. M. 1991. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. *Organic Geochemistry*, 17: 47–61.

- Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. 1993. The Biomarker Guide, Vol. 1: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 471p.
- Peters, K.E. and Cassa, M.R. 1994. Applied Source Geochemistry. In: Magoon, L.B. and Dow, W.G. (Eds), The Petroleum System-from Source to Trap. *American Association of Petroleum Geologists Bull.*, 70: 93-100.
- Peters, K.E., Walters, C.C. and Moldowan, J.M. 2005. The Biomarker Guide, Vol.2: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1155p.
- Petersen, H.I., Cumming, D. and Dujoncuoy, E. 2018. Geochemical composition of oils in the Dunga Field, western Kazakhstan: Evidence for a lacustrine source and a complex filling history. *Organic Geochemistry*, 115: 174-187.
- Philp, R. P. and Gilbert, T. D. 1986. Biomarker distributions in Australian oils predominantly derived from terrigenous source material. *Organic Geochemistry*, 10: 73–84.
- Powell, T. G. and McKirdy, D. M. 1973. Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature*, 243: 37–39.
- Powell, T.G. and Snowdon, L.R. 1980. Geochemical controls on hydrocarbon generation in Canadian sedimentary basins, in Facts and Principles of World Petroleum Occurrence (ed. A.D. Miall), *Canadian Society of Petroleum Geologists Memoir*, 6: 424.
- 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. Sixteenth Annual Convention, pp. 141–173, Indonesian Petroleum Association, Jakarta, Indonesia.
- Rachinskiy, M. Z., Chilingar, G. V. and Gorfunkel, M. V. 2007. Oil and Gas Potential of South-Caspian Basin, *Energy Sources, Part A*, 29(15): 1339-1360.
- Radke, M. and Welte, D. H. 1981. The Methylphenanthrene Index (MPI): A maturity parameter based on aromatic hydrocarbons. *Advances in Organic Geochemistry*: 504-512.
- Radke, M., Welte, D. H. and Willsch, H. 1986. Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10: 51-63.
- Radke, M., Welte, D. H. and Willsch, H. 1991. Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben. *Chemical geology*, 93: 325-341.
- Radke, M., Horsfield, B., Littke, R. and Rullkötter, J. 1997. Maturation and petroleum generation, in Welte et al., eds., Petroleum and basin evolution. Berlin-Heidelberg, Springer, 171–229.
- Rangel, A., Parra, P. and Nino, C. 2000. The La Luna Formation: chemostratigraphy and organic facies in the Middle Magdalena Basin. *Organic Geochemistry*, 31: 1267–1284.
- Reed, J. D., Illich, H. A. and Horsfield, B. 1986. Biochemical evolutionary significance of Ordovician oils and their sources. *Organic Geochemistry*, 10: 347–358.
- Riediger, C. L., Fowler, 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.



- Rohmer, M. 1987. The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. In: Surface Structures of Microorganisms and Their Interactions with the Mammalian Host (E. Schriener et al., eds.), VCH Publishing, 227–242.
- Rohrback, B. G. 1983. Crude oil geochemistry of the Gulf of Suez. In: *Advances in Organic Geochemistry* 1981 (M. Bjorøy, C. Albrecht, C. Cornford, et al., eds.), John Wiley & Sons, New York, 39–48.
- Rullkotter, 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, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1357–1370.
- Rullkotter, J. and Marzi, R. 1988. Natural and artificial maturation of biological markers in a Toarcian shale from northern Germany. *Organic Geochemistry*, 13: 639–645.
- Scalan, R. S. and Smith, J. E. 1970. An improved measure of the odd-to-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34: 611–620.
- Seifert, W. K. 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. K. and Moldowan, J. M. 1979. The effect of biodegradation on steranes and terpanes in crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43: 111–126.
- Seifert, W. K. 1980. Impact of Treib's discovery of porphyrins on present day biological marker organic geochemistry. In: Proceedings of the Treibs International Symposium (A. Prashnowsky, ed.), Halbigdruck Publishing, Wurzburg, Germany, 13–35.
- Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. 1980. The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 229–237.
- Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. 1981. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45: 783–794.
- Seifert, W. K. and Moldowan, J. M. 1986. Use of biological markers in petroleum exploration. In: Methods in Geochemistry and Geophysics (R. B. Johns, ed.), Elsevier, Amsterdam, 24: 261–290.
- Schwark, L. and Empt, P. 2006. Sterane biomarkers as indicators of palaeozoic algal evolution and extinction events. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 240 (1–2): 225–236.
- Sinitskiy, A.I. 2008. Features Of The Geological Structure And Perspectives Of Oil And Gas Possibility Of The Jointing Area Of The Caspian Depression And Pre-Ural Depth. PhD Thesis, Gubkin University, Moscow, 137p.
- Sinninghe Damste, J. S., Kenig, F. and Koopmans, M. P. 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water-column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 1895–1900.
- Smith, D.J., Englinton, G., Morris, R.J. and Poutanen, E.I. 1982. Aspect of the steroid geochemistry of recent diatomaceous sediment from the Namibian shelf. *Oceanol. Acta*, 5: 365–378.

- Sofer Z. 1984. Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 68: 31-49.
- Solovyev, B. A. 1992. Evolution stages and petroleum potential of the Precaspian depression sedimentary cover. *Oil and Gas Geology*, 8: 13-18.
- Sparkman, O. D., Penton, Z.E. and Kitson, F.G. 2011. Gas chromatography and mass spectrometry : a practical guide, 2nd edition, USA, 323p.
- Stach, E., M., Mackowsky, T., Teichniiller, M., Taylor, G. H., Chandra, D. and Teichmuller, R. 1982. Coal Petrology: Gebriider Borntraeger, Berlin, 535p.
- Stahl, W.J. 1979. Carbon Isotopes in Petroleum Geochemistry. In: E. Jäger et al. (eds.), *Lectures in Isotope Geology*. Springer-Verlag, Berlin, 274-275.
- Stenstrom, M.K. and Lau, S.L. 2017. Solid-phase extraction for oil and grease analysis. *Water Environment Research*, 368-374.
- Tait, R.V. 1981. *Elements of Marine Ecology*, 3rd edn, Butterworth, London, 210p.
- Tannenbaum, E., Ruth, E., Huizinga, B. J. and Kaplan, I. R. 1986. Biological marker distribution in coexisting kerogen, bitumen and asphaltene in Monterey Formation diatomite, California. *Organic Geochemistry*, 10: 531–536.
- Taskinbaev, K.M. 2015. Some information referring to connection of subsalt and suprasalt oils in the south of Pre-Caspian depression. *Geology, Geophysics and Development of Oil and Gas Deposits*, 7: 29-35.
- Ten Haven, H. L., De Leeuw, J. W., Rullkötter, J. and Sinninghe Damsté, J. S. 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330: 641–643.
- Ten Haven, H. L., De Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J. S. 1988. Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks* (A. J. Fleet, K. Kelts and M. R. Talbot, eds.), Blackwell, London, 123–130.
- Thomas, B.M. 1979. Geochemical analysis of hydrocarbon occurrence, northern Perth basin Australia. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 63: 1092-1107
- Tissot, B., Califet-Debyser, Y., Deroo, G. and Oudin, J. L. 1971. Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 55, 2177–93.
- Tissot, B., Durand, B., Espitalie, J. and Combaz, A. 1974. Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 58 (3): 199-506.
- Tissot, B., Demaison, G., Masson, P., Delteil, J.R. and Combaz, A. 1980. Paleoenvironment and petroleum potential of Middle Cretaceous black shales in Atlantic Basins. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 64: 2053.
- Tissot, B. and Welte, D.H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin, 699 p..
- Treibs, A. 1934. The occurrence of chlorophyll derivatives in an oil shale of the upper Triassic, *Annalen*, 517: 103-114.

- Trendel, J. M., Restle, A., Connan, J. and Albrecht, P. 1982. Identification of a novel series of tetracyclic terpene hydrocarbons (C<sub>24</sub>–C<sub>27</sub>) in sediments and petroleums. *Journal of the Chemical Society*, 304–306.
- Tyson, R.V. 1995. Sedimentary Organic Matter. Organic facies and palynofacies. Chapman and Hall, Londons, 615 p.
- Vallentyne, J. R. 1965. Net Primary Productivity in Aquatic Environments. Berkeley, California Univ. Press, 309 p.
- Van Krevelen, D.W. 1961. Coal: Typology Chemistry-Physics-Constitution, Elsevier, Amsterdam, 514p.
- Van Dorsselaer, A., Albrecht, P. and Ourisson, G. 1977. Identification of novel 17 $\alpha$ (H)-hopanes in shales, coals, lignites, sediments and petroleum. *Bulletin de la Soci'et'e Chimique de France*, 1–2: 165–170.
- Volkman, J. K., Alexander, R., Kagi, R. I., Noble, R. A. and Woodhouse, G. W. 1983. A geochemical reconstruction of oil generation in the Barrow Sub-basin of Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 2091–2106.
- 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.
- Volkman, J. K., Banks, M. R., Denwer, K. and Aquino Neto, F. R. 1989. Biomarker composition and depositional setting of Tasmanite oil shale from northern Tasmania, Australia. Presented at the 14th International Meeting on Organic Geochemistry, 18–22 September, Paris.
- Walsh, J.J. 1983. Death in the sea: enigmatic phytoplankton losses. *Progress in Oceanography*, 12: 60.
- Walters, C.C. 2007. The Origin of Petroleum. In: Hsu, C.S. and Robinson, P., Practical Advances in Petroleum Processing. 79-101.
- Wang, S.Q., Zhao, L., Luo, M., Zhao, W.Q., Li, J.X., Wang, C.G., Sun, M., Zhao, L.D., Li, W.Q. and Li, C.H. 2018. Fracture characterization for carbonate reservoirs: a case study on oilfield in the eastern margin of the pre-Caspian basin. *Applied Ecology and Environmental Research*, 16 (3): 2885-2898.
- Waples, D.,W. 1985. Geochemistry in Petroleum Exploration, International Human Resources Development Corporation, Boston, 232p.
- Waples, D. W. and Machihara, T. 1991. Biomarkers for Geologists. *American Association of Petroleum Geologists*, 91p.
- Wolfson, R. 2012. Energy, Environment and Climate, 2nd ed. New York, W.W. Norton & Company, 435 p.
- Zhang, D., Huang, D. and Li, J. 1988. Biodegraded sequence of Karamay oils and semi-quantitative estimation of their biodegraded degrees in Junggar Basin, China. *Organic Geochemistry*, 13: 295–302.
- Zholtaev G.Zh., Saparbekova B.M., Kasymova N.K. and Biteuova S.A. 2014. Geodynamic Conditions Of Formation Of Oil And Gas Deposits In The Salt Complex In The South Of The Caspian Syneclysis. 3.Scientific Conference, pp. 45-48, 7-8 February, Satbayev University, Almaty

- Zimmermann, W. 1959. Die Phylogenie der Pflanze. Gustav Fischer, Stuttgart, 777 p.
- Yanshin, A.L., Garetsky, R.G., Zhuravlev, V.S. and Segedin R.A. 1970. Geology of Soviet Union, West Kazakhstan. 2nd edit. Nedra, Moscow, 344p.
- Yun Khun, L. 2006. Geological structure and oil and gas perspective of South-Eastern part of Precaspian depression and its frames. Moscow, MSU Publ., 152 p.
- Yüksel, F. A. 2009. Kazakistan'ın Yeraltı Kaynakları Ve Çevre Sorunları. İstanbul Üniversitesi Avrasya Enstitüsü, Avrasya Konferansları. 17 Aralık 2009, Beyazıt-İstanbul.
- Anonymous 1: <https://www.bp.com> [Son erişim tarihi: 01.06.2020].
- Anonymous 2: <http://www.azernews.az> [Son erişim tarihi: 01.06.2020].
- Anonymous 3: <https://www.knoc.co.kr> [Son erişim tarihi: 01.06.2020].
- Anonymous 4: <http://www.ru.wikipedia.org> [Son erişim tarihi: 01.06.2020].
- Anonymous 5: <http://www.gis.geology.gov.kz> [Son erişim tarihi: 01.06.2020].

## ÖZGEÇMİŞ

**TOLGANAY JARASSOVA**  
t.jarassova@gmail.com



### ÖĞRENİM BİLGİLERİ

|                           |                                                                 |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Doktora                   | Akdeniz Üniversitesi                                            |
| 2016-Devam                | Fen Bilimleri Enstitüsü, Jeoloji Mühendisliği, Antalya          |
| Erasmus Değişim Programı  | Roma Tre Üniversitesi                                           |
| Şubat 2018 - Haziran 2018 | Jeoloji Mühendisliği, Roma                                      |
| Yüksek Lisans             | Kazak-İngiliz Teknik Üniversitesi                               |
| 2013-2015                 | Petrol ve Gaz Endüstrisi Fakültesi. Petrol Mühendisliği, Almaty |
| Lisans                    | Kazak-İngiliz Teknik Üniversitesi                               |
| 2009-2013                 | Petrol ve Gaz Endüstrisi Fakültesi. Petrol Mühendisliği, Almaty |

### MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

|                  |                                                                 |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Petrol Mühendisi | Kazak-İngiliz Teknik Üniversitesi                               |
| 2013-2015        | Petrol ve Gaz Endüstrisi Fakültesi, Petrol Mühendisliği, Almaty |

### ESERLER

#### Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- Jarassova T., Eremin N. (2020). Types of Smart Wells. Journal of Scientific and Engineering Research, 7 (2): 299-304.

#### Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

1- Jarassova T. (2009). Organik atıklardan biyogaz üretimi. Genel Biyoloji, 2: 7-18.

2- Jarassova T. (2010). Underbalanced drilling. III.Petrol ve gaz endüstrisinde yenilikçi gelişme sorunları Uluslararası Bilimsel ve Pratik Konferansı (Özet bildirisi).

3- Jarassova T. (2015). Sour gaz enjeksiyonunun etkinliği. VII.Petrol ve gaz endüstrisinde yenilikçi gelişme sorunları Uluslararası Bilimsel ve Pratik Konferansı (Konuşmacı).

