

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GÜMÜŞHANE (KD TÜRKİYE) YÖRESİNDE YÜZEYLENEN ERKEN
KRETASE YAŞLI KİREÇTAŞLARININ ORGANİK JEOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ, ÇÖKELME ORTAMI VE ŞARTLARININ İNCELENMESİ**

DOKTORA

Uğur Volkan ARI

ARALIK-2023

GÜMÜŞHANE



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GÜMÜŞHANE (KD TÜRKİYE) YÖRESİNDE YÜZEYLENEN ERKEN
KRETASE YAŞLI KİREÇTAŞLARININ ORGANİK JEOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ, ÇÖKELME ORTAMI VE ŞARTLARININ İNCELENMESİ**

**EARLY CRETACEOUS LIMESTONES OUTCROPPING IN GÜMÜŞHANE
AREA (NE TÜRKİYE) INVESTIGATION OF ORGANIC GEOCHEMICAL
PROPERTIES, DEPOSITIONAL ENVIRONMENT AND CONDITIONS**

DOKTORA

Uğur Volkan ARI

ARALIK-2023

GÜMÜŞHANE



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GÜMÜŞHANE (KD TÜRKİYE) YÖRESİNDE YÜZEYLENEN ERKEN
KRETASE YAŞLI KİREÇTAŞLARININ ORGANİK JEOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİ, ÇÖKELME ORTAMI VE ŞARTLARININ İNCELENMESİ**

**EARLY CRETACEOUS LIMESTONES OUTCROPPING IN GÜMÜŞHANE
AREA (NE TÜRKİYE) INVESTIGATION OF ORGANIC GEOCHEMICAL
PROPERTIES, DEPOSITIONAL ENVIRONMENT AND CONDITIONS**

DOKTORA

Uğur Volkan ARI

Danışman: Prof. Dr. Çiğdem SAYDAM EKER

**ARALIK-2023
GÜMÜŞHANE**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Doktora Tezi olarak hazırlamış olduğum “**Gümüşhane (KD Türkiye) Yöresinde Yüzeylenen Erken Kretase Yaşlı Kireçtaşlarının Organik Jeokimyasal Özellikleri, Çökelme Ortamı ve Şartlarının İncelenmesi**” isimli bu tezimin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmaları kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesi’nin lisanslı kullanıcısı olduğu intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlediği kısıtlara uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kağıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği’nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

28/12/2023

.....
Uğur Volkan ARI

TEŞEKKÜR

Gümüşhane (KD Türkiye) Yöresinde Yüzeyleyen Erken Kretase Yaşlı Kireçtaşlarının Organik Jeokimyasal Özellikleri, Çökelme Ortamı ve Şartlarının İncelenmesini konu alan bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır. Tez çalışmam için Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (GÜBAP) tarafından 20.F5114.01.02 ve 22.F5114.02.02 no'lu projeler ile; finansal destek sağlanmıştır. Katkılarından dolayı GÜBAP'a teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve birikimini benimle paylaşan, benden hiç bir zaman yardım ve desteğini esirgemeyen tez danışmanı hocam Prof. Dr. Çiğdem SAYDAM EKER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Doktora tezimin yazımı sırasında yapıcı eleştiri ve önerileri ile çalışmamın şekillenmesine katkıda bulunan Doktora Tez İzleme Komitesi üyeleri değerli hocalarıma ve çalışmamdaki paleontolojik yaş tayinlerini gerçekleştiren Doç. Dr. Meral KAYA SARI hocama çok teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmaları sırasında imkanlarından yararlandığım Gümüşhane Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü akademisyen ve çalışanlarına yardım ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca arazi ve laboratuvar çalışmalarım sırasında kıymetli vakitlerini ayırarak bana yardımcı olan değerli abilerim Zülküf ASLAN, Ali ARI ve Rasim Taylan KARA (Jeoloji Yüksek Mühendisi)'ya teşekkürü borç bilirim.

Hayatımın her anında yanımda olan ve bana maddi-manevi destek olan sevgili aileme içtenlikle teşekkürlerimi sunarım.

Uğur Volkan ARI
GÜMÜŞHANE – 2023

ÖZET

Bu çalışmada Gümüşhane yöresinde yüzeyleme veren Erken Kretase yaşlı platform karbonatlarının organik jeokimyasal özellikleri, çökelme ortam ve şartları araştırılmıştır. Çalışma kapsamında, birimin kalınlığının 90 ile 600 m arasında değiştiği ve 7 farklı litolojik özellikte olduğu, kireçtaşlarının içermiş olduğu fosillerin yaş aralığının Barriyasiyen–Apsiyen (Erken Kretase) zaman dilimini temsil ettiği belirlenmiştir.

Çukutbaşı ÖSK ve SK5 nolu sondaj kuyusuna ait bitümlü kireçtaşı örneklerinin orta-uygun derecede kaynak kaya potansiyeli taşıdığı, diğer ÖSK'lara ve SK4 sondaj kuyusuna ait bitümlü ve mikritik kireçtaşlarının kaynak kaya potansiyeli bulunmadığı tespit edilmiştir. Keçikaya ve Çukutbaşı ÖSK'lara ait örneklerin orta derecede hidrokarbon türetme potansiyeline sahip ve Tip II/III kerojen, gaz/petrol türetecek organik madde içeriğine sahip olduğu, diğer ÖSK'lar ve Sondaj kuyularına ait örneklerin ise Tip III kerojen, gaz/petrol türetecek organik madde içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Örneklerin ortalama %Ro, T_{max} değerlerine göre, ısısal olarak olgunlaşmamış-olgun, MA(I)/MA(I+II), TA(I)/TA(I+II), $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran, $C_{29}20S/(20S+20R)$ ve (4MDBT/1MDBT) oranlarına göre ise erken-orta olgun seviyeye ulaşmıştır.

Örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, Sr/Ba, V/Ni, Pr/Ph, $n-C_{17}/n-C_{27}$ oranları, TAR değerleri, Pr/ $n-C_{17}$ ve Ph/ $n-C_{18}$, C_{19}/C_{23} TT, $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$, $C_{21}/C_{23}TT$, $C_{26}/C_{25}TT$, $C_{31}22R/C_{30}H$, C_{35}/C_{34} homohopan, $C_{31}22R/C_{30}H$, C_{35}/C_{34} homohopan oranları, $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{28}\alpha\alpha\alpha 20R$ steran sıralaması, Log (1MP/9MP) ve C_{29}/C_{27} sterol oranları gibi parametrelerden ve $\delta^{13}C$ izotop değerlerinden yola çıkarak, incelenen kayaçların oksik-suboksik ve anoksik redoks koşullarının hüküm sürdüğü karasal-denizel geçiş zonunda, karasal organik maddenin daha baskın olmasıyla birlikte hem karasal hem de denizel kökenli organik madde girdisinin mümkün olduğu başarısız bir rift ortamında çökelmiş olduğu ve çökelim sırasında zaman zaman yükselen-alçalan deniz seviyesinin organik madde birikim miktarını etkilediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çökelme ortamı, Erken Kretase, Isısal olgunluk, Kerojen tipi, Platform karbonatları

SUMMARY

In this study, the organic geochemical properties, depositional environment, and conditions of the Early Cretaceous aged platform carbonates outcropping in the Gümüşhane region were investigated. Within the scope of the study, it was determined that the thickness of the unit varies between 90 and 600 m and has 7 different lithological features, and the age range of the fossils in the limestones represents the Barriasian-Aptian (Early Cretaceous) period.

It has been determined that the bituminous limestone samples belonging to Çukutbaşı ÖSK and SK5 drilling well have medium-suitable source rock potential, while the bituminous and micritic limestones belonging to other ÖSKs and SK4 drilling well do not have source rock potential. It has been determined that the samples belonging to Keçikaya and Çukutbaşı ÖSKs have moderate hydrocarbon generation potential and organic matter content that will produce Type II/III kerogen and gas/oil. It was determined that the samples from other ÖSKs and drilling wells had organic matter content that would produce Type III kerogen and gas/oil. According to the average % Ro, T_{max} values of the samples, thermally immature-mature, according to the MA(I)/MA(I+II), TA(I)/TA(I+II), $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ sterane, $C_{29}20S/(20S+20R)$ and (4MDBT/1MDBT) ratios, it has reached the early-medium mature level.

Based on total sulfur (TS) values, Sr/Ba, V/Ni, Pr/Ph, $n-C_{17}/n-C_{27}$ ratios, TAR values, Pr/ $n-C_{17}$ and Ph/ $n-C_{18}$, C_{19}/C_{23} TT, $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$, $C_{21}/C_{23}TT$, $C_{26}/C_{25}TT$, $C_{31}22R/C_{30}H$, C_{35}/C_{34} homohopane, $C_{31}22R/C_{30}H$, C_{35}/C_{34} homohopane ratios, $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{28}\alpha\alpha\alpha 20R$ sterane rank, parameters such as Log (1MP/9MP) and C_{29}/C_{27} sterol ratios, and $\delta^{13}C$ isotope values of the samples, it was determined that the examined rocks were deposited in the terrestrial-marine transition zone where oxic-suboxic and anoxic redox conditions prevail. It was observed that it was deposited in a failed rift environment where both terrestrial and marine organic matter input was possible, with terrestrial organic matter being more dominant. It has been determined that the sea level, which rises and falls from time to time during deposition, affects the amount of organic matter accumulation.

Keywords: Depositional environment, Early Cretaceous, Thermal maturity, Kerogen type, Platform carbonates

İÇİNDEKİLER

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET	VI
SUMMARY	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XV
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş ve Amaç	1
1.2. Coğrafi Bilgiler	3
1.2.1. Coğrafi Konum	3
1.2.2. Topoğrafya	3
1.2.3. İklim ve Bitki Örtüsü	3
1.2.4. Ulaşım ve Yerleşme	4
1.2.5. Ekonomi	4
1.3. Bölgesel Jeoloji	5
1.3.1. Pulur Metamorfikleri	8
1.3.2. Paleozoyik Yaşlı Plütonik Kayaçlar	9
1.3.3. Şenköy Formasyonu.....	10
1.3.4. Berdiga Formasyonu	12
1.3.5. Kermutdere Formasyonu.....	14
1.3.6. Üst Kretase Volkanik Kayaçlar.....	15
1.3.7. Üst Kretase Plütonik Kayaçlar	15
1.3.8. Alibaba Formasyonu	16
1.3.9. Eosen Plütonik Kayaçlar	17
1.3.10. Traverten, Taraça ve Alüvyonlar	17
1.4. Önceki Çalışmalar	18
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	25
2.1. Amaç ve Yöntemler	25
2.2. Literatür Taraması.....	25

2.3. Arazi Çalışması	25
2.4. Laboratuvar Çalışması ve Analitik Yöntemler	25
2.4.1. İnce Kesit Hazırlanması	25
2.4.2. Mikroskopik İncelemeler	26
2.4.3. Örneklerin Jeokimyasal Analizler için Hazırlanması	26
2.4.4. Organik Jeokimyasal Analizler	26
2.4.4.1. TOK/Piroliz (Rock-Eval) Analizi	26
2.4.4.2. Özütleme (Ekstraksiyon) Analizi	36
2.4.4.3. Kolon Kromatografi Analizi	36
2.4.4.4. Gaz Kromatografi (GC) Analizi	37
2.4.4.5. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi	40
2.4.4.6. Duraylı Karbon İzotop ($\delta^{13}\text{C}$ ‰) Analizleri	53
2.4.5. Tüm Kayaç Jeokimyasal Analiz	54
2.5. Büro Çalışması	54
3. BULGULAR	55
3.1. Bağlarbaşı Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)	55
3.1.1. Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikler	55
3.1.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler	59
3.1.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	59
3.1.2.2. Organik Madde Miktarı	59
3.1.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	61
3.1.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli	64
3.2. Sondaj Kuyuları (SK4 ve SK5)	66
3.2.1. Litolojik ve Sedimentolojik Özellikler	66
3.2.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler	68
3.2.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	68
3.2.3 Moleküler Jeokimya Analizi	70
3.2.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi	70
3.2.3.2. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi	72
3.2.3.3. Duraylı Karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$)	77
3.2.4. Organik Madde Miktarı	79
3.2.5. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	80
3.2.6. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli	87
3.3. Akçakale Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)	90

3.3.1. Litolojik, Sedimantolojik ve Paleontolojik Özellikler	90
3.3.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler	93
3.3.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	93
3.3.3. Moleküler Jeokimya Analizleri	95
3.3.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi	95
3.3.3.2. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi	97
3.3.3.3. Duraylı Karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$)	102
3.3.4. Organik Madde Miktarı	103
3.3.5. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	104
3.3.6. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli	110
3.4. Mescitli Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)	113
3.4.1. Litolojik, Sedimantolojik ve Paleontolojik Özellikler	113
3.4.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler	116
3.4.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	116
3.4.2.2. Organik Madde Miktarı	119
3.4.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	119
3.4.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli	122
3.5. Gülaçar Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)	124
3.5.1. Litolojik, Sedimantolojik ve Paleontolojik Özellikler	124
3.5.2. Organik Jeokimyasal Analizler	127
3.5.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	127
3.5.2.2. Organik Madde Miktarı	130
3.5.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	131
3.5.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli	133
3.6. Keçikaya Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)	134
3.6.1. Litolojik, Sedimantolojik ve Paleontolojik Özellikler	134
3.6.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler	137
3.6.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	137
3.6.3. Moleküler jeokimya analizleri	140
3.6.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi	140
3.6.3.2. Gaz Kromatografi–Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi	142
3.6.3.3. Duraylı Karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$)	146
3.6.4. Organik Madde Miktarı	147
3.6.5. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	148

3.6.6. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli	155
3.7.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler	160
3.7.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	160
3.7.3. Moleküler jeokimya analizleri	163
3.7.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi	163
3.7.3.2. Gaz Kromatografi – Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi	167
3.7.3.3. Duraylı Karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$).....	179
3.7.4. Organik Madde Miktarı	179
3.7.5. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	180
3.7.6. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli.....	188
3.8. Ünlüpinar Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)	191
3.8.1. Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikler	191
3.8.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler	193
3.8.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	193
3.8.2.2. Organik Madde Miktarı	196
3.8.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	197
3.8.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli.....	199
3.9. Yuvacık Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK).....	201
3.9.1. Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikler	201
3.9.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler	203
3.9.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri	203
3.9.2.2. Organik Madde Miktarı	206
3.9.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	207
3.9.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli.....	209
4. İRDELEME VE TARTIŞMA.....	211
4.1. Erken Kretase Yaşlı Karbonat Kayaçların Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikleri	211
4.2. Organik Madde Miktarı	212
4.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı	215
4.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli.....	227
4.5. İncelenen Kireçtaşlarının Çökelim modeli	232
5. SONUÇLAR	237
KAYNAKÇA.....	240
ÖZGEÇMİŞ	266

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Peters ve Cassa (1994)'e göre kaynak kaya hidrokarbon üretme potansiyeli tespiti	30
Tablo 2. Farklı araştırmacılara göre kaynak kaya hidrokarbon üretme potansiyeli tespiti için kullanılan S_2 sınır değerleri	31
Tablo 3. Farklı araştırmacıların T_{max} sınır değerlerine göre kaynak kaya olgunluk sınıflandırması.....	32
Tablo 4. HI değerlerine göre organik madde türü, ürün eğilimi ve oluşan ürünün işaret ettiği sedimanter ortam (Jones, 1984)	33
Tablo 5. S_2/S_3 oranına göre Kerojen ve Hidrojen Tipleri Sınıflandırması.....	35
Tablo 6. m/z 191 iyon fragmentogramı tanımlamaları	43
Tablo 7. m/z 217 iyon fragmentogramı tanımlamaları	47
Tablo 8. m/z 231 ve m/z 253 iyon fragmentogramı tanımlamaları.....	50
Tablo 9. m/z 178 + 192 iyon fragmentogramı tanımlamaları	51
Tablo 10. m/z 184 + 198 iyon fragmentogramı tanımlamaları	53
Tablo 11. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler.....	60
Tablo 12. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması.....	61
Tablo 13. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması	62
Tablo 14. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)	63
Tablo 15. SK4 ve SK5 kuyularına ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler	69
Tablo 16. SK5-5 nolu örneğin GC'den hesaplanan parametreler	71
Tablo 17. SK5-5 nolu örneğe ait GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri	74
Tablo 18. SK5 nolu kuyuya ait SK5-5 nolu örneğin Doygun, Bulk ve Aromatik hidrokarbon $\delta^{13}C$ izotop değerleri.....	78
Tablo 19. Sondaj Kuyularına (SK4 ve SK5) ait örneklerin TOK değerleri dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre kaynak kaya potansiyeli	79

Tablo 20. Sondaj kuyularına (SK4 ve SK5) ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması	80
Tablo 21. SK4 ve SK5 nolu kuyulara ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri.....	87
Tablo 22. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler.....	94
Tablo 23. A-28 nolu örneğin GC'den hesaplanan parametreler	97
Tablo 24. A-28 nolu örneğe ait GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri	99
Tablo 25. Akçakale ÖSK'ya ait A-28 nolu örneğin Doygun, Bulk ve Aromatik hidrokarbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri.....	102
Tablo 26. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin TOK değerleri dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre kaynak kaya potansiyeli	103
Tablo 27. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması	104
Tablo 28. Mescitli ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler.....	118
Tablo 29. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması.....	119
Tablo 30. Mescitli ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması	120
Tablo 31. Mescitli ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)	122
Tablo 32. Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler.....	129
Tablo 33. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması.....	130
Tablo 34. Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması.....	131
Tablo 35. Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)	133
Tablo 36. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler.....	139
Tablo 37. KÇ-9 nolu örneğin GC'den hesaplanan parametreler.....	142
Tablo 38. KÇ-9 nolu örneğe ait GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri	144

Tablo 39. Keçikaya ÖSK'ya ait KÇ-9 nolu örneğin Doygun, Bulk ve Aromatik hidrokarbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri.....	146
Tablo 40. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin TOK değerleri dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre kaynak kaya potansiyeli	147
Tablo 41. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması	148
Tablo 42. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri	155
Tablo 43. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler	162
Tablo 44. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarının GC'den hesaplanan parametreler.....	167
Tablo 45. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarının GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri	171
Tablo 46. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarının Doygun, Bulk ve Aromatik hidrokarbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri.....	179
Tablo 47. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin TOK değerleri dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre kaynak kaya potansiyeli	179
Tablo 48. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması	181
Tablo 49. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri	188
Tablo 50. Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler	195
Tablo 51. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması.....	196
Tablo 52. Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması	197
Tablo 53. Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)	199
Tablo 54. Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler	205
Tablo 55. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması.....	206
Tablo 56. Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması.....	207
Tablo 57. Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)	209

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	İnceleme Alanının Yer Bulduru Haritası	4
Şekil 2.	Çalışma Alanının Türkiye'nin Tektonik Birliklerindeki Konumu (Okay ve Tüysüz, 1999).....	6
Şekil 3.	Çalışma alanı ve çevresinin jeoloji haritası (Güven, 1993 ve Saydam Eker, 2022'den değiştirilerek) (1-Paleozoyik metamorfik kayalar, 2-Paleozoyik plütonik kayalar, 3-Jura volkano-sedimanter kayalar ve Üst Jura-Alt Kretase karbonat kayalar, 4-Üst Kretase sedimanter kayalar, 5-Üst Kretase volkanik kayalar, 6-Üst Kretase plütonik kayalar, 7-Eosen plütonik kayalar, 8-Eosen volkanikleri, volkano-klastik kayaları, 9-Bindirme fayı, 10-Ölçülü stratigrafik kesitler (1-Bağlarbaşı, 2-Sondaj kuyuları, 3-Akçakale, 4-Mescitli, 5-Gülaçar, 6-Keçikaya, 7-Çukutbaşı, 8-Yuvacık, 9-Ünlüpınar).	6
Şekil 4.	Gümüşhane Yöresinin Genelleştirilmiş Dikme Kesiti.....	7
Şekil 5.	Metamorfik Kayaların Gümüşhane Yöresindeki (Aşağı Alıçtı Köyü) Görünümü	9
Şekil 6.	Gümüşhane Plütunu'nun Gümüşhane Yöresindeki (Gurbet yatağı-Akçakale) Görünümü	10
Şekil 7.	Şenköy Formasyonunun Gümüşhane (Akçakale) Yöresindeki Görünümü....	11
Şekil 8.	Berdiga Formasyonunun Gümüşhane (Bağlarbaşı) Yöresindeki Görünümü	13
Şekil 9.	a) Kermutdere Formasyonunun Gümüşhane (Mescitli) Yöresindeki görünümü, b) Çatak Formasyonu'na ait andezitlerin görünümü (Torul kuzeyi), c) Kızılkaya Formasyonu'na ait dasitlerin görünümü (Torul girişi) ve d) Üst Kretase yaşlı plütonik kayaların arazi görünümü (Torul güneyi)	16
Şekil 10.	A) Alibaba Formasyonunun Gümüşhane (Yıkıntıbaşı Tepe) Yöresindeki görünümü, b) Eosen yaşlı plütonik kayaların arazi görünümü (Kale kuzeyi).....	17
Şekil 11.	Rock-Eval 6 Cihazı Çalışma Prensipleri Şeması (Lafargue vd., 1998)	28
Şekil 12.	Bir sediman örneğindeki organik karbon bileşenlerinin gösterimi (Jarvie, 1991)	28
Şekil 13.	Bağlarbaşı, Akçakale ve sondaj yerlerini içeren 1/25.000 ölçekli jeolojik harita (MTA, 2002'den değiştirilerek).....	55
Şekil 14.	Bağlarbaşı yöresinden ölçülen stratigrafik kesit.....	57

Şekil 15. Bağlarbaşı yöresinden çekilen bitüm seviyesi içeren kireçtaşı tabakasının arazi görünümü.....	58
Şekil 16. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait B-11 nolu örneğin ince kesit fotoğrafı (Çift Nikol).....	58
Şekil 17. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerin TOK–S ₁ +S ₂ diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022).....	61
Şekil 18. Bağlarbaşı ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin HI-T _{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021).....	62
Şekil 19. Bağlarbaşı ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)	64
Şekil 20. Bağlarbaşı ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T _{max} –PI diyagramlarındaki dağılımları.....	65
Şekil 21. SK4 nolu sondajların fotoğraf görüntüsü.....	67
Şekil 22. SK5 nolu sondajların fotoğraf görüntüsü.....	67
Şekil 23. A) SK-5 nolu sondaj kuyusuna ait SK5-5 nolu örneğin gaz kromatogramı b) SK-5 nolu sondaj kuyusuna ait SK5-5 nolu örneğin Gaz Kromatografi analizine göre n-alkanların frekans dağılım grafiği	71
Şekil 24. SK5 sondaj kuyusuna ait SK5-5 nolu örneğin a) m/z 191 ve b) m/z 217 kütle kromatogram pikleri.....	73
Şekil 25. SK5-5 nolu örneğin a) m/z 178 ve 192, b) 184 ve 198 kütle kromatogramları.....	76
Şekil 26. SK5-5 nolu örneğin a) m/z 231 ve b) m/z 253 kütle kromatogramları.....	77
Şekil 27. SK4 ve SK5 nolu sondaj kuyularına ait örneklerin TOK ve S ₁ +S ₂ diyagramında dağılımları (Kostova vd., 2022)	79
Şekil 28. SK4 ve SK5 kuyularına ait kireçtaşı örneklerinin HI-T _{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021).....	81
Şekil 29. SK5-5 nolu örneğin Pr/n-C ₁₇ ve Ph/n-C ₁₈ diyagramındaki yeri (Shanmugam, 1985).....	82
Şekil 30. SK5-5 nolu örneğin C ₂₇ , C ₂₈ ve C ₂₉ ααα20R steranı diyagramındaki yeri (Huang ve Meinschein 1979; Qiao vd., 2021)	83
Şekil 31. SK5-5 nolu örneğin n-C ₁₅ -C ₁₉ , n-C ₂₁ -C ₂₅ ve n-C ₂₇ -C ₃₁ üçgen diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)	84
Şekil 32. SK5-5 nolu örneğin Pr/Ph–DPT/P diyagramındaki yeri (Hughes vd., 1995).....	85

Şekil 33. SK5-5 nolu örneğin $\delta^{13}\text{C}$ doymun- $\delta^{13}\text{C}$ aromatik diyagramındaki yeri (Sofer, 1984)	86
Şekil 34. SK4 ve SK5 kuyularına ait kireçtaşı örneklerinin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015).	87
Şekil 35. SK4 ve SK5 sondaj kuyularına ait kireçtaşı örneklerinin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) $T_{\max}$ -PI diyagramlarındaki dağılımları	88
Şekil 36. SK5-5 nolu örneğin termal olgunluk diyagramları a) $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$ ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (George vd., 2001), b) C_{31} hopan $S/(S+R)$ ve C_{32} hopan $S/(S+R)$, c) CPI ve OEP, (George vd., 2001, Peters vd., 2005).....	89
Şekil 37. Akçakale yöresinden ölçülen stratigrafik kesit	91
Şekil 38. Akçakale yöresinden çekilen bitüm seviyesi içeren kireçtaşı tabakasının arazi görünümü.....	92
Şekil 39. Akçakale ÖSK'ya ait A-1 nolu örneğin ince kesit fotoğrafı (a: Foto 12 çift nikol, b: Foto 37 tek nikol).....	92
Şekil 40. a) Akçakale ÖSK'ya ait A-28 nolu örneğin gaz kromatogramı, b) Akçakale ÖSK'ya ait Gaz Kromatografi Analizine göre n-alkan, Pr ve Ph frekans dağılım grafiği.....	96
Şekil 41. Akçakale ÖSK'ya ait A-28 nolu örneğin a) m/z 191 ve b) m/z 217 kütle kromatogram pikleri	98
Şekil 42. A-28 nolu örneğin a) m/z 178 ve 192, b) 184 ve 198 kütle kromatogramları	101
Şekil 43. A-28 nolu örneğin a) m/z 231 ve b) 253 kütle kromatogramları.....	102
Şekil 44. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin TOK ve S_1+S_2 diyagramında dağılımları (Kostova vd., 2022).....	103
Şekil 45. Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin HI- $T_{\max}$ diyagramı (Lafargue vd.,1998; Qian, 2021).....	105
Şekil 46. A-28 örneğin Pr/n- C_{17} vs Ph/n- C_{18} diyagramındaki yeri (Shanmugam, 1985).....	106
Şekil 47. A-28 nolu örneğin C_{27} , C_{28} ve $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20R$ steranı diyagramındaki yeri (Huang ve Meinschein, 1979; Qiao vd., 2021)	107
Şekil 48. A-28 nolu örneğin n- C_{15} - C_{19} , n- C_{21} - C_{25} ve n- C_{27} - C_{31} üçgen diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)	108
Şekil 49. A-28 nolu örneğin Pr/Ph-DPT/P diyagramındaki yeri (Hughes vd., 1995).....	109

Şekil 50. A-28 nolu örneğin $\delta^{13}\text{C}_{\text{doygun}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{aromatik}}$ diyagramındaki yeri (Sofer, 1984)	110
Şekil 51. Akçakale ÖSK' ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) $T_{\text{max}}-\text{PI}$ diyagramlarındaki dağılımları	111
Şekil 52. A-28 nolu örneğin termal olgunluk diyagramları a) $C_{29} \alpha\alpha 20s/(20S+20R)$ ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (George vd., 2001), b) C_{31} hopan $S/(S+R)$ ve C_{32} hopan $S/(S+R)$, c) CPI ve OEP, (George vd. 2001; Peters vd., 2005).....	112
Şekil 53. Mescitli yöresine ait 1/25.000 ölçekli jeolojik harita (Güven, 1993'den değiştirilerek)	114
Şekil 54. Mescitli yöresinden ölçülen stratigrafik kesit	115
Şekil 55. Mescitli yöresinden çekilen bitüm seviyesi içeren kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü.....	116
Şekil 56. Mescitli ÖSK'ya ait a) M-9 ve b) M-17 nolu örneklerin ince kesit fotoğrafı (Çift nikol).....	117
Şekil 57. Mescitli ÖSK'ya ait örneklerin $\text{TOK}-S_1+S_2$ diyagramındaki dağılımları....	120
Şekil 58. Mescitli ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin $\text{HI}-T_{\text{max}}$ diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021).....	121
Şekil 59. Mescitli ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)	122
Şekil 60. Mescitli ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) $T_{\text{max}}-\text{PI}$ diyagramlarındaki dağılımları.....	123
Şekil 61. Gülaçar yöresine ait 1/25.000 ölçekli jeolojik harita (MTA 2002'den değiştirilerek)	125
Şekil 62. Gülaçar yöresinden ölçülen stratigrafik kesit	126
Şekil 63. Gülaçar yöresinden çekilen bitümlü, killi kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü	127
Şekil 64. Gülaçar ÖSK'ya ait G-7 nolu örneğin (a- Çift nikol, b- Tek nikol) ince kesit fotoğrafları	128
Şekil 65. Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin $\text{TOK}-S_1+S_2$ diyagramındaki dağılımları	130
Şekil 66. Gülaçar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin $\text{HI}-T_{\text{max}}$ diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021).....	132
Şekil 67. Gülaçar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015).	133

Şekil 68. Gülaçar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları.....	134
Şekil 69. Keçikaya ve Çukutbaşı yörelerinin jeolojik haritası (Kırmacı vd., 1996'dan sadeleştirilerek)	135
Şekil 70. Keçikaya yöresinden ölçülen stratigrafik kesit	136
Şekil 71. Keçikaya yöresinden kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü	138
Şekil 72. Keçikaya ÖSK'ya ait KÇ-6 nolu örneğin ince kesit fotoğrafı (Çift nikol)...	138
Şekil 73. a) Keçikaya ÖSK'ya ait KÇ-9 nolu örneğin gaz kromatogramı, b) Keçikaya ÖSK'ya ait Gaz Kromatografi Analizine göre n-alkan, Pr ve Ph frekans dağılım grafiği.....	141
Şekil 74. Keçikaya ÖSK'ya ait KÇ-9 nolu örneğin a) m/z 191 ve b) m/z 217 kütle kromatogram pikleri.....	143
Şekil 75. KÇ-9 nolu örneğin a) m/z 178 ve 192, b) 184 ve 198 kütle kromatogramları	145
Şekil 76. KÇ-9 nolu örneğin a) m/z 231 ve b) 253 kütle kromatogramları	146
Şekil 77. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin TOK ve S_1+S_2 diyagramında dağılımları (Kostova vd., 2022)	147
Şekil 78. Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021).....	149
Şekil 79. KÇ-9 örneğin Pr/n-C ₁₇ vs Ph/n-C ₁₈ diyagramındaki yeri (Shanmugam, 1985)	150
Şekil 80. KÇ-9 nolu örneğin C ₂₇ , C ₂₈ ve C ₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ 20R steranı diyagramındaki yeri (Huang ve Meinschein, 1979; Qiao vd., 2021)	151
Şekil 81. KÇ-9 nolu örneğin n-C ₁₅ -C ₁₉ , n-C ₂₁ -C ₂₅ ve n-C ₂₇ -C ₃₁ üçgen diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)	152
Şekil 82. KÇ-9 nolu örneğin Pr/Ph-DPT/P diyagramındaki yeri (Hughes vd., 1995).....	153
Şekil 83. KÇ-9 nolu örneğin $\delta^{13}C_{doygun}$ - $\delta^{13}C_{aromatik}$ diyagramındaki yeri (Sofer, 1984)	154
Şekil 84. Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015).	155
Şekil 85. Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları.....	156

Şekil 86. KÇ-9 nolu örneğin termal olgunluk diyagramları a) $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20S/(20S + 20R) ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (George vd., 2001), b) C_{31} hopan S/(S+R) ve C_{32} hopan S/(S+R), c) CPI ve OEP, (George vd., 2001, Peters vd., 2005).....	157
Şekil 87. Çukutbaşı yöresinden ölçülen stratigrafik kesit.....	159
Şekil 88. Çukutbaşı yöresinden çekilen bitümlü kireçtaşının arazi görünümü.....	160
Şekil 89. Çukutbaşı ÖSK'ya ait a) KB-11, b) KB-18 nolu örneklerin ince kesit fotoğrafı (Çift nikol).....	161
Şekil 90. Çukutbaşı ÖSK'ya ait Gaz Kromatografi Analizine göre a) KB-8, b) KB-22, c) KB-27 nolu örneklerin gaz kromatogramları ile d) KB-8, e) KB-22, f) KB-27 nolu örnekler için n-alkan, Pr ve Ph frekans dağılım grafiği	166
Şekil 91. Çukutbaşı ÖSK'ya ait a) KB-8 nolu örneğin m/z 191, b) KB-8 nolu örneğin m/z 217, c) KB-22 nolu örneğin m/z 191, d) KB-8 nolu örneğin m/z 217, e) KB-27 nolu örneğin m/z 191 ve f) KB-27 nolu örneğin m/z 217 kütle kromatogram pikleri.....	171
Şekil 92. Çukutbaşı ÖSK'ya ait a) KB-8 nolu örneğin m/z 178 ve 192, b) KB-8 nolu örneğin m/z 184 ve 198, c) KB-22 nolu örneğin m/z 178 ve 192, d) KB-22 nolu örneğin m/z 184 ve 198, e) KB-27 nolu örneğin m/z 178 ve 192, f) KB-27 nolu örneğin 184 ve 198 kütle kromatogramları	175
Şekil 93. Çukutbaşı ÖSK'ya ait a) KB-8 nolu örneğin m/z 231, b) KB-8 nolu örneğin m/z 253, c) KB-22 nolu örneğin m/z 231, d) KB-22 nolu örneğin m/z 253, e) KB-27 nolu örneğin m/z 231, f) KB-27 nolu örneğin m/z 253 kütle kromatogramları.....	178
Şekil 94. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin TOK ve S_1+S_2 diyagramında dağılımları (Kostova vd., 2022)	180
Şekil 95. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021).....	182
Şekil 96. Çukutbaşı kireçtaşlarına ait örneklerin Pr/n- C_{17} vs Ph/n- C_{18} diyagramındaki dağılımları (Shanmugam, 1985)	183
Şekil 97. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin C_{27} , C_{28} ve $C_{29} \alpha\alpha\alpha$ 20R steranı diyagramındaki dağılımı (Huang ve Meinschein, 1979; Qiao vd., 2021)	184
Şekil 98. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin n- C_{15} - C_{19} , n- C_{21} - C_{25} ve n- C_{27} - C_{31} üçgen diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022).....	185

Şekil 99. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Pr/Ph–DPT/P diyagramındaki dağılımları (Hughes vd., 1995)	186
Şekil 100. Çukutbaşı kireçtaşı örneklerinin $\delta^{13}\text{C}_{\text{doygun}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{aromatik}}$ diyagramındaki dağılımları (Sofer, 1984).....	187
Şekil 101. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)	188
Şekil 102. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) $T_{\text{max}}-\text{PI}$ diyagramlarındaki dağılımları.....	189
Şekil 103. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin termal olgunluk diyagramları a) $\text{C}_{29} \alpha\alpha\alpha / (20\text{S} + 20\text{R})$ ve $\text{C}_{29} \beta\beta / (\beta\beta + \alpha\alpha)$ (George vd., 2001), b) C_{31} hopan $\text{S}/(\text{S}+\text{R})$ ve C_{32} hopan $\text{S}/(\text{S}+\text{R})$, c) CPI ve OEP, (George vd., 2001, Peters vd. 2005).....	190
Şekil 104. Ünlüpınar yöresine ait 1/25.000 ölçekli jeolojik harita	191
Şekil 105. Ünlüpınar yöresinden ölçülen stratigrafik kesit.....	192
Şekil 106. Ünlüpınar yöresinden çekilen killi, mikritik kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü	193
Şekil 107. Ünlüpınar ÖSK'ya ait a) KU-1 ve b) KU-19 nolu örneklerin (Tek nikol) ince kesit fotoğrafları	194
Şekil 108. Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin $\text{TOK}-\text{S}_1+\text{S}_2$ diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)	196
Şekil 109. Ünlüpınar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin $\text{HI}-\text{T}_{\text{max}}$ diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021).....	198
Şekil 110. Ünlüpınar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)	199
Şekil 111. Ünlüpınar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) $T_{\text{max}}-\text{PI}$ diyagramlarındaki dağılımları.....	200
Şekil 112. Ünlüpınar ÖSK kireçtaşlarına ait KU-9 nolu örneğin ince kesit fotoğrafı (Saydam Eker ve Arı, 2023).....	200
Şekil 113. Yuvacık yöresine ait 1/25.000 ölçekli jeolojik harita (Keskin, 1986'dan sadeleştirilerek)	201
Şekil 114. Yuvacık yöresinden ölçülen stratigrafik kesit.....	202
Şekil 115. Yuvacık yöresinden çekilen killi, mikritik kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü	203

Şekil 116. Yuvacık ÖSK'ya ait a) YU-1 ve b) YU-12 nolu örneklerle ait ince kesit fotoğrafları (Çift nikol)	203
Şekil 117. Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin TOK–S ₁ +S ₂ diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)	206
Şekil 118. Yuvacık ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin HI-T _{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021).....	208
Şekil 119. Yuvacık ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)	209
Şekil 120. Yuvacık ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T _{max} –PI diyagramlarındaki dağılımları.....	210
Şekil 121. Ortalama TOK değerlerinin mekânsal dağılımları	213
Şekil 122. Ortalama TOK değerlerinin Jarvie (1991) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları	214
Şekil 123. Ortalama TOK değerlerinin Beaumont ve Foster (1999) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları	215
Şekil 124. İncelenen kireçtaşı örneklerinin ortalama HI değerlerinin mekânsal dağılımları	216
Şekil 125. Ortalama HI değerlerinin Jones (1984) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları	217
Şekil 126. Ortalama HI değerlerinin Peters (1986) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları	218
Şekil 127. İncelenen örneklerin ortalama S ₂ /S ₃ oranlarının mekânsal dağılımları	219
Şekil 128. Ortalama S ₂ /S ₃ oranlarının Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları	220
Şekil 129. Ortalama S ₂ /S ₃ oranlarının Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları	221
Şekil 130. İncelenen örneklerin Pr/n-C ₁₇ vs Ph/n-C ₁₈ diyagramındaki dağılımları (Shanmugam, 1985)	223
Şekil 131. İncelenen örneklerin C ₂₁ /C ₂₃ TT ve C ₂₆ /C ₂₅ TT diyagramındaki dağılımları (Gao vd., 2018)	223
Şekil 132. İncelenen örneklerin Pr/Ph ve Hopan/Steran diyagramındaki dağılımları (Zajuli ve Panggabean, 2013)	224
Şekil 133. Kireçtaşı örneklerinin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015) ...	226

Şekil 134. Kireçtaşı örneklerinin $C_{31}22R/C_{30}Hopan$ ve $C_{26}/C_{25}TT$ diyagramındaki dağılımları (Lashin vd., 2023).....	226
Şekil 135. İncelenen örneklerin ortalama T_{max} değerlerinin mekânsal dağılımları	228
Şekil 136. İncelenen örneklerin ortalama T_{max} değerlerinin Espitalié vd. (1977) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları.....	229
Şekil 137. İncelenen örneklerin ortalama T_{max} değerlerinin Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları.....	230
Şekil 138. Kireçtaşı örneklerinin $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran ve $C_{29}20S/(20S+20R)$ steran diyagramındaki dağılımları (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Al-Khafaji vd., 2021).....	231
Şekil 139. İncelenen kireçtaşı örneklerinin T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları (Lafargue vd., 1998).....	232
Şekil 140. Kireçtaşlarının çökeldiği ortamı gösteren şematik şekil	235
Şekil 141. Kireçtaşlarının çökelim safhaları ve deniz seviyesini gösteren şematik şekil	236

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ACL	: n-Alkanların Ortalama Zincir Uzunluğu
ACME	: Vancouver (Kanada) Analitik Laboratuvarı
Ba	: Baryum
BI	: Bitüm İndeksi
CO ₂	: Karbondioksit
CPI	: Karbon Tercih İndeksi
DBT	: Dibenzotiyofen
GC	: Gaz Kromatografi
GC-MS	: Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometri
HI	: Hidrojen İndeksi
HK	: Hidrokarbon
HTI	: Hidrokarbon Tip İndeksi
IDW	: Ters Mesafe Ağırlıklandırma Yöntemi
MA(I)	: C ₂₁ -C ₂₂ Monoaromatik Steroidler
MA(II)	: C ₂₇ -C ₂₉ Monoaromatik Steroidler
MDBT	: Metil-Dibenzotiyofen
MDR	: Metil-Dibenzotiyofen Oranı
MP	: Metil-Fenantren
MPI	: Metil Fenantren İndeksi
MPR	: Metil Fenantren Oranı
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
Ni	: Nikel
OI	: Oksijen İndeksi
OEP	: Tek-çift n-Alkan Baskınlığı
ÖSK	: Ölçülü Stratigrafik Kesit
P	: Fenantren
PC	: Piroliz Edilebilen Karbon
PI	: Üretim İndeksi
Ph	: Fitan
Pr	: Pristan
PY	: Potansiyel Verim
ppm	: Milyonda Bir Birim
RC	: Rezidüel (Kalıntı) Karbon

R ₀	: Vitrinit Yansıması
S	: Kükürt
S ₁	: Kayaç içerisindeki serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı
S ₂	: Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarı
S ₃	: Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan CO ₂
S ₄	: S ₂ pikinin belirlenmesinden sonra arta kalan organik karbon miktarı
Sr	: Stronsiyum
TA(I)	: C ₂₀ -C ₂₁ Triaromatik Steroidler
TA(II)	: C ₂₆ -C ₂₈ Triaromatik Steroidler
TAR	: Karasal/Sucul Organik Madde Oranı
Tet	: Tetrasiklik Terpan
Tm	: Trisnorhopan
T _{max}	: S ₂ pikinin ulaştığı maksimum sıcaklık değeri
Ts	: Trisnorneohopan
TOK (TOC)	: Toplam Organik Karbon
TS	: Toplam Sülfür
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
TT	: Trisiklik Terpan
V	: Vanadyum

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Amaç

Petrol, organik maddenin çökelme ortamlarında ince taneli sedimanlar içinde biriktikten sonra çökmesi ve gömülmesi sürecinde, indirgeyici koşullar ve bir dizi faktörler etkisiyle (sıcaklık, jeolojik zaman, bakteri etkinliği, kimyasal etkenler, basınç) fiziksel ve kimyasal başkalaşımı (bozuşması) sonucu oluşmuş, doğal olarak bulunan sıvı hidrokarbonlardır. Petrol, yenilenemeyen enerji kaynağıdır ve tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de enerji kaynakları sıralamasında birinci sırada yer almaktadır. Ülkemizde bu enerji ihtiyacının büyük bir kısmının komşu ülkelerden ithal edilerek karşılanması, yeni petrol ve doğal gaz sahası aramalarını da son derece önemli kılmıştır. Ülkemizin her geçen gün gelişmesi ve teknolojinin ilerlemesi ile birlikte bu ihtiyaç daha da artmaktadır. Bu nedenle, petrol ve doğal gaz kaynaklarının/rezervlerinin bulunup ülkemiz ekonomisine kazandırılması son derece önemlidir.

Bu keşfin ilk basamağını kaynak kaya incelemeleri oluşturmaktadır. Jeolojik devirler boyunca önemli miktarda petrol veya doğal gaz üretmiş ve organik maddece zengin gri, siyah renkli, ince taneli çökeller petrol jeolojisinde kaynak kaya olarak adlandırılmaktadır ve dolayısıyla bir kayanın hidrokarbon (petrol ve doğal gaz) türetip türetmediğini tespit etmek için, o kaynak kayanın jeokimyasal özelliklerinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu da hidrokarbonları türeten kaynak kayaların oluşum ve çökelim ortamları ve şartlarının çok iyi anlaşılması ve belirlenmesi ile mümkün olmaktadır. Çünkü, kaynak kayaların hidrokarbon türetebilme kapasiteleri, içermiş olduğu organik madde bolluğu, tipi ve çökme ortamı (jeokimyasal özellikleri) ile ilişkilidir.

Organik maddenin jeokimyasal özelliklerinin bilinmesi ise, petrol ve doğal gazın aranması ve bulunmasında son derece önemlidir. Organik maddeler ince taneli tortul kayalar içinde birikir ve kayacın koyu renkli olmasına sebep olur. Dolayısıyla ince taneli ve koyu renkli tortul kayalar, petrol için kaynak kaya olma potansiyeli taşırlar.

Organik madde özelliklerinin belirlenmesinde önemli parametrelerden biri biyomarkerlerdir. Gölsel ortamlar daha fazla karasal girdi aldıklarından denizel ortamlara göre organik madde bileşimi ve çökel fasiyesi daha çeşitlidir ve karasal girdi etkisi ile çok daha çabuk bozulmaya müsaittir. Ancak önceki çalışmalar, sedimanter kayalar içinde korunan biyomarkerların organik maddenin orijinini bulmada ve paleo-ortam evrimini yorumlamada güvenli bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Bu tez çalışmasında, Gümüşhane yöresinde yüzeylenme veren Geç Jura–Erken Kretase yaşlı Berdiga Formasyonu olarak da bilinen platform karbonatlarının içermiş olduğu mikritik (koyu renkli) ve bitümlü kireçtaşı seviyelerinin petrol açısından kaynak kaya olma özelliği, hidrokarbon türetme potansiyeli ve çökeltme ortamı araştırılmıştır. Bu doğrultuda, örnekleme açısından uygun 8 pilot alan seçilerek stratigrafik kesitler ölçülmüş ve mikritik ve bitümlü kireçtaşı seviyelerinden sistematik örnekler toplanmıştır. Bunun yanı sıra daha önce açılmış olan 2 adet sondaj kuyusu örnekleri de çalışma kapsamında kullanılmıştır. İnceleme alanları; Ünlüpınar (Kelkit), Yuvacık (Köse), Akçakale, Bağlarbaşı, Çukutbaşı, Gülaçar, Keçikaya, Mescitli (Merkez) ÖSK’lar ve Eskibağlar’da (Merkez) 2 adet sondaj kuyusundan oluşmaktadır ve çalışma kapsamında bu alanlardan seçilen 70 adet örneğe Rock-Eval/TOC analizi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Keçikaya kesitinden 1, Çukutbaşı kesitinden 3, Akçakale kesitinden 1 ve SK5 sondaj kuyusundan 1 örnek olmak üzere toplam 6 adet örneğe Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi-Kütle spektrometri (GC-MS, doymuş-aromatik biyomarker) analizleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO) Jeokimya Laboratuvarları’nda yapılmıştır, ayrıca bu 6 örneğin karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) analizi de yine aynı kurumda yapılmıştır. Ayrıca 60 adet mikritik ve bitümlü kireçtaşı örneğinin inorganik jeokimyasal analizleri Vancouver (Kanada)’da bulunan ACME Analitik Laboruvarları Ltd. Şti.’de yapılmıştır.

Bu örneklerle organik karbon miktarı; TOK, organik madde tipi ve olgunluğu; Piroliz, Doymuş ve aromatik hidrokarbon bolluğu ve dağılımı; GC, Biyomarker topluluğu; GC-MS analizleri uygulandıktan sonra karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$) analizi yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarının değerlendirilmesi ile incelenen kayaçların kaynak kaya olma özelliği, hidrokarbon türetme potansiyeli belirlenmiş ve karbon izotop değerleri ile biyomarker verilerinin birlikte yorumlanması ile mevcut organik maddenin kökeni ve çökeldiği ortamın ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

Böylelikle bugüne kadar daha önce birçok araştırmaya konu olmuş ancak genellikle paleontolojik, sedimentolojik özellikleri ve stratigrafik konumu araştırılmış petrol açısından çok sınırlı sayıda araştırmacı tarafından değerlendirilmiş, geniş alanlarda yüzeylenme veren ve yüzlerce metre kalınlığa ulaşan platform karbonatlarının bu çalışma ile kaynak kaya olma özelliği, çökeltme ortamı ve şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışma ile çok çeşitli fasiyeslerde (dolomit, dolomitik kireçtaşı, killi kireçtaşı, spartik kireçtaşı, mikritik kireçtaşı, bitümlü kireçtaşı) gelişen bu kayaçların, çökeltme ortam ve şartlarında ne gibi değişiklikler oldu da “mikritik ve bitümlü kireçtaşları çökeldi?” gibi sorulara cevap aranmaya çalışılmıştır.

1.2. Coğrafik Bilgiler

1.2.1. Coğrafik Konum

Çalışma alanı, Doğu Karadeniz Bölümü'nde yer alan Gümüşhane ilinde Berdiga Formasyonu olarak adlandırılan karbonat kayaçların yüzeyleme verdiği 8 adet pilot alan ve 2 adet sondaj kuyusunu kapsamaktadır. Pilot alanlardan Bağlarbaşı, Akçakale ÖSK 1/25.000 ölçekli Trabzon-H43-a1 paftası, SK4 ve SK 5 Sondaj Kuyusu 1/25.000 ölçekli Trabzon-H42-b2 paftası, Gülaçar ÖSK 1/25.000 ölçekli Trabzon-H42-b1 paftası, Mescitli ÖSK 1/25.000 ölçekli Trabzon-G42-c3 paftası, Keçikaya ÖSK ve Çukutbaşı ÖSK 1/25.000 ölçekli Trabzon-H43-a3 paftası, Yuvacık ÖSK 1/25.000 ölçekli Trabzon-H43-d2 paftası ve Ünlüpınar ÖSK 1/25.000 ölçekli Trabzon-H42-c2 paftası içerisinde bulunmaktadır.

1.2.2. Topoğrafya

Çalışmanın yapıldığı pilot alanlar topoğrafik olarak genellikle engebeli bir yapıya sahiptir. Pilot alanlardaki en önemli yerleşim yerleri Gümüşhane il merkezinde bulunan Bağlarbaşı Mahallesi ve Merkez Akçakale, Mescitli ve Keçikaya köyleri ile Torul ilçesi sınırları içerisinde bulunan Gülaçar köyü, Köse ilçesi sınırları içerisinde bulunan Yuvacık köyü ve Kelkit ilçesi sınırları içerisinde bulunan Ünlüpınar beldesidir.

İnceleme alanı ve çevresinin en önemli yükseltileri Kuşakkaya (1952 m), Uçurum Tepe (1643 m), Tencel Tepe (1448 m), Gurbetyatağı Tepe, Gavurdağı (1716 m), Hırsız Dağı (2166 m), Bazbent Dağı (1892 m), Çukutbaşı Tepe (1999 m), Karadelikler Tepe (1728 m), Yıkıntıbaşı Tepe (1669 m), Karseçen Tepe (1769 m), Kazali Tepe (1902 m), Kuşakkaya Tepe (1882 m) dir. Yörede il merkezinden de geçerek Karadenize dökülen Harşit Çayı ve kolları ile Çimen Dağları'ndan kaynağını alarak Yeşilırmak ile birleşen Kelkit Çayı ve kolları yörede topografya üzerinde etki eden en önemli su kaynaklarıdır.

1.2.3. İklim ve Bitki Örtüsü

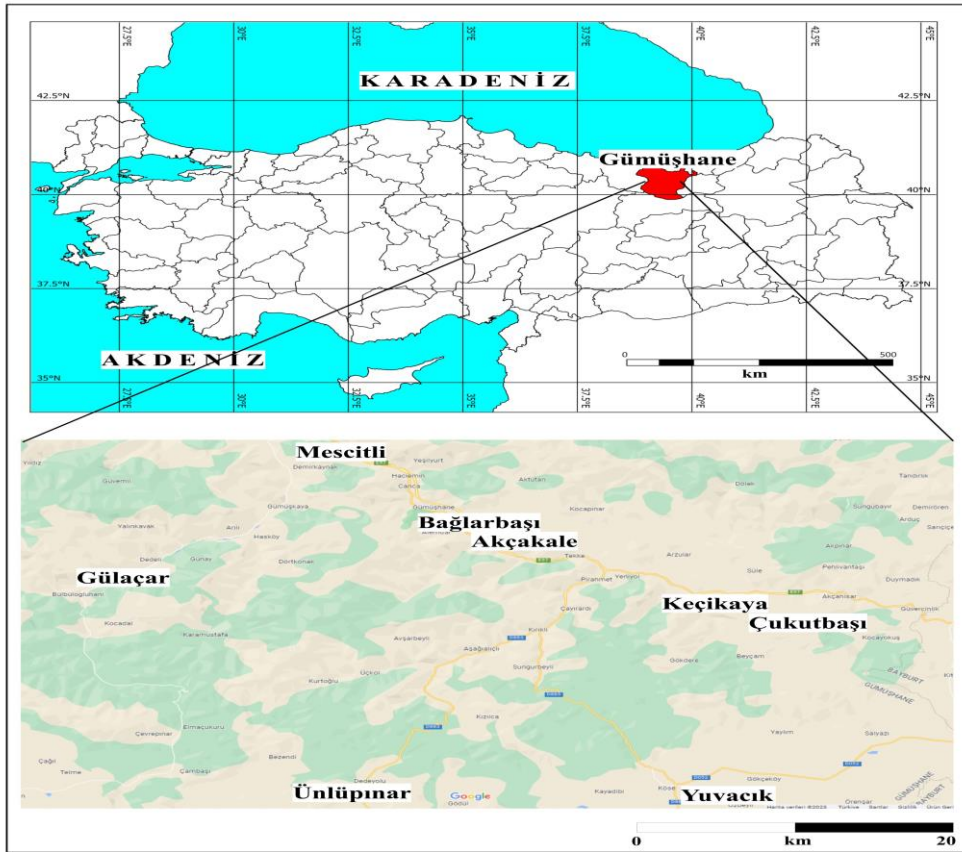
Gümüşhane ili ve yakın çevresi iklimsel bakımdan, Karadeniz Bölgesi'nin ılıman iklim kuşağı ile Doğu Anadolu Bölgesi'nin karasal iklim kuşağı arasında geçiş özelliği göstermektedir. İlde genellikle yaz ayları sıcak ve kurak, bazı dönemler de serin ve hafif yağışlı geçer. Kış ayları ise soğuk ve kar yağışlıdır. İlin güney kesimlerinde Karadeniz Havzası'na yakın kuzey kesimlerine göre karasal iklim etkisi daha fazla görülmektedir.

İl bitki örtüsü bakımından zengin bir çeşitliliğe sahiptir. İlin 2100 metre rakıma kadar olan kısımlarında çam, ladin, köknar, meşe, mazı, Özbek kavağı, titrek kavak, dağ akça ağacı, büyük yapraklı ıhlamur, adi ceviz, aksöğüt, elma, kiraz, erik, kuşburnu, yabani

findık, ılgın, alıç, kızılğaç, sarıçam, bodur ardıç, kadran ardıcı, mahlep, boyacı sumacı vb. çok sayıda odunsu bitki türü bulunmaktadır. Daha alt rakıma sahip kesimlerinde ise başlık otu, ablan otu, saman çiçeği, peygamber çiçeği, bodur mazı gibi yüzlerce otsu ve endemik bitki türleri görülmektedir.

1.2.4. Ulaşım ve Yerleşme

Çalışma kapsamında incelenen pilot alanlara ulaşım için şehirler arası karayolları ile ona bağlı tali yollar kullanılmaktadır. Pilot alanlardan Bağlarbaşı, Akçakale, Keçikaya ve Çukutbaşı ÖSK'lar ile sondaj kuyuları inceleme alanlarına Gümüşhane-Bayburt karayolu, Gülaçar ÖSK inceleme alanına Gümüşhane-Şiran karayolu, Mescitli ÖSK inceleme alanına Gümüşhane-Trabzon karayolu, Yuvacık ÖSK inceleme alanına Gümüşhane-Köse karayolu ve Ünlüpınar ÖSK inceleme alanına Gümüşhane-Kelkit-Erzincan karayolları ile onlar bağlı tali yollar aracılığıyla ulaşım sağlanmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. İnceleme Alanının Yer Bulduru Haritası

1.2.5. Ekonomi

Yöredeki halkın geçim kaynağını kırsal yerleşimler için genellikle yerel ölçekte gerçekleştirilen tarım ve hayvancılık faaliyetleri oluşturmaktadır. Yörede tarım

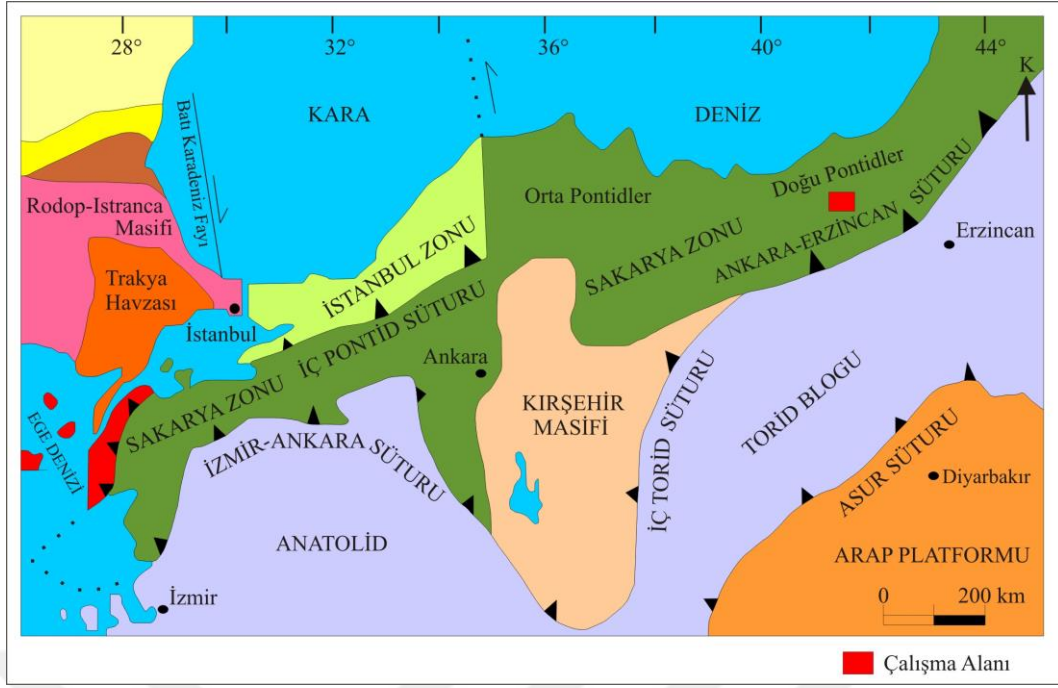
faaliyetleri patates, fasulye vb. sebze yetiştiriciliğinden ibarettir. Hayvancılık faaliyetlerinde ise genellikle büyükbaş hayvancılık yaygındır ve son dönemlerde sağlanan devlet destekleri ile arıcılık ve alabalık yetiştiriciliği de önemli yer tutmaktadır. Bunun yanı sıra gıda ve maden sektörleri ilin ekonomi ve istihdamına önemli katkılar sağlamaktadır.

1.3. Bölgesel Jeoloji

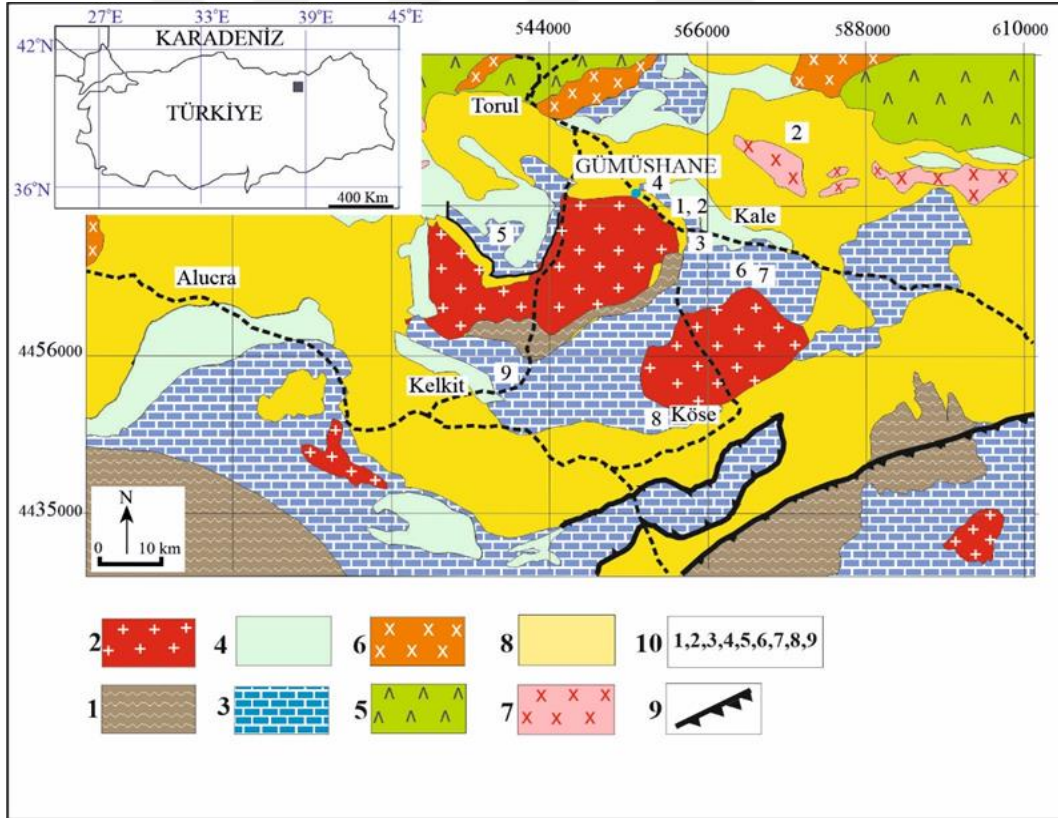
Türkiye'nin tektonik birlikleri ve sınıflaması ile ilgili çalışmalar 19. yy'ın ortalarına kadar gitmektedir. Hamilton (1842), çalışma alanı olan Gümüşhane yöresini de içine alan Doğu Karadeniz Orojenik Kuşağı'na ilk defa tektonik bir birim olarak "Pontid" ismini vermiştir. Ketin (1966), Türkiye'nin orojenik gelişimini esas alarak tektonik birliklerini sınıflandırmış ve bunları kuzeyden güneye doğru Pontidler, Anatolidler, Toridler ve Kenar Kıvrımları Kuşağı olarak dört ana tektonik birliğe ayırmıştır. Ketin ve Canitez (1972), daha sonra bu tektonik birlikleri yeniden düzenlemiş ve litolojik farklılıkları nedeniyle Pontidleri, "Doğu Pontidler" ve "Batı Pontidler" olmak üzere ikiye ayırmışlardır. Özsayar vd. (1981), Doğu Pontidler'deki Geç Kretase yaşlı kayaçları kuzey ve güney bölgelerinde gösterdikleri farklılıklardan dolayı "Doğu Pontid Kuzey Zonu" ve "Doğu Pontid Güney Zonu" olarak iki ayrı zona ayırmışlardır ve bu iki zon arasındaki sınırı Niksar-İspir-Ardanuç hattı olarak belirlemişlerdir. Bektaş vd. (1995 ve 1999) ise, Doğu Pontidleri sunmuş oldukları farklı magmatik, tektonik ve sedimantolojik evrim aşamalarını dikkate alarak, kuzeyden güneye doğru "Kuzey Zon", "Güney Zon" ve "Eksen Zonu (Geçiş Zonu)" olmak üzere üç alt gruba ayırmışlardır.

Şengör ve Yılmaz (1981), ilk defa "Levha Tektoniği" ni esas alarak bir sınıflama yapmıştır. Okay ve Tüysüz (1999), ise yapmış olduğu ve günümüzde yaygın olarak kullanılan son sınıflamasında Ketin'in Pontidler olarak ayırdığı kuzeydeki tektonik birliğin içinde kalan bölgeyi, batıdan doğuya ve güneye doğru Rodop-İstranca Zonu, Trakya Havzası, İstanbul Zonu ve Sakarya Zonu olmak üzere dört adet tektonik birliğe ayırmışlardır. Çalışma alanı, bu tektonik birliklerden Sakarya Zonu'nun doğusunda bulunmaktadır ve Güney Zon içinde yer almaktadır (Şekil 2).

Doğu Pontidler Güney Zon'unda yer alan inceleme alanı Gümüşhane yöresinde bulunan kayaçları içeren genelleştirilmiş jeoloji haritası (Şekil 3) ve stratigrafik kesiti (Şekil 4) çıkartılarak yöredeki kayaç birimleri aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 2. Çalışma Alanının Türkiye'nin Tektonik Birliklerindeki Konumu (Okay ve Tüysüz, 1999)



Şekil 3. Çalışma alanı ve çevresinin jeoloji haritası (Güven, 1993 ve Saydam Eker, 2022' den değiştirilerek) (1-Paleozoyik metamorfik kayalar, 2-Paleozoyik plütonik kayalar, 3-Jura volkano-sedimanter kayalar ve Üst Jura-Alt Kretase karbonat kayalar, 4-Üst Kretase sedimanter kayalar, 5-Üst Kretase volkanik kayalar, 6-Üst Kretase plütonik kayalar, 7-Eosen plütonik kayalar, 8-Eosen volkanikleri, volkano-klastik kayaları, 9-Bindirme fayı, 10-Ölçülü stratigrafik kesitler (1-Bağlarbaşı, 2-Sondaj kuyuları, 3-Akçakale, 4-Mescitli, 5-Gülaçar, 6-Keçikaya, 7-Çukutbaşı, 8-Yuvacık, 9-Ünlüpınar)

ÜST SİSTEM	SİSTEM	SERİ	LİTOLOJİ	AÇIKLAMALAR
SENOZOYİK	KUV.			Traverten Kumtaşı, marn ar dalanması
PALEOJEN	EOSEN	ALİBABA		Bazalt, andezit piroklastları, kumtaşı, marn ve yer kireçtaşı, şeyl ar dalanması Nummulitik Kireçtaşı, Kumtaşı Eosen plütonları Adakitik magmatizma
MESOZOYİK	KRETASE	ÜST KRETASE	KERMUTDERE	Kumtaşı, marn, yer yer kireçtaşı ar dalanması ve volkanik katkı Kırmızı kireçtaşı Sarı renkli kumlu kireçtaşı
		ALT KRETASE	BERDİGA	Üst Kretase plütonları Sparitik, mikritik bitümlü kireçtaşları Oolitik kireçtaşları Dolomitik kireçtaşları
		ÜST		Karbonat kayaçlar
	JURA	ORTA	ŞENKÖY	
		ALT		
	ÜST PALEOZOYİK			Gümüşhane Granitoyidi Pulur Metamorfitleri

Şekil 4. Gümüşhane Yöresinin Genelleştirilmiş Dikme Kesiti

1.3.1. Pulur Metamorfitleri

Doğu Pontidlerin Güney Zon'undaki en yaşlı ve temel kayaç topluluğunu metamorfik kayaçları içeren birim oluşturmaktadır. Farklı araştırmacılar tarafından çeşitli amaçlı çalışmalarda bu kayaç birimi, Pulur Metamorfitleri (Ketin, 1951), Ağvanis Masifi (Nebert, 1961; Okay, 1984; Altınkaynak, 2001), Pulur Masifi (Korkmaz ve Baki, 1984), Pulur Metamorfik Kompleksi (Tanyolu, 1980), Kopuzsuyu Deresi Metamorfitleri (Özer, 1984), Tokat Masifi (Alp, 1972; Özcan vd., 1980; Rojay, 1993; Tüysüz, 1996; Yılmaz vd., 1997; Eyüboğlu, 2006), Karadağ Metamorfitleri (Dokuz, 2000; Dokuz ve Tanyolu, 2006; Ustaömer ve Robertson, 2010), Kurtoğlu Metamorfitleri (Topuz vd., 2007) gibi farklı isimlerle anılmış ve incelenmiştir.

Bu çalışmada Gümüşhane yöresi genel stratigrafik gösteriminde Pulur Metamorfitleri adlandırması kullanılmıştır. Pulur Metamorfitleri litolojik olarak başlıca mikaşist, kloritşist, kuvarsit, migmatit, gnays ve mermer gibi çok geniş aralıkta değişen metamorfik kayaçları içermektedir (Topuz vd., 2007). Fakat, Pulur Metamorfitleri granülit fasiyesinde yüksek dereceli bir metamorfizmanın ürünleri iken, Gümüşhane yöresinde yeşil şist-amfibolit fasiyesinde gelişen düşük-orta dereceli bir metamorfizmanın ürünleridir (Topuz vd., 2004a; 2004b; 2007). Bu durum da Gümüşhane yöresindeki metamorfik birimlerin genellikle ilksel magmatik özelliklerini koruduklarını göstermektedir. Birim arazide orta ve iyi derecede foliasyon sergilemesiyle tanınmakta ve inceleme alanı olan Gümüşhane civarında merkez Kırıklı köyü ve yakın civarında (Aşağı Alıçtı Köyü, Yeniköy, Kurtoğlu köyü vd.) dar bir alanda yüzeyleme göstermektedir (Şekil 5). Ağar (1977) ile Korkmaz ve Baki (1984), bu metamorfitleri üzerleyen en yaşlı birimlerin yaşının (Çatalçeşme ve Hardiş Formasyonları gibi) Permo-karbonifer olması nedeniyle bu kayaç biriminin yaşının Permo-karbonifer öncesi olduğunu ifade etmiştir. Topuz vd. (2004a; 2004b; 2007), U-Pb, Ar-Ar ve Rb-Sr gibi radyometrik yöntemler kullanarak bu metamorfitlerin yaşlarını, 260-330 milyon yıl olarak saptamıştır ve bu metamorfitlerin iki ayrı tektono-metamorfik birimden oluştuğunu belirtmiştir. Dokuz vd. (2011; 2015) ise, genel olarak meta-bazit, kalkışist, sleyt ve az miktarda peridotit (lerzolit-harzburjit) blokları ile temsil edilen düşük dereceli metamorfitlerin Erken Karbonifer başında kapanmış olan Reyik Okyanusu'nun kalıntıları olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 5. Metamorfik Kayaçların Gümüşhane Yöresindeki (Aşağı Alıçtı Köyü) Görünümü

1.3.2. Paleozoyik Yaşlı Plütonik Kayaçlar

Gümüşhane ve civarındaki Paleozoyik yaşlı plütonik kayaçlar büyük kütleler halinde Gümüşhane ve Köse civarında, daha küçük kütleler halinde ise Kelkit ve Akşar civarında yer alırlar (Şekil 3). Gümüşhane yöresindeki temel ve en yaşlı kayaçları oluşturan metamorfikler, paleozoyik yaşlı Gümüşhane Plütunu tarafından kesilmiştir. Gümüşhane Plütunu, yüzeyleme gösterdiği Gümüşhane yöresinde birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Yılmaz, 1972; Coğulu, 1975; Topuz vd., 2010; Atay, 2022). Gümüşhane Plütunu başlıca granit, granodiyorit, mikrogranit, siyenogranit, dasit ve riolitlerden oluşmaktadır ve bu kompleks kayaç birimi, Gümüşhane yöresinde geniş bir alanda yüzeyleme göstermektedir. Gümüşhane Plütunu, genel olarak bol kırıklı-çatlaklı yapısı, topografyada az eğimli sırtlar oluşturmaması ve pembemsi, kiremit kırmızısı renk göstermesi gibi özellikleri ile arazide diğer birimlerden kolayca ayırt edilebilir (Şekil 6). Gümüşhane ve yakın çevresinde Pulur Metamorfiklerini keserek sokulum gösteren ve bu metamorfiklerle birlikte temeli oluşturan Gümüşhane Plütunu'na ait kompleks kayaçlarını, Erken-Orta Jura Yaşlı Şenköy Formasyonu kayaçları nonkonformiti tipi uyumsuzlukla örtmektedir. Köse Plütunu (Dokuz, 2011), Gümüşhane Plütunu'na nazaran daha küçük kütle halinde olup, Köse ve civarında yayılım gösterir. Köse Plütunu başlıca monzodiyorit ve granodiyorit, daha az oranda da diyorit, kuvarslı diyorit ve monzogranit bileşimli kayaçlardan oluşmaktadır. Şekil 3'de de görüldüğü gibi Kelkit ve Akşar Plütunları ise daha küçük boyutlu olup, genelde granit bileşimindedirler.

Şenköy Formasyonu, yöredeki temel kayaları oluşturan Gümüşhane Plütünü ile Pulur Metamorfitleri üzerine nankonformiti tipi uyumsuzlukla gelmektedir ve temel olarak yersel çakıltaşı, dereceli kumtaşı, marn kilaşı ve kumlu kireçtaşları (Saydam Eker ve Arı, 2020a, b, Şekil 7) ile andezit, diyabaz, bazalt, aglomera, tuf ve tüfitlerden oluşan (Eyüpoğlu vd., 2006; Dokuz vd., 2017) volkanik ara seviyeler içeren volkano-tortul seriden oluşmakta olup yer yer 3-30 m kalınlığında mikrokristalin, kriptokristalin kuvars ve megakuvars özellikli çört ara katkısı (Saydam Eker vd., 2012), ince kömür seviyeleri (Mann vd., 1998; Hoş Çebi vd., 2009; Saydam Eker vd., 2015; Saydam Eker vd., 2016a) ve Ammonitico-rosso fasiyesinde gelişen kırmızı renkli biyomikritik kireçtaşlarını (Eren, 1983; Kandemir, 2004; Kandemir ve Yılmaz, 2009) içermektedir.



Şekil 7. Şenköy Formasyonunun Gümüşhane (Akçakale) Yöresindeki Görünümü

Kandemir (2004), paleontolojik-palinolojik ve fasiyes çalışması bulgularına dayanarak birimin yaşını Hettangiyen-Bathoniyen (Erken-Orta Jura) olarak saptamıştır. Formasyonun kalınlık, yayılım ve çökellerinin yapı-doku özellikleri birimin rift havza ortamlarında çökelmiş kayalardan oluştuğunu göstermektedir (Gedik vd., 1996, Okay ve Şahintürk, 1997; Yılmaz ve Kandemir, 2002; Kandemir, 2004), ve bunun sonucu olarak birim birbiriyle yanal geçiş gösteren ve kısa mesafeler içerisinde bile 2-2243 m arasında

değişen farklı kalınlıklar ve fasiyes değişimleri sunmaktadır. Formasyonun alt seviyelerindeki kumtaşı, kilitaşı ve ince kömür seviyeleri sıg denizel ve bataklık ortamını, çakilitaşları ise yüksek enerjili ve hareketli bir ortamı karakterize etmektedir (Kandemir, 2004; Kandemir ve Yılmaz, 2009).

1.3.4.Berdiga Formasyonu

Geç Jura'dan Erken Kretase sonuna kadar süren dönemde Doğu Pontidlerde sakin tektonik koşullar etkisini göstermiştir ve karbonat çökelimi gerçekleşmiştir. Karbonat kayalardan oluşan birim, Pelin (1977) tarafından ilk kez tipik yüzeyleme gösterdiği Alucra (Giresun) güneydoğusunda bulunan Berdiga Dağları'na atfen Berdiga Formasyonu olarak adlandırılmış olup literatürde de yaygın olarak bu adıyla kullanılmaktadır. Doğu Pontidler Güney Zon'unda geniş yayılım gösteren bu birimin farklı alanlarda vermiş olduğu yüzeylemeleri, farklı araştırmacılar tarafından Ferhatkaya Formasyonu (Alp, 1972), Hozbirik Yayla Formasyonu (Ağar, 1977), Çalintaştepe Formasyonu (Turan, 1978), Danzot Formasyonu (Kesgin, 1983) Ardıçlıgüney Formasyonu (Özer, 1984), Çaltaş Formasyonu (Bergougnan, 1987) gibi adlar altında tanımlanmış ve incelenmiştir.

Doğu Pontidler Güney Zon'unda Erken-Orta Jura yaşlı Şenköy Formasyonu üzerine uyumlu olarak gelen ve Geç Kretase yaşlı kayalar tarafından (Kermutdere Formasyonu) yer yer uyumlu yer yer de aşınma uyumsuzluğu ile üzerlenen Berdiga Formasyonu, arazide litolojik özellikleri ve oluşturduğu sarp topoğrafyalar ile diğer birimlerden kolayca ayırt edilebilmektedir ve çok büyük kalınlıklar gösterebilmektedir. Birim güney zonda, genel olarak, taban seviyeleri yaygın olarak dolomitlerden (Özyurt, 2019), üst seviyeleri ise gri-bej renkli, kalın, yer yer masif katmanlı, yer yer sparitik, mikritik ve bitümlü kireçtaşlarından oluşmaktadır. Eren (1983), Taslı (1990) ve Kırmacı (1992) Berdiga Formasyonu platform karbonatlarının dolomit, ooidli tanetaşı-istiftaşı, çamurtaşı, kumtaşı-kumlu kireçtaşı, dolomitli tanetaşı-istiftaşı, tanetaşı-istiftaşı ve yüzentaş litofasiyesi gibi farklı litofasiyesleri içerdiğini belirtmişler. Çökelim sürecinde, zamanla gerilmeli tektonik hareketlerin ortaya çıkması, platform karbonatların kırılarak faylanması ve farklı boyutlarda horst-graben yapılarının oluşması ile sonuçlanmış olup bu durum dolomitleştirici sıvılar için akış yolları oluşturarak özellikle Berdiga Formasyonu alt kesimlerinin yaygın bir şekilde dolomitleşmesine neden olmuştur (Şekil 8).



Şekil 8. Berdiga Formasyonun Gümüşhane (Bağlarbaşı) Yöresindeki Görünümü

Sibley ve Gregg (1987), söz konusu formasyonun en alt seviyesinin Oksfordiyen (Geç Jura) yaşlı orta-kalın katmanlı, onkolitik intraklastik tanetaşı-istiftaşı ve bunları üzerleyen iyi-kaba kristalli planar-e ve-planar-s dolomitlerden oluştuğunu ve yaklaşık 320 m kalınlık sunduğunu belirtmişlerdir. Litofasiyes gelişimi ve fauna içeriği formasyonun, yüksek enerjili bir şelf ortamında çökeldiğine işaret etmektedir. Formasyonun orta seviyeleri Kimmeridyen yaşlı ince-orta katmanlı kristalleşmiş planar-e ile planar-s dokulu dolomitler içeren mikrobiyal lamine fosilli çamurtaşı litofasiyesi ve jips psedömorf ile temsil edilmesi kumlu bir lagünel ortamı işaret etmektedir (Koch vd., 2008). Formasyonun üst seviyeleri Berriaziye-Valanjiniyen (Erken Kretase) yaşlı iskeletsel mikro kristalin planar-e ile planar-s dokulu dolomit ara katmanları içeren tanetaşı-istiftaşı (Sibley ve Gregg, 1987) ve Hotrivien-Barremiyen (Erken Kretase) yaşlı algal lamine çamurtaşı-vaketaşı litofasiyesi içermektedir. Bu litofasiyesin fauna içeriği ve dokusal evrimi orta-yüksek enerjili açık şelf-çok sığ gel-git düzlüğünde çökelmiş olduğuna işaret etmektedir (Kırmacı, 1992; Kırmacı vd., 1996; Koch vd., 2008). Berdiga Formasyonu'nun en üst seviyesi ise genellikle uyumlu bir şekilde platform karbonatları üzerleyen Apsiyen (Erken Kretase) yaşlı ince-orta tabakalı siyah-koyu gri renkli bitümlü kireçtaşlarından oluşmaktadır.

1.3.5. Kermutdere Formasyonu

Erken Kretase sonunda ortaya çıkan gerilmeli tektonik hareketler, karbonat platformunun parçalanmasına neden olmuştur ve termal sübsidansın etkisiyle bölge maksimum derinliğe ulaşmıştır. Erken Kretase döneminde etkin olan bu gerilmeli tektonik rejim, Geç Kretase’de yerini sıkışmalı tektonik rejime bırakmış ve bu durum havzanın açılmasına neden olan normal fayların, ters fay olarak çalışmasına ve havzanın yükselerek sığlaşmasına neden olmuştur. Uygun koşulların sağlanmasıyla da yükselen bazı bloklar içinde başlıca *acteonella*, *hippurit*, *mercan*, *alg* ve bentik foraminiferler içeren ve ideal resif özelliği gösteren çökeller birikmiştir (Yılmaz vd., 2003).

Bu nedenle Geç Kretase dönemi kayaç topluluğu, bu dönemde meydana gelen ve farklı karakterler gösteren duraysız bir ortamın ürünü olan istiflerden oluşmaktadır. Yörede bu süreçte aktif bir tektonik dönem ve havza tabanında horst-grabenler görülmektedir (Bektaş, 1986). Bu dönemde Doğu Pontidlerin Güney Zonu, Kuzey Zonun aksine tortul çökelimin hakim olduğu birimlerle temsil edilir. Kuzey zon ise magmatik aktivitenin gözlemlendiği birimlerle temsil edilmektedir (Kaygusuz ve Aydınçakır; 2009; Kaygusuz vd., 2010; Sipahi ve Sadıklar, 2014; Aydınçakır ve Şen, 2013; Eyuboğlu, 2015). Tokel (1972) tarafından Kermutdere Formasyonu olarak adlandırılan birim, tabanda yer yer konglomeralardan oluşan sarı renkli kumlu kireçtaşları, bunların üzerine gelen kırmızı-mor renkli mikritik kireçtaşları ve üst kısımda genellikle yer yer dereceli, lamine ince-kalın tabakalı, iri-ince taneli yeşil, yeşilimsi gri, gri renkli kumtaşı, ince-orta tabakalı, yeşil, gri renkli marn aralanmasından oluşan ve yer yer kireçtaşı, tuf ve silt içeren ortaç ve yakınsak türbidit (Şekil 9a) (Saydam, 2002; Saydam Eker ve Korkmaz, 2008; 2011; Saydam Eker, 2021) olmak üzere üç üyeden oluşmaktadır. Literatürde Geç Kretase yaşlı bu kayaç birimi birçok araştırmacı tarafından Lokmanlar Formasyonu (Alp, 1972), Kızıltepe ve Kapaklı Formasyonları (Seymen, 1975), Kındıralıktepe Formasyonu-Elmalı Dere Formasyonu-Tepeköy Formasyonu (Pelin, 1977), Karadere Formasyonu (Kesgin, 1983) gibi farklı isimlerle tanıtılmış ve incelenmiştir. Bu bölümde söz konusu kayaç birimi Kermutdere Formasyonu olarak ifade edilmiştir. Formasyon içinde yer alan kırmızı-mor renkli kireçtaşı örnekleri içinde bulunan fosillerin paleontolojik incelemeleri sonucunda birimin Geç Kretase yaşlı olduğu belirlenmiştir. Berdiga Formasyonu platform karbonatları üzerine uyumlu olarak gelen Kermutdere Formasyonu, Alibaba Formasyonu kayaç topluluğu tarafından uyumsuzlukla üzerlenmektedir.

1.3.6. Üst Kretase Volkanik Kayaçlar

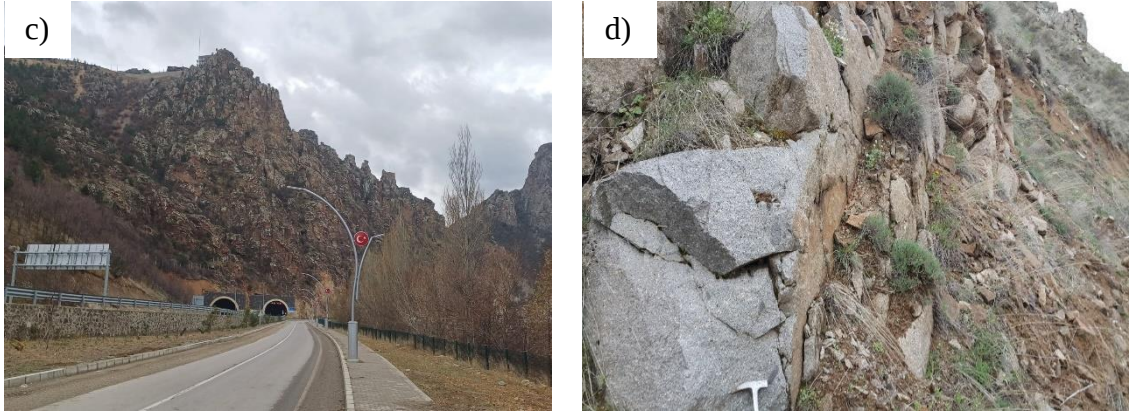
Üst Kretase volkanik kayaçlar inceleme alanının kuzeyinde Torul ve doğusunda yer alırlar. Çatak ve Kızılkaya Formasyonları (Güven, 1993) olarak da isimlendirilen bu kayaçlardan, Çatak Formasyonu andezit, bazalt ve piroklastlarından, Kızılkaya Formasyonu ise dasit ve piroklastlarından oluşurlar. Çatak Formasyonu'na ait bazalt ve andezitlerin ayrışmamış yüzeyleri siyahsı gri ve koyu gri, ayrışmış yüzeyleri ise yeşilimsi gri renktedirler. Piroklastik kayaçları başlıca tüfler, daha az oranda da volkanik breşler oluşturur. Kızılkaya Formasyonu'na ait dasitler ise açık gri ve pembemsi gri renkte gözlenmekte olup, ayrışmış kısımlarda yer yer kloritleşme, hematitleşme ve limonitleşme gösterirler. Piroklastik kayaçlar yaygın olmayıp, daha ziyade tüflerden oluşur (Şekil 9b, c).

1.3.7. Üst Kretase Plütonik Kayaçlar

Üst Kretase plütonik kayaçlar inceleme alanının kuzeyinde Torul, Sariosman, Köprübaşı ve Camiboğazı civarında yayılım gösterirler. Gri, koyu gri, pembemsi gri renklere sahip bu kayaçlar, başlıca monzogranit, granodiyorit, kuvarslı monzonit, kuvarslı monzodiyorit ve kuvarslı diyorit bileşimli kayaçlardan oluşurlar (Şekil 9d).

Bu kayaçlar Liyas, Malm-Alt Kretase ve Üst Kretase birimleri kesmiş olup, analitik yöntemlere dayalı çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan jeokronolojik yaş tayinlerinde, plütonik kayaçların yaşlarının 74-82 My yaş aralığında değiştiğini ortaya koymaktadır (Kaygusuz vd. 2008; 2009; 2010; 2014).





Şekil 9. a) Kermutdere Formasyonunun Gümüşhane (Mescitli) Yöresindeki görünümü, b) Çatak Formasyonu'na ait andezitlerin görünümü (Torul kuzeyi), c) Kızılkaya Formasyonu'na ait dasitlerin görünümü (Torul girişi) ve d) Üst Kretase yaşlı plütonik kayaların arazi görünümü (Torul güneyi)

1.3.8. Alibaba Formasyonu

Geç Paleosen-Erken Eosen döneminde bölgede Alpin dağ orojenezi etkili olmuştur ve bu süreçte yaklaşık Kuzey-Güney doğrultulu teğetsel kuvvet çiftinin etkisiyle şiddetli kıvrımlanmalarla birlikte yırtılmalar ve bindirme fayları gelişmiştir (Pelin, 1977). Bunun sonucu bölge su üstüne çıkmış ve şiddetli aşınmalara maruz kalmıştır. Bölgede Geç Eosen döneminde tekrar gerilmeli tektonik hareketlerin etkisi görülmüş ve bölge denizel ortama dönüşmüştür.

Bu süreçler etkisinde Senozoyik döneminde, Doğu Pontidlerin güney kesimi Gümüşhane yöresinde yayılım gösteren kayaç toplulukları sedimanter kayaç ve yay magmatizması sonucu oluşan bir istifte temsil edilmektedir. Söz konusu yay magmatizması, Geç Paleosen döneminde Kop Dağları ile Erzincan hattı üzerinde başlamıştır ve Erken Eosen döneminde kuzeye doğru ilerleyerek Eosen döneminde Gümüşhane-İspir hattı boyunca asidik magmatizma ve volkano-sedimanter ve türbidit nitelikli sedimanter karakterli ürünleri oluşturmuştur (Tokel, 1977; Arslan ve Aliyazıcıoğlu, 2001; Kaygusuz vd., 2011; Eyüboğlu vd., 2011; Saydam Eker, 2012; Dokuz vd., 2013; Aydınçakır, 2014; Akaryalı ve Akbulut, 2016). Söz konusu birim tabanda yersel olarak konglomeralar, kumtaşı ve tüfit ara katkılı nummulitli kireçtaşları ve yer yer kömür ara katkılı (Saydam Eker vd., 2016b) sedimanter kayaçlar ile başlayıp, üst seviyelere doğru andezit ve bunların piroklastikleri ile devam ederek yer yer aşınmış olan kireçtaşı, kumtaşı, marn tuf ardışımı ile son bulmaktadır (Şekil 10a). Gümüşhane yöresinde, daha yaşlı kayaç birimleri üzerine açısız uyumsuzlukla gelen bu volkano-tortul istif, Tokel (1972) tarafından Alibaba Formasyonu olarak adlandırılmış ve farklı araştırmacılar tarafından Tekçam Tepe Formasyonu (Özer, 1984), Kabaköy Formasyonu

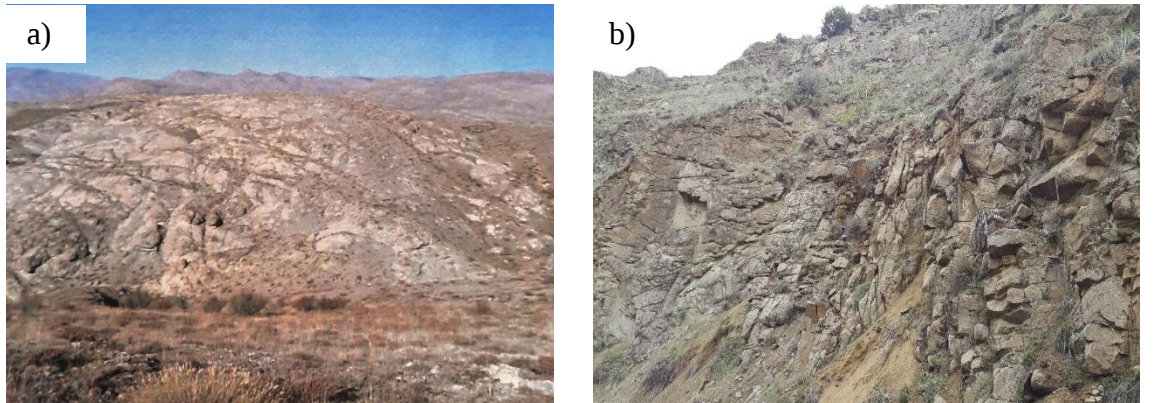
(Güven, 1993), Foldere Formasyonu (Korkmaz, 1993) gibi adlar altında incelenmiştir. Bu çalışmada kayaç birimi için Alibaba Formasyonu ifadesi kullanılmıştır. Birim, Kuvaterner yaşlı oluşumlarını hala devam ettiren traverten taraça ve alüvyonlar tarafından aşılal uyumsuzlukla üzerlenmektedir.

Formasyon üzerinde, analitik yöntemlere dayalı çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan jeokronolojik yaş tayinlerinde, volkanik kayaçların yaşlarının 50-30 My yaş aralığında değiştiğini ortaya koymaktadır (Aslan, 2010; Kaygusuz vd., 2011; 2022; Arslan vd., 2013; Aslan vd., 2014; Aydınçakır, 2014).

1.3.9. Eosen Plütonik Kayaçlar

Eosen yaşlı plütonik kayaçlar inceleme alanının batısında Dölek, Sarıçiçek, Çiçekli, Sorkunlu, Aydınıtepe ve Kemerlikdağı civarında gözlenirler. Genelde ayrışmamış ya da az ayrışmış olarak gözlenen bu kayaçlar, başlıca diyorit, tonalit, granodiyorit ve monzogranit bileşimli kayaçlardan oluşurlar (Şekil 10b).

Bu kayaçlar Eosen yaşlı volkano-tortul kayaçları kesmiş olup, analitik yöntemlere dayalı çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan jeokronolojik yaş tayinlerinde, plütonik kayaçların yaşlarının 42-46 My yaş aralığında değiştiğini ortaya koymaktadır (Arslan ve Aslan, 2006; Karşlı vd., 2007; Kaygusuz ve Öztürk, 2015; Kaygusuz vd., 2020; Vural ve Kaygusuz, 2021).



Şekil 10. a) Alibaba Formasyonunun Gümüşhane (Yıkıntıbaşı Tepe) Yöresindeki görünümü, b) Eosen yaşlı plütonik kayaçların arazi görünümü (Kale kuzeyi)

1.3.10. Traverten, Taraça ve Alüvyonlar

Yöredeki en genç kayaçlar ise Kuvaterner yaşlı olan ve oluşumlarını hala devam ettiren traverten, taraça ve alüvyonlardan oluşmaktadır. Harşit Çayı'na ait taraçanın yöredeki kalınlığı 2-6 m arasında değişmektedir. Aynı çaya ait taraça ve dere çökellerinin

jeokimyasal ve izotopik verileri, bu alüvyonların ortaç-felsik kaynaktan türediğini, kimyasal olarak olgun olmadıklarını ve Pb, As ve Cd bakımından ciddi oranda kirlendiklerini göstermektedir (Saydam Eker, 2017; 2020a, b).

1.4. Önceki Çalışmalar

Tez konusunu oluşturan ve Gümüşhane yöresinde geniş alanlarda yüzeyleme veren, Geç Jura-Erken Kretase yaşlı kireçtaşları (Berdiga Formasyonu) farklı amaçlarla çeşitli araştırmacılar tarafından ele alınmıştır. Ancak bölgede yapılan çalışmaların geneli karbonat kayaçlarının genellikle stratigrafik, sedimentolojik ve paleontolojik özelliklerine yönelik çalışmalardır. Dolayısıyla, adı geçen kireçtaşlarının petrol açısından kaynak kaya özelliklerini ele alan tek bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışma; sadece Kırcova civarında gerçekleştirilmiş olup biyomarker içeriği ile yoruma gidilmiştir ve karbon izotop karakteristiği ele alınmamıştır. Yapılan çalışmalar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Ketin (1950), Bayburt yöresinde Maden Tetkik Arama Enstitüsü adına gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, yörenin 1/100.000 ölçekli haritasını çıkartmış ve yöre stratigrafisini ve tektoniğini incelemiştir. Yazar, yörede gerçekleştirmiş olduğu çalışmalar sırasında Berdiga Kireçtaşlarını Malm başlığında ele almıştır. Birimin Liyas yaşlı tortullar üzerine transgressif olarak geldiğini belirtmiştir. Birim alt seviyelerinin beyaz renkli ve ince tabakalı kireçtaşı-marn ardalanmasından, üst seviyelerinin ise pembe renkli ve kalın tabakalı masif kireçtaşlarından oluştuğunu ifade etmiştir.

Baykal (1952), Kelkit-Şiran (Gümüşhane) yöresinde gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, Berdiga Kireçtaşlarını kireçtaşı-mermer serisi olarak incelemiştir. Birimin değişik bölgelerde bulunan yüzeylemelerinin genellikle sarı renkli, yumuşak kireçtaşları ile kısım kısım mermerlerden oluştuğunu belirtmiştir. Birimin Malm-Alt Kretase yaşlı olduğunu ifade etmiştir.

Tokel (1972), Gümüşhane yöresinde gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, bölgenin jeolojik haritasını yaparak jeolojik tarihçesini incelemiştir. Yazar, Berdiga Kireçtaşlarını incelerken Harşit Formasyonu olarak adlandırmış ve formasyonun tabandan tavana doğru üç tip kireçtaşı seviyesi içerdiğini belirtmiştir. Yazar, formasyonun çökme ortamının genellikle düşük, orta ve yüksek enerjili bir şelf ortamı olduğunu ileri sürmüştür. Ayrıca bu formasyonun, Geç Kretase yaşlı Kermutdere Formasyonu tarafından uyumlu olarak üzerlendiğini ifade etmiştir.

Burşuk (1975), “Bayburt Yöresinin Mikropaleontolojik ve Stratigrafik İrdelenmesi” isimli doktora tez çalışmada, yörede yaygın bir şekilde yüzeylenen Berdiga Kireçtaşlarının Jura-Erken Kretase dönemine ait olduğunu belirtmiştir.

Formasyonun, içermiş olduğu faunaya dayanarak sığlaşan-derinleşen bir denizel ortamda çökelmiş olduğuna işaret etmiştir. Yazar ayrıca, yörede ilk kez Dogger'in varlığından bahsederek Üst Jura-Alt Kretase sınırını belirten mikrofosiller bulmuştur.

Ağar (1977), "Demirözü (Bayburt) ve Köse (Kelkit) Bölgesinin Jeolojisi" isimli doktora tez çalışmasında, çalışma bölgesinin 450 km² lik bir alanı kapsayan 1/25.000 ölçekli jeolojik haritasını yapmış ve Paleozoyik, Mesozoyik ve Senozoyik yaşlı magmatik, tortul ve metamorfik kayaç birimlerini ayırt etmiştir. Yazar, incelediği Berdiga Kireçtaşlarını Hozbirik Yayla Kireçtaşları olarak adlandırmış ve birimin toplam 165 m kalınlığında üç ayrı seviyeden oluştuğunu belirtmiştir.

Pelin (1977), "Alucra (Giresun) Güneydoğu Yöresinin Petrol Olanakları Bakımından İncelenmesi" isimli doktora tez çalışmasında, Alucra (Giresun) civarlarında yapmış olduğu stratigrafik amaçlı araştırmalar sonucunda çalışma konusu kireçtaşlarını 5 üyeye ayırmış ve bu birimi ilk kez Berdiga Formasyonu olarak adlandırmıştır. Formasyonun düşük, orta ve yüksek enerjili olan ve başlangıçta sığ, daha sonraları ise biraz daha derinleşen şelf ortam koşullarında çökeldiğini belirtmiştir.

Eren (1983), Gümüşhane-Kale arasında gerçekleştirmiş olduğu çalışmasında, yörenin Trabzon H43-a1, a2, a3 ve a4 paftalarını kapsayan 1/25.000 ölçekli detaylı jeolojik haritasını yapmış ve yöre stratigrafisini, tektoniğini ve jeolojik evrimini incelemiştir. Yazar, Berdiga Kireçtaşlarını inceleyerek mikrofasiyes çalışmaları gerçekleştirmiş ve bunları tablolar halinde sunmuştur. Birimin yer yer dolomitik kireçtaşları içeren dolomitlerden oluştuğunu belirtmiştir.

Hacıoğlu (1983), Kale-Vavuk Dağı (Gümüşhane) arasında kalan bölgede yapmış olduğu çalışmasında, Berdiga Kireçtaşlarını incelemiş ve formasyonun tabanının dolomitlerden oluştuğunu, bunların üzerine ise dolomitik kireçtaşı ve kireçtaşlarının geldiğini belirtmiştir. Birimin ince taneli kireçtaşları ile devam ettiğini ve kısım kısım marn ara katmanları içeren killi kireçtaşlarıyla son bulduğunu ifade etmiştir. Yazar, gerçekleştirmiş olduğu mikrofasiyes çalışmaları ile formasyonun içerisinde dolomit, dolomitik kireçtaşı ve kireçtaşı olmak üzere üç karbonat fasiyesinin gelişmiş olduğunu ortaya koymuştur.

Kesgin (1983), "Bayburt (Gümüşhane) İlçesi, Akşar Köyü ve Güneybatısının Jeolojik İncelemesi" isimli yüksek lisans tez çalışmasında, yöredeki birimlerin kaya stratigrafi esasına göre genel özelliklerini tanımlamıştır. Berdiga Kireçtaşlarını incelerken birimi Danzot Formasyonu olarak adlandırmış ve birimi dört üyeye ayırmıştır. Yazar, yapmış olduğu mikrofasiyes çalışmaları ile birimin zamanla sığlaşıp derinleşen bir şelf ortamında çökelmiş olduğunu belirtmiştir.

Özer (1984), Bayburt yöresinde gerçekleştirmiş olduğu çalışmasında, Berdiga Kireçtaşlarından Ardıçlıgüney Formasyonu olarak bahsetmiştir. Yazar, yapmış olduğu incelemeler ile formasyonun tabandan tavana doğru beş ayrı seviyeden oluştuğunu ve genellikle karaya yakın sığ ve yüksek enerjili bir ortamda çökelmiş olduğunu belirtmiştir.

Taşlı (1984), “İkisu (Gümüşhane) ile Hamsiköy Yörelerinin Jeolojisi ve Berdiga Formasyonunun Biyostratigrafik Deneştirilmesi” isimli yüksek lisans tez çalışmasında, Gümüşhane ve Hamsiköy (Trabzon) yörelerinde Berdiga Formasyonu’nun tabanının dolomit ve dolomitleşmiş kireçtaşlarından, orta ve üst seviye kısımlarının ise alglerden ve bol foraminiferli kireçtaşlarından oluştuğunu belirtmiştir. Birimin sığ şelf ortamında, tümüyle karbonat fasiyesde, tektonik olarak duraylı, iklimin ılıman olduğu ve çevre rölyefinin düşük olduğu bir ortamda çökeldiğini ileri sürmüştür.

Akdeniz (1988), “Demirözü Permo-Karboniferi ve Bölgesel Yapı İçindeki Yeri” isimli çalışmasında, Demirözü (Bayburt) yöresinde, Berdiga Kireçtaşlarını incelerken birimi Çaltepe Formasyonu olarak adlandırmış ve bunları dört ayrı seviyeye ayırmıştır. Formasyonun tabanının çok sığ denizel bir ortamda, diğer seviyelerinin ise yüksek enerjili, sığ ve sıcak bir ortamda çökelmiş olduğunu belirtmiştir.

Taşlı (1990), “Gümüşhane ve Bayburt Yöresindeki Üst Jura-Alt Kretase Karbonat İstiflerinin Stratigrafik, Paleocografik ve Mikropaleontolojik İncelenmesi” isimli doktora çalışması ile Üst Jura–Alt Kretase platform tipi karbonatların, stratigrafik, paleocoğrafik ve mikropaleontolojik özelliklerini incelemiştir ve söz konusu istifli ortak litolojik ve mikrofasiyes özellikleri ile tanımlanan dokuz ayrı litofasiyese ayırmıştır. Yazar, her litofasiyesin detaylı mikrofosil içeriğini listelemiştir. Elde ettiği sedimantolojik, stratigrafik, paleocografik ve mikropaleontolojik veriler yardımıyla karbonat istiflerinin çökeltme ortamını yorumlayarak, yanal ve düşey yöndeki ilişkilerini göstermiştir. Çalışma ile bentik foraminifere dayalı olarak dört adedi yeni olmak üzere toplam yedi adet yerel biyozon ayırt edilmiştir. Yazar, inceleme alanında bulunan karbonat platformu çökeliiminin Kalloviyen? (Üst Dogger) transgresyonuyla başladığını ve yerel düzeyde uyumsuzluk ve süreksizlikler içeren gelişimin yaklaşık olarak Alt Kretase sonunda ortaya çıkan, bölge ölçeğinde etkili olan bir aşınma dönemi ile son bulduğunu ifade etmiştir.

Kırmacı (1992), “Alucra-Gümüşhane-Bayburt Yörelerindeki (Doğu Pontid Güney Zonu) Geç Jura-Erken Kretase Yaşlı Berdiga Kireçtaşı’ nın Sedimantolojik İncelemesi” isimli doktora tez çalışmasında, bölgede yaygın olarak görülen Berdiga Formasyonu biriminin yüzeylendiği Suiçti (Alucra), Gelinpertek (Köse), Keçi Deresi (Gümüşhane), Danzot ve Karacık Tepe (Bayburt) yörelerinde stratigrafik kesitler çıkarmış ve buna bağlı olarak da sistematik örnekler toplayarak sedimantolojik yönden incelemesini

amaçlamıştır. Söz konusu karbonatların litofasiyes özelliklerini incelemiş, Berdiga Kireçtaşları dizisinin farklı litofasiyes ve stratigrafik konumda geliştiğini belirterek, on beş farklı litofasiyese ayırmıştır. Yazar çalışması sonucunda tanımladığı litofasiyeslerin büyük bir kısmının yersel olarak geliştiğini, çok az bir kısmının ise bölgesel yayılım gösterdiği sonucuna varmıştır.

Kırmacı vd. (1996), “An Early Cretaceous Section in the Kircova Area (Berdiga Limestone, NE-Turkey) and its Correlation with Platform Carbonates in W-Slovenia” isimli çalışmasında, Kircova (Kale-Gümüşhane) yöresinde Berdiga Kireçtaşlarının en üst kısmının ince tabakalı Aptiyen yaşlı bitümlü kireçtaşlarından oluştuğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, bitümlü kireçtaşlarının stratigrafisini incelemişler ve içerdikleri bentik foraminifer türlerine bağlı olarak gölsel ortamda çökeldiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar, çalışmasında birimin Kircova’da ölçülen stratigrafik kesitini kullanarak Batı Slovenya’daki platform karbonatlarıyla korelasyonunu yapmışlardır.

Bucur vd. (2000), Kircova (Kale-Gümüşhane) yöresinde gerçekleştirmiş oldukları çalışmasında Berdiga Formasyonu’nu paleontolojik yönden incelemişler ve formasyonun Berriyasiyen-Barremiyen yaşlı zengin alg topluluğu içerdiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, formasyonu paleontolojik yönden değerlendirmiş ve açıklamalar getirmişlerdir.

Kırmacı (2000), “Geç Jura Yaşlı Karbonat Platformunun Litofasiyes Özellikleri ve Evrimi, Uluçayır Yöresi (Bayburt, Doğu Pontidler)” isimli çalışması kapsamında, Uluçayır (Bayburt) yöresinde gerçekleştirmiş olduğu araştırma ile Geç Jura yaşlı platform karbonatlarının litofasiyes özelliklerini, gelişimini ve çökmesinde etkili olan sedimantolojik ve tektonik olayları incelemiştir. Yazar, yöredeki söz konusu platform karbonatları altı farklı litofasiyes ile temsil etmiştir ve litofasiyeslerin farklılık ve gelişimlerinin, çökme ortam ve koşullarında tortulaşma ile eş zamanlı tektonik hareketler, deniz seviyesindeki görece değişimler ve epirojenik hareketlere bağlı olarak meydana gelen değişikliklerin bir sonucu olduğunu öne sürmüştür.

Yurduseven (2000), “Gümüşhane ve Bayburt Yörelerindeki Jura-Alt Kretase Yaşlı Karbonatların Mikrofasiyes İncelenmesi” isimli yüksek lisans tez çalışmasında, Berdiga Formasyonu’nun (Kuşakkaya Tepe, Salıntaş Tepe ve Arsa Mahallesi) Gümüşhane ve (Karagelinler Tepe) Bayburt yörelerinde yüzeyleme verdiği alanlarda ölçülü kesitler alarak birimin mikrofasiyes özelliklerinin saptanmasını amaçlamıştır. Yaptığı araştırma sonucu Berdiga Formasyonu’nun Gümüşhane yöresinde, alınan ölçülü kesitlerdeki sistematik örneklerle dayanarak genel olarak dolomitik karbonat kayalardan oluştuğunu ve dolomitlerin mikrokristalin, idiotopik-C, idiotopik-E, idiotopik-S ve ksenotopik-A

tipinde olduğunu belirtmiştir. Bayburt yöresinde ise alınan ölçülü kesitin dolomitler, dolomitik kireçtaşları, kireçtaşı ve kristalize kireçtaşlarından oluştuğunu saptamış ve idiotopik-C, idiotopik-E ve ksenotopik-A tipteki dolomitlerin daha çok istifin alt seviyelerinde bulunduğunu belirlemiştir.

Eren ve Taslı (2002), Kale civarlarında, bentik foraminifer ve kalkerli algleri kullanarak platform karbonatlarının altında yer alan Kilop Hardground'ının kronostratigrafik yorumunu yapmışlardır.

Yılmaz (2002), "Gümüşhane-Bayburt Yöresindeki Mezozoik Havzalarının Tektono-Sedimentolojik Kayıtları ve Kontrol Etkenleri" isimli çalışmada, yöredeki karbonat platformlarının Erken Dogger'den itibaren sakin tektonik koşulların kontrolünde Gümüşhane yöresinde Albiyen sonuna, Bayburt yöresinde ise Malm sonuna kadar süren dönemde geliştiğini ileri sürmüştür. Yazar, yöredeki duraylı tektonik koşulların sona ermesi ile başlayan, Gümüşhane yöresinde Albo-Senomaniyen ve Bayburt yöresinde ise Geç Malm-Erken Kretase döneminde gelişen ve havzada derinleşmeye neden olan ikinci riftleşme fazının karbonat platformunun parçalanması ile sonuçlandığını belirtmiştir.

Bucur vd. (2004), Kırcova (Kale-Gümüşhane) yöresinde gerçekleştirmiş oldukları çalışmada Berdiga Formasyonu'ndan örnekler alarak paleontolojik yönden incelemişler ve formasyonun zengin bentik foraminifer topluluğu içerdiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, formasyonu paleontolojik yönden değerlendirmiş ve açıklamalar getirmişlerdir.

Koch vd. (2008), "Upper Jurassic and Lower Cretaceous Carbonate Rocks of The Berdiga Limestone-Sedimentation on an Onbound Platform with Volcanic and Episodic Siliciclastic İnflux. Biostratigraphy, Facies and Diagenesis (Kırcaova, Kale-Gümüşhane Area; NE-Turkey)" isimli çalışma ile, Kırcova (Kale-Gümüşhane) yöresindeki platform karbonatlarının biyostratigrafik, fasiyes ve diyajenez analizlerini ortaya koymuşlardır. Yörede Berdiga Formasyonu'nun yaklaşık 320 m kalınlıktaki platform karbonatlardan oluştuğunu ve alg ile bentik foraminiferlere bağlı olarak yaşlarının Oksfordiyen-Barremiyen aralığında olduğunu öne sürmüştür.

Kara Gülbay vd. (2012), Kırcova (Kale-Gümüşhane) yöresinde gerçekleştirmiş olduğu çalışmada, Apsiyen yaşlı siyah bitümlü kireçtaşlarının organik jeokimyasını ve çökeltme ortamını incelemişlerdir. Araştırmacılar, Kırcova çalışma alanında sistematik olarak bitümlü örnekler alarak organik jeokimyasal analizler (TOK, Piroliz, GC, GC-MS) gerçekleştirmiştir. Kireçtaşlarının bentik foraminifer türü kalıntıları içermesinin tatlı su, gölsel çökeltme ortamına işaret ettiğini belirtmişler ve bunun da organik jeokimyasal analiz verileri ile doğruluğunu göstermişlerdir. Araştırmacılar organik jeokimyasal analiz

sonuçlarına dayanarak çoğu örneğin fakir, birkaç örneğin uygun ve iyi kaynak kaya özelliği gösterdiğini ve örneklerin genelinin fakir-orta hidrokarbon üretim potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Kırmacı vd. (2018), “Multistage dolomitization in Late Jurassic–Early Cretaceous platform carbonates (Berdiga Formation), Başoba Yayla (Trabzon), NE Turkey: Implications of the generation of magmatic arc on dolomitization” isimli çalışmasında, Başoba Yayla (Trabzon, KD Türkiye) yöresindeki Berdiga Formasyonu alt kesimlerinin yaygın bir dolomitleşme gösterdiğini, dolomitlerin kalsiyumca zengin ve stokiometrik olmadığını, farklı dokusal tip ve fazlarda geliştiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar yer değiştirme (Rd) dolomitlerin duraylı izotop analiz sonuçlarına dayanarak bölgede yoğun bir volkanik aktivitenin gözlemlendiğini ve yer değiştirme (Rd) dolomitlerin kapalı veya yarı kapalı bir sistemde denizel kökene sahip sıvılaştırıcı dolomitler tarafından oluşturulduğunu ifade etmişlerdir.

Vincent vd. (2018), “Age constraints on intra-formational unconformities in Upper Jurassic-Lower Cretaceous Carbonates in northeast Turkey; geodynamic and hydrocarbon implications” isimli çalışmasında, Kırcova (Kale-Gümüşhane) civarlarında söz konusu kireçtaşlarının jeodinamik ve hidrokarbon açısından hazne kaya olma özelliğini araştırarak, kayaçların porozite açısından zengin olduğunu ve hazne kaya olabileceğini dile getirmişlerdir. Sr izotop stratigrafisine ve bentik foraminifer içeriğine bağlı olarak formasyonun birkaç farklı seviyede hiyatus içerdiğini belirtmişlerdir.

Özyurt (2019), “Gümüşhane (KD Türkiye) Yöresinde Yüzeylenen Üst Jura-Alt Kretase Platform Karbonatlarındaki (Berdiga Formasyonu) Dolomitleşmenin Kökeni” adlı doktora çalışmasında; dolomitlerin deniz suyundan ve/veya kayaç-su etkileşimi sonucu kısmen modifiye olmuş deniz suyundan oluştuklarını, artan sıcaklıklarda ve devam eden gömülme sırasında rekristalize olduklarını tespit etmiştir.

Özyurt vd. (2019), “Diagenetic Evolution of Upper Jurassic-Lower Cretaceous Berdiga Formation, NE Turkey: Petrographic and Geochemical Evidence” isimli çalışması ile, Berdiga Formasyonu’nun yüzeyleme verdiği Eski Gümüşhane Bölgesi’nde dolomit örneklerinin petrografik incelemeleri ve jeokimyasal analizlerini gerçekleştirmiştir. Elde ettiği verilere dayanarak Berdiga karbonatlarının Albien-Aptien döneminde çökme ile eş zamanlı büyük ölçekli bir tektonik aktive ve daha sonra Eosen döneminde polimetalik mineralizasyonun hidrotermal yerleşimi ile devam eden çeşitli süreçlerden etkilenen karmaşık diyagenetik bir geçmişe sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Saydam Eker ve Arı (2023), “Geochemical characteristics of late Jurassic–early Cretaceous age limestones from Gümüşhane (NE-Turkey): Identification of the source of organic matter and paleo-environment conditions” başlıklı çalışmalarında Berdiga Kireçtaşlarının organik madde içeriği ve çökelme ortamı ve şartlarını irdelemişlerdir. Söz konusu kireçtaşlarının Tip II-Tip III kerojen içerdiğini, çökelme ortamının sub-oksik–anoksik, geçiş ortamı olduğunu ortaya koymuşlardır.



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Amaç ve Yöntemler

Bu tez çalışmasının amacı; Berdiga Formasyonu'na ait karbonat platformlarının içermiş olduğu mikritik ve bitümlü kireçtaşlarının petrografik, organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve bazı iz element verilerine dayanarak söz konusu karbonatların çökelme ortamı ve şartlarını ortaya koymaktır. Bu çalışmanın aşamalarını literatür taraması, arazi çalışmaları, laboratuvar çalışmaları ve büro çalışmaları oluşturmaktadır.

2.2. Literatür Taraması

Bu aşamada Berdiga Formasyonu ile ilgili yapılmış olan önceki çalışmalar derlenmiştir. Ayrıca uluslararası düzeyde yapılmış organik jeokimyasal çalışmalar değerlendirilerek inceleme alanında yapılacak çalışmalar planlanmış ve uygulamaya koyulmuştur.

2.3. Arazi Çalışması

Çalışma alanının mevcut 1/25.000 ölçekli jeoloji haritaları kullanılarak, Geç Jura–Erken Kretase yaşlı mikritik ve bitümlü kireçtaşlarının, diğer birimlerle olan yaklaşık kesiksiz taban ve tavan dokanaklarına göre ölçülü stratigrafik kesit alanları belirlenmiştir. Bu kesit alanlarından Jakop çubuğu ve GPS (Global Position System: Bölgesel Konum Sistemi) yardımıyla stratigrafik kesitler ölçülmüş ve ölçüm esnasında kireçtaşı örnekleri toplanmıştır. Ayrıca istifin, litolojik, sedimantolojik özellikleri kaydedilmiştir. Seçilen pilot bölgelerden 8 adet ölçülü stratigrafik kesit ölçülmüş (Bağlarbaşı, Akçakale, Mescitli, Gülaçar, Keçikaya, Çukutbaşı, Ünlüpınar ve Yuvacık) ve 2 adet sondaj kuyusu (Eskibağlar Mahallesi) örnekleri kullanılmıştır.

2.4. Laboratuvar Çalışması ve Analitik Yöntemler

2.4.1. İnce Kesit Hazırlanması

Ölçülü stratigrafik kesitlerden toplanan ve sondaj kuyularından seçilen toplam 121 adet kireçtaşı örneğinin mineralojik ve petrografik özelliklerinin belirlenmesi için ince kesitleri yapılmıştır. Kireçtaşlarından kesilen 0.5x2x4 cm boyutundaki plakacıkların yüzey pürüzlülükleri giderildikten sonra 1 mm kalınlıkta 2.5x5 cm boyutundaki cam üzerine kanada balzamu yardımıyla yapılmıştır. Bu kireçtaşı kayaç örnekleri, aşındırıcılar

kullanılarak 0.025 mm kalınlığına kadar inceltilmiş ve petrografik tayinler için hazır hale getirilmiştir. İnce kesit örnekleri Gümüşhane Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü İnce Kesit Laboratuvar'ında hazırlanmıştır.

2.4.2. Mikroskopik İncelemeler

Kireçtaşlarına ait toplam 121 adet ince kesit örneği Gümüşhane Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü İnce Kesit Laboratuvar'ında Leica marka polarizan mikroskop yardımıyla incelenmiştir. Petrografik çalışmalar sonucunda jeokimyasal analizler için uygun olan örnekler belirlenmiştir.

2.4.3. Örneklerin Jeokimyasal Analizler için Hazırlanması

Mikroskop ve makroskopik incelemeler sonucunda ayrışmamış 70 adet kireçtaşı örneği TOK ve Piroliz, 6 adet kireçtaşı örneği ileri jeokimyasal analizler (GC, Kolon Kromatografisi, Moleküler Elek Analizi, GC-MS analizi) ve karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$) analizleri için, 60 adet örnek ise ana ve iz element analizleri için seçilmiştir. Seçilen bu örnekler öncelikle Gümüşhane Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Örnek Hazırlama Laboratuvar'ındaki çeneli kırıcıda 2-3 cm boyutunda kırılmıştır ve ardından aynı Üniversitenin Merkezi Araştırma Laboratuvar'ındaki halkalı öğütücüde 200 mesh boyutuna kadar öğütülmüştür. Örnekler, organik jeokimyasal analizler için Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO, Ankara) Organik Jeokimya Laboratuvarlar'ına, inorganik jeokimyasal analizler için ise ACME (Kanada) Laboratuvarlar'ına gönderilmiştir.

2.4.4. Organik Jeokimyasal Analizler

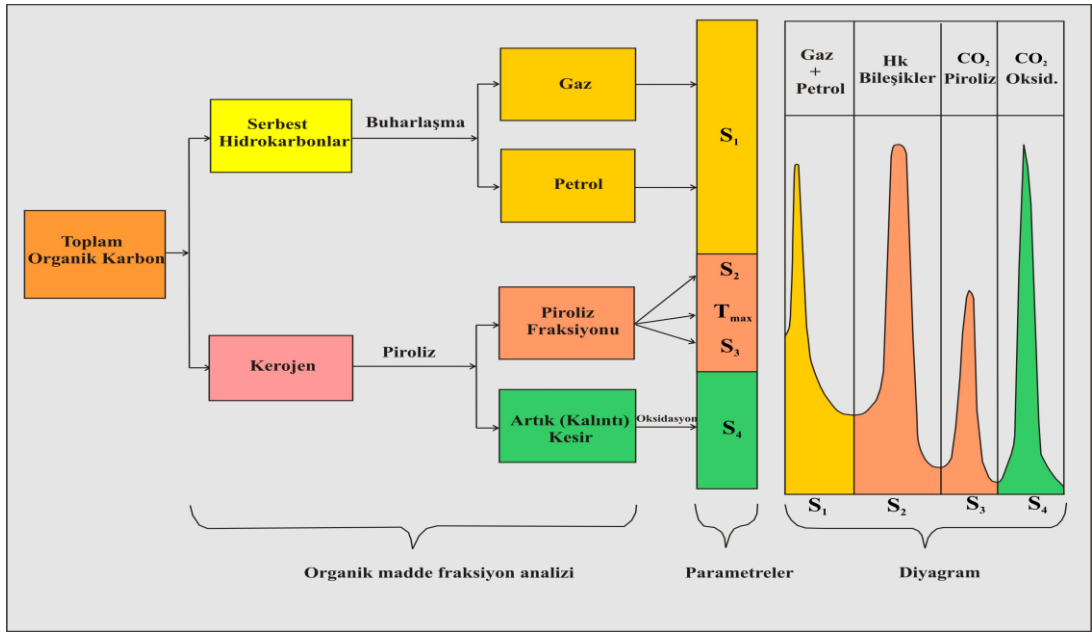
2.4.4.1. TOK/Piroliz (Rock-Eval) Analizi

Toplam Organik Karbon (TOK), sedimanter kayaçların hidrokarbon üretim potansiyelini (organik madde miktarını/zenginliğini) ölçmek için kullanılan bir parametredir. Kayaç bünyesinde bulunan organik madde jeolojik zamanlar boyunca çökelen ve gömülen çeşitli biyolojik kökenlerden meydana gelmektedir (Hunt, 1979; Tissot ve Welte, 1984; Merrill vd., 1991) ve organik madde zenginliği kayacın hidrokarbon üretim potansiyelinin önemli bir göstergesidir. TOK değerleri birim ağırlığın yüzdesel karbon ağırlığı şeklinde ifade edilmektedir (Merrill vd., 1991).

TOK'u belirlemek için birkaç analiz metodu bulunmaktadır ve yaygın olarak kullanılan iki yöntem LECO yanma metodu ve Rock-Eval birleşik piroliz-oksidasyon yöntemidir (Merril vd., 1991). Bu çalışma kapsamında, Piroliz ve TOK analizleri Rock-Eval (RE-6) cihazında yapılmıştır ve kalibrasyon standardı olarak IFB 160.000 kullanılmıştır. Piyasada bulunan Rock Eval-6 cihazlarının en son versiyonu olan bu alet 100 °C ile 850 °C arasında değişen bir piroliz sıcaklığı programına sahiptir (Şekil 11). Bu, hafif hidrokarbonları, ağır petroleri ve III. Tip kerojeni, ayrıca mineral karbonu analiz etmeyi sağlar.

Rock-Eval 6 cihazı, analizin düşük sıcaklıklarda (100 °C) başlatılmasını mümkün kılarak, pirolizin uygulanma alanını genişletmektedir. Bununla birlikte, farklı petrol türlerini (dizel, benzin, ağır petroler vb.) serbest bırakmak için ısıtma hızları ayarlanabilir. Potansiyel kaynak kayaların, olgunluklarının ve kinetik parametrelerinin ve bölgesel dağılımlarının belirlenmesi, en titiz şekilde Rock-Eval analizi yaparak kaya örneklerinin hızlı taranmasıyla mümkündür.

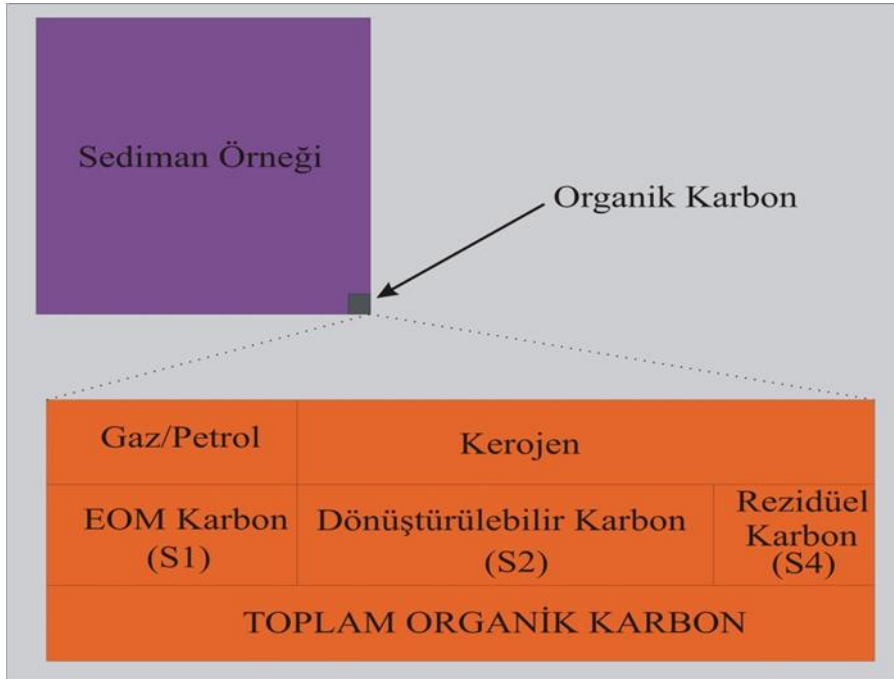
Analiz işlemi için yaklaşık 100 mg ağırlığa kadar öğütülmüş kayaç numuneleri ilk önce 3-4 dakika boyunca 300 °C'de inert bir helyum/azot atmosferi altında ısıtılır ve kayadaki serbest halde bulunan organik bileşikler (bitüm) damıtılır. Pirolizin ikinci aşamasında sıcaklık dakikada yaklaşık 25 °C artırılarak 600 °C'ye çıkar ve numuneler piroliz edilir. Bu aşamada termal olarak gelişen organik CO₂ miktarı ölçülür. İkinci aşama, daha yüksek karbon numaralı hidrokarbon bileşiklerinin (>C₄₀) uçucu hale geldiği ve çözünmeyen organik maddenin (kerojen) pirolitik ürünlere ayrıldığı yani parçalandığı bölümdür. Bu termal parçalamadan salınan hidrokarbonlar, S₂ zirvesi olarak alev iyonlaşma dedektörü (FID) ile ölçülmektedir. S₂'nin maksimuma ulaştığı sıcaklık, kerojenin doğasına ve termal olgunluğuna bağlıdır ve bu T_{max} olarak ölçülmektedir. Yani T_{max}, S₂ zirvesinin maksimuma ulaştığı sıcaklıktan hesaplanan standart bir parametredir. Kerojen çatlamasından üretilen CO₂, 300-390 °C aralığında tutulur. Sonrasında bir sonraki numunenin çalışması için arkadan soğuma yapılır. Fırının soğumasına zaman tanıyan her analiz yaklaşık 20 dakika sürer. HI, TOK'a (mg HK/g TOK) göre indirgenmiş piroliz ürünlerinin (S₂) ve OI, oksijen ile bağlı organik karbonun (S₃) bir sonucu olarak ortaya çıkar.



Şekil 11. Rock-Eval 6 Cihazı Çalışma Prensibi Şeması (Lafargue vd., 1998)

TOK/Piroliz (Rock-Eval) Analiz Yöntemiyle Ölçülen ve Hesaplanan Parametreler

TOK değerleri: Ekstrakte Edilebilen Organik Madde (EOM) içerisindeki karbon, Dönüştürülebilir Karbon ve Rezidüel (Kalıntı) Karbon fraksiyonu olarak üç bileşeni içerir (Şekil 12) (Merril vd., 1991).



Şekil 12. Bir sediman örneğindeki organik karbon bileşenlerinin gösterimi (Jarvie, 1991)

EOM Karbon, mevcutta üretilmiş olan petrol ve gaz içerisinde bulunan karbondan oluşmaktadır. Yani EOM, kayaç içinde üretilen ve dışarı atılmayan organik karbon oranını temsil etmektedir ve kerojenin termal kırılması ve direkt olarak biyolojik belirteçleri içeren ürünlerden elde edilmektedir. EOM Karbon genellikle TOK'un çok küçük bir fraksiyonudur. Tipik şeyl ve karbonat örneklerinde EOM Karbon fraksiyonu TOK'un %1'inden daha küçüktür. Fakat rezervuar kayaçlarda bu yüzde daha da fazla olabilmektedir (Merril vd., 1991).

Dönüştürülebilir Karbon kerojenin içerisinde bulunmaktadır ve bir örneğin petrol-gaz oluşturma potansiyelini temsil etmektedir (Merril vd., 1991).

Rezidüel karbon bileşeni de kerojenin bir parçası olup kimyasal yapı ve bileşiminden dolayı hiç petrol ya da gaz üretme potansiyeline sahip olmayan bir formdaki organik karbon kısmını temsil etmektedir (Merril vd., 1991). TOK (% ağırlık) değeri Eşitlik 1 yardımıyla hesaplanabilmektedir:

$$\text{TOK (\% ağırlık)} = \text{PC} + \text{RC ya da } \left[k \frac{(S_1 + S_2)}{10} \right] + \left[\frac{S_4}{10} \right] \quad (\text{Eşitlik 1})$$

Bu eşitlikte:

PC: Pirolize Edilebilen Karbon,

RC: Rezidüel (Kalıntı) Karbon,

k: 0.83 (atomik ağırlık cinsinden hidrokarbonlarda bulunan ortalama karbon içeriği değeridir. Fakat analiz edilen örnek inertinitçe zengin içeriğe sahipse bu k değeri 0.89'a kadar çıkartılabilir (Jarvie, 1991)),

S₁: Kayaç içerisindeki serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı,

S₂: Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarı,

S₃: Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan CO₂,

S₄: S₂ pikinin belirlenmesinden sonra arta kalan organik karbon miktarını belirtir.

Organik maddeden petrol oluşabilmesi için organik madde tipi büyük önem taşımaktadır. Organik madde tipinin belirlenmesi Rock-Eval yardımıyla örneklerin özel bir ısı programı altında, oksijensiz bir ortamda pirolizi ile mümkündür. Kerojen, herhangi bir organik çözücüde çözülmediğinden, ısısal olarak parçalanır. Isısal parçalanma olayına piroliz denir. Piroliz (Rock-Eval) analizi, organik maddece zengin kayaçların içermiş olduğu kerojenin tipini, ısısal olgunluğu ve söz konusu kayaçların hidrokarbon oluşturma potansiyelini belirlemek için oldukça yaygın kullanılmaktadır (Lafargue vd., 1998; Qiao vd., 2021). Organik jeokimyacılar, piroliz işlemini genellikle bir tortul kaya örneği

içerisindeki organik madde miktarını ve potansiyel kaynak kaya zenginliği ile olgunluğunu ölçmek için kullanılmaktadırlar. Bu analiz sürecinde S_1 , S_2 , S_3 ve S_4 pikleri ile T_{max} , PC (Piroliz Edilebilen Karbon) ve RC (Rezidüel Karbon) parametre değerleri ölçülmektedir ve bu değerler kullanılarak Hidrojen İndeksi (HI), Oksijen İndeksi (OI), Üretim İndeksi (PI), Potansiyel Verim (PY), Hidrokarbon Tip İndeksi (S_2/S_3), Bitüm İndeksi (S_1/TOK) parametre değerleri hesaplanmaktadır.

S_1 piki: Piroliz işlemi sırasında 300 °C sıcaklığa kadar elde edilir ve kayaç içerisindeki serbest halde bulunan hidrokarbon miktarını temsil eder. Bu pik değeri kullanılarak Potansiyel Verim (PY), Üretim İndeksi (PI) ve S_1/TOK parametreleri elde edilmektedir. Birim olarak mg HK/g kaya cinsinden ifade edilir. S_1 pikinin kayaç içerisinde bulunan bitümü temsil ettiği kabul edilir. S_1 değerinin >1 mg HK/g kaya olduğu durumlarda kayaçta petrolün göstergesi olabilir (Tablo 1). S_1 değeri genellikle derinlik arttıkça artış göstermektedir.

Tablo 1. Peters ve Cassa (1994)'e göre kaynak kaya hidrokarbon üretme potansiyeli tespiti

S_1 (mg HK/g kaya)	Kaynak Kaya Potansiyeli
0.00-0.50	Zayıf
0.50-1.00	Orta
1.00-2.00	İyi
2.00-4.00	Çok İyi
>4.00	Mükemmel

S_2 piki: Piroliz işlemi sırasında S_1 piki 300 °C'de ölçüldükten sonra örnekler 600 °C'ye ulaşmaya kadar ısı miktarı dakikada 25 °C arttırılarak ısıtılmaya devam eder ve 300-600 °C sıcaklık arasında kayaçta mevcut hidrokarbona dönüşmemiş olan kerojenin, ağır hidrokarbonların (C_{33} - C_{40} arası), resin ve asfaltenlerin ısısal parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbonlar S_2 pikini oluşturmaktadır. Bu pik değeri kullanılarak HI, PY, PI gibi kaynak kaya karakterizasyonunda kullanılan organik madde tipi, olgunluğu vb. nicelikleri belirlemeye yönelik parametreler elde edilmektedir. Birim olarak mg HK/g kaya cinsinden ifade edilir. S_2 piki şekil olarak organik madde türünün karakteristiğini yansıtmaktadır. S_2 pikinde Tip-I kerojen çok dar bir şekle sahipken, Tip-II kerojen, Tip-I kerojenden bir miktar daha geniş, Tip-III kerojen ile oksijen bakımından zengin kerojenlerde ise çok daha geniş şekle sahiptir. S_2 piki kaynak kayanın hidrokarbon oluşturma potansiyeli hakkında bilgi vermektedir. (Tablo 2).

Tablo 2. Farklı araştırmacılara göre kaynak kaya hidrokarbon üretme potansiyeli tespiti için kullanılan S₂ sınır değerleri

S ₂ (mg HK/g kaya)	Kaynak Kaya Potansiyeli Espitalié vd. (1977)	S ₂ (mg HK/g kaya)	Kaynak Kaya Potansiyeli Peters ve Cassa (1994)
0.00-2.00	Zayıf	0.00-2.50	Zayıf
2.00-4.00	Orta	2.50-5.00	Orta
>4.00	İyi	5.00-10.00	İyi
		10.00-20.00	Çok İyi
		>20.00	Mükemmel

S₃ piki: Piroliz işlemi sırasında 300 °C-390 °C sıcaklık aralığında kerojenin ısısal parçalanmasıyla ortaya çıkan organik CO₂ miktarını ifade etmektedir. Ayrıca kerojenin içermiş olduğu oksijenin bir göstergesidir ve bu değer kullanılarak organik madde tipi, olgunluğu gibi nicelikleri belirten Oksijen İndeksi (S₃x100/TOK), S₂/S₃ oranı parametreleri elde edilmektedir. Birimi mg CO₂/g kaya olarak tanımlanır. S₃ pik değerleri aşınma (bozunma) veya inorganik matriks ayrışmasından etkilenebilir (Espitalié vd., 1977). Karbonat kayaçlarda S₃ pik değerleri yükselebilir. Genel olarak S₃ değerinin >200 mg CO₂/g kaya olduğu kayaçlar bu oranın anormal derecede yüksekliğini göstermektedir ve bunun nedeni de 390 °C'den küçük sıcaklıklarda ayrışmaya uğrayan yüksek karbonat konsantrasyonlarından kaynaklanmaktadır.

S₄ piki: Bir örneğin rezidüel (kalıntı) karbon içeriği olarak bilinir. S₂ pikinin belirlenmesinden sonra arta kalan organik karbonun 600 °C sıcaklıkta hava/oksijen atmosferi etkisindeki oksidasyonu sonucunda ölçülen miktarıdır. Birimi mg karbon/g kayadır. S₄ pik değeri, örneğin/numunenin hidrojen eksikliği ve kimyasal molekül yapısından dolayı hidrokarbon üretmek için düşük ya da hiç potansiyele sahip olmayan kısmını temsil etmektedir. S₄ piki Eşitlik 2 kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$S_4 = 10 \times TOK - [0.83 \times (S_1 + S_2)] \text{ veya } S_4 = RC \times 10 \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Bu eşitlikte:

TOK: Toplam Organik Karbon,

S₁: Kayaç içerisindeki serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı,

S₂: Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarı,

RC: Rezidüel (Kalıntı) Karbon miktarını ifade etmektedir.

T_{max}: Kerojenin pirolize uğradığı S₂ değerinin maksimum pik noktasındaki sıcaklıktır. T_{max} değeri organik madde olgunluğunu (ısısal olgunluğu) değerlendirmek

için kullanılan bir parametredir. Bu nedenle kaynak kaya olgunlaşma seviyesini belirlemede kullanılmaktadır. T_{max} değerleri düşük TOK içeriğine sahip kayaçlarda, düşük olarak hesaplanmaktadır. T_{max} değerleri S_2 pikindeki ağır serbest hidrokarbonların varlığı durumunda düşük ($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$), tuz iyonizasyonu ve taşınmış organik madde varlığı durumunda ise çok yüksek ($>550\text{ }^{\circ}\text{C}$) anormal değerlere sahip olabilir. S_2 pik değeri $\leq 0.50\text{ mg HK/g}$ kaya olması durumunda tanımlanabilir bir pik özelliği göstermeyebilir ve bu nedenle ölçülen T_{max} değerleri güvenilir sonuçlar vermeyebilir. Ayrıca 2 mg HK/g kaya civarında S_2 değerine sahip organik madde bakımından fakir killi tortul kayaçlarda ölçülen T_{max} değerleri de hatalı olabileceğinden güvenilir sonuçlar vermeyebilir (Éspitalié vd. 1985; Jarvie ve Tobey, 1999). Farklı araştırmacılar tarafından T_{max} sınır değerlerine göre kaynak kaya olgunluk sınıflandırılması yapılmıştır (Tablo 3).

Tablo 3. Farklı araştırmacıların T_{max} sınır değerlerine göre kaynak kaya olgunluk sınıflandırması

T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) değeri	Olgunluk Düzeyi (Espitalié vd., 1977)	T_{max} ($^{\circ}\text{C}$) değeri	Olgunluk Düzeyi (Peters ve Cassa, 1994)
$<430-435$	Olgunlaşmamış	<435	Olgunlaşmamış
430-460	Petrol Penceresi	435-445	Erken Olgun
455-465	Gaz Penceresi	445-450	Orta (Zirve) Olgun
		450-470	Geç Olgun
		>470	Aşırı Olgun

Hidrojen İndeksi (HI): Kaynak kayadaki organik madde miktarıyla ilişkili olarak üretilebilen hidrokarbon miktarı oranını (gram TOK başına miligram hidrokarbon miktarı) temsil eder ve Eşitlik 3 yardımıyla hesaplanır (Mc Carthy vd., 2011; Dembicki, 2017). Genel olarak 200 ppm değerinden yüksek HI değerleri petrol türümüne uygun organik maddeyi işaret etmektedir. HI değeri, kerojen içerisinde bulunan hidrojen miktarı ile orantılıdır ve kayacın içindeki kerojenin hidrojen bakımından zenginliğinin bir göstergesidir. Bu nedenle kerojen tipleri bu indeks yardımıyla tanımlanabilir (Mc Carthy vd, 2011). Farklı araştırmacılar tarafından Hidrojen içeriği dikkate alınarak farklı kerojen tipleri sınıflandırılması yapılmıştır bunlardan biri Tablo 4’de verilmiştir.

$$HI = S_2 / \text{TOK} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 3})$$

Bu eşitlikte:

S_2 : Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarı,

TOK: Toplam Organik Karbon miktarını belirtmektedir.

Tablo 4. HI değerlerine göre organik madde türü, ürün eğilimi ve oluşan ürünün işaret ettiği sedimanter ortam (Jones, 1984)

HI Değeri (mg Hk/g Corg)	Organik Madde Türü/Ürün Eğilimi/Sedimanter Ortam
<50	Tip IV (Gaz eğilimine sahip)
50-200	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)
200-350	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)
350-700	Tip II (Petrol eğilimine sahip / Genellikle denizel)
>700	Tip I (Petrol eğilimine sahip / Genellikle gölsel)

Oksijen İndeksi (OI): Kaynak kayadaki organik madde miktarıyla ilişkili olarak üretilen karbondioksit (CO_2) miktarı oranını (gram TOK başına miligram karbondioksit miktarı) temsil eder ve aşağıda verilen Eşitlik 4 ifadesi ile tanımlanır (Mc Carthy vd., 2011; Dembicki, 2017). OI değeri, kerojen içerisinde bulunan oksijen miktarı ile orantılıdır ve kerojen tipinin belirlenmesinde kullanılır (Mc Carthy vd., 2011). HI ile birlikte kullanıldığı zaman kaynak kaya tipi ve termal olgunluk hakkında bilgi verir (Tissot ve Welte, 1984; Peters, 1986; Merrill, 1991).

$$\text{OI} = \text{S}_3 / \text{TOK} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 4})$$

Bu eşitlikte:

S_3 : Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan CO_2 miktarı,
TOK: Toplam Organik Karbon miktarını belirtir.

Potansiyel Verim (PY): Petrol potansiyeli, hidrokarbon potansiyeli, jenetik potansiyel ve potansiyel ürün gibi isimlerle de adlandırılmaktadır. Potansiyel verim, yeteri kadar olgun olan bir kaynak kayanın maksimum olarak üretebileceği hidrokarbon miktarını temsil eder ve Eşitlik 5 yardımıyla hesaplanır (Mc Carthy vd. 2011). Bu parametre, kaya içerisinde mevcut olan serbest hidrokarbon miktarı S_1 ve piroliz sırasında kerojenin ısısal parçalanması sonucu açığa çıkan hidrokarbon miktarı S_2 değerleri toplamı olması nedeni ile kayanın hidrokarbon potansiyeli hakkında bilgi vermektedir.

$$\text{PY} = \text{S}_1 + \text{S}_2 \quad (\text{Eşitlik 5})$$

Bu eşitlikte:

S_1 : Kayaç içerisindeki serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı,
 S_2 : Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarını belirtir.

Üretim İndeksi (PI): Transformasyon Oranı (Dönüşüm Oranı) olarak da bilinir. Üretim İndeksi, pirolizin bir ve ikinci aşamaları sırasında ortaya çıkan hidrokarbonlar arasındaki ilişkiden türetilir ve Eşitlik 6 yardımıyla hesaplanır. PI değeri, ince taneli kayalar için derinlikle birlikte dereceli olarak artış eğilimi gösterdiğinden organik madde evrimini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Üretim İndeksi, kaynak kaya olgunluğuyla birlikte artış eğilimindedir (Mc Carthy vd., 2011). Bu nedenle üretim indeksi parametresi kaynak kayalar için bir olgunluk göstergesi olarak kullanılabilir. Kaynak kaya için düşük PI değerleri (<0.08) olgunlaşmamış olduğuna, yüksek PI değerleri (>0.50) ise aşırı olgunlaşmış olduğuna işaret etmektedir (Espitalié vd., 1977).

$$PI = S_1 / (S_1 + S_2) \quad (\text{Eşitlik 6})$$

Bu eşitlikte:

S₁: Kayaç içerisindeki serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı,

S₂: Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarını belirtir.

Piroliz Edilen Karbon (PC): Bu parametre, TOK'un piroliz edilen kısmını ifade etmektedir. PC, kayaçta mevcut oluşmuş ve serbest halde bulunan hidrokarbonların miktarı ile hidrokarbon oluşturma potansiyeli bulunan kalıntı hidrokarbon miktarını temsil etmektedir (Espitalié vd., 1982). S₁ değeri aşırı olgun kayalarda, S₂ değeri ise olgunlaşmamış kayalarda yüksektir.

Rezidüel (Kalıntı) Karbon (RC): Kalıntı (artık) karbon, kerojenin içerisinde hidrokarbon oluşturma potansiyeline sahip olmayan karbon miktarını belirtmektedir ve S₄ piki değerine bağlı olarak Eşitlik 7 yardımıyla hesaplanmaktadır (Espitalié vd. 1977). Diğer bir ifade ile bitüm ve kerojenin buharlaşmayan kısmıdır ve kimyasal yapı ve bileşimi nedeniyle petrol ya da gaz üretme potansiyeli olmayan bir forma sahip organik karbon miktarını temsil etmektedir. TOK içerisinde bulunan kalıntı karbon yüzdesi Tip 1>Tip2>Tip3 kerojen sıralaması ile artış göstermektedir.

$$RC = S_4 / 10 \quad (\text{Eşitlik 7})$$

Bu eşitlikte:

S₄: S₂ pikinin belirlenmesinden sonra arta kalan organik karbon miktarını belirtir.

Hidrokarbon Tip İndeksi (HTI): Piroliz Rock-Eval Analizi sonucu elde edilen S_2 ve S_3 parametrelerinin oranından (Eşitlik 8) hesaplanmaktadır ve TOK verilerinin eksikliğinde hidrokarbon ve kerojen tipinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Clementz vd., 1979; Peters ve Cassa, 1994). Bu oran aynı zamanda H/C oranını yansıtmaktadır ve HI/OI ilişkisi ile benzerlik göstermektedir. Araştırmacılar termal olarak olgunlaşmamış kaynak kayaçlar için S_2/S_3 oranının >5 değerlerini de kapsayacak şekilde kerojen tiplerini ve ihraç edilen ürün karakterini dikkate alarak yaklaşık bir değer aralığı sınıflandırması yapmışlardır (Tablo 5).

$$HTI = S_2/S_3 \quad (\text{Eşitlik 8})$$

Bu eşitlikte:

S_2 : Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan hidrokarbon miktarı,

S_3 : Kerojenin ısısal parçalanması ile açığa çıkan CO_2 miktarını ifade eder.

Tablo 5. S_2/S_3 oranına göre Kerojen ve Hidrojen Tipleri Sınıflandırması

S_2/S_3	Kerojen Tipi/Hidrokarbon Yatkını (Clementz vd., 1979)	S_2/S_3	Kerojen Tipi ve Ürün Karakteri (Peters ve Cassa 1994)	
0.00-2.50	Tip III Kerojen (Gaz potansiyeli)	<1	Tip IV Kerojen	-
2.50-5.00	Tip III Kerojen (Gaz/Petrol potansiyeli)	1-5	Tip III Kerojen	Gaz
>5.00	Tip I veya Tip II (Petrol potansiyeli)	5-10	Tip II/III Kerojen	Gaz/Petrol Karışımı
		10-15	Tip II Kerojen	Petrol
		>15	Tip I Kerojen	Petrol

Bitüm İndeksi (BI): Kayaç içindeki mevcut serbest hidrokarbon miktarının TOK miktarına oranı (Eşitlik 9) şeklinde ifade edilmektedir. Bu oran kaynak kayaların veya rezervuar kayaların ısısal olgunluğunu tanımlamak için kullanılır (Jarvie ve Baker, 1984). Bitüm indeksi, literatürde göç indeksi ve petrol doygunluk indeksi gibi isimlerle de ifade edilmektedir. Bu oran kaynak kayadaki petrol boşaltımının bir göstergesi olarak kullanılabilir. Bitüm indeksi 0-0.1 değer aralığında kaynak kayadan dışarıya petrol atımı gerçekleşmez, 0.1-0.2 aralığında iken kaynak kaya dışarıya petrol atımına başlar. 0.2'den büyük değerler ise kaynak kayadan dışarıya çok fazla petrol atımı gerçekleştiğini gösterir (Hunt, 1996). $(S_1/TOK) \times 100$ oranı olgun kaynak kayalarda olgun olmayanlara göre daha yüksektir. Rezervuar kayaçlar genellikle 100 mg HK/g TOK dan fazla yüksek S_1/TOK oranlarına sahiptirler.

$$BI = S_1 / TOK$$

(Eşitlik 9)

Bu eşitlikte:

S_1 : Kayaç içerisindeki serbest halde bulunan hidrokarbon miktarı,

TOK: Toplam Organik Karbon miktarını ifade eder.

2.4.4.2. Özütleme (Ekstraksiyon) Analizi

Özütleme analizi organik maddenin bir çözelti ya da süspansiyon içerisinde ayrılması işlemidir. Analiz için öğütülen numuneler özel krozelere konularak bu krozelere ekstraksiyon soksileti içerisinde yerleştirilmektedir. Analiz, toz haline getirilmiş örneklerin ekstraksiyon sıvılarına daldırılması ve yükseltilmesi için cam balonların kullanılması ile gerçekleştirilmektedir. Ekstraksiyon düzeneğinin alt ucunda diklorometan (CH_2Cl_2) bulunan balon ve üst ucunda ise soğutucuya bağlı soksilet bulunmaktadır. Sistem balona ısı verilerek ısıtılır ve böylelikle diklorometanın buharlaşması sağlanmaktadır. Buharlaşan diklorometan içerisinde serbest hidrokarbonlar çözülür ve balona boşalması sağlanmaktadır. Ekstraksiyon analizi yaklaşık 40 saat sürmektedir. Süre tamamlandıktan sonra kroze soksileti içerisinde alınarak işlem devam etmektedir. Analiz sonucunda çözücü azot gazı yardımıyla uçurularak serbest hidrokarbonlar elde edilmektedir. Daha sonra özütleme ile bitümlü kayaçlardan elde edilen bitüm, Gaz Kromatografi (GC) ve Gaz Kromatografi ve Kütle Spektrometrisi (GC-MS) analizleri için hazır hale getirilir. Kayaç içerisinde bitümü elde etmek amacıyla özütleme analizi yapılmakta ve Rock-Eval analizinde tespit edilen S_1 değerinin örnek miktarını belirlemede, kılavuz olarak kullanılmaktadır. Bu analizde kullanılacak örnek miktarı, kayacın TOK oranına göre değişmektedir.

2.4.4.3. Kolon Kromatografi Analizi

Kolon kromatografi analizi ile özütleme analizi sonucunda elde edilen bitüm ve petrol numunelerinin hidrokarbon grupları elde edilmektedir. Kolonda dolgu malzemesi olarak silika jeli ve alümina kullanılmaktadır. Dolgu malzemeleri porselen krozelere konularak 240 °C'de 12 saat boyunca yakılmaktadır. Daha sonra petrol ya da bitüm örneği hekzan ile çözülür ve kolonun üst kısmına yerleştirilmektedir. Bu işlemlerden sonra kolonun musluğu açılarak kromatografiye başlanmaktadır. Analiz üç aşamalı olarak gerçekleştirilir. 1-Alümina-silika jel kolon ile doymuş hidrokarbonlar ve aromatikler ayrılmakta, 2-Bakır kolon ile aromatikler içindeki elementler kükürt uzaklaştırılmakta ve 3-Alümina kolon ile mono-aromatikler ve tri-aromatikler elde edilmektedir. Elde edilen

doğru ve aromatik hidrokarbonlar işlemlere tabii tutularak numuneler GC ve GC-MS analizleri için hazır hale getirilmektedir.

2.4.4.4. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Kireçtaşı örneklerinin GC analizleri TPAO Organik Jeokimya Laboratuvarları'nda Agilent 6850 cihazı kullanılarak yapılmıştır. Gaz kromatografi cihazı, enjeksiyon, kolon ve dedektör olmak üzere üç ana bölümden oluşmaktadır. Analiz amacına göre belirli konsantrasyonlarda hazırlanan örnekler bir enjektör yardımı ile enjeksiyon bölümüne yerleştirilir. Analiz işlemi inert olan helyum atmosfer ortamında gerçekleştirilmektedir. Helyum atmosferel kirlenmeyi ve okside olmayı engelleyerek daha doğru ve gerçek sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır. Enjeksiyon sonrası fırın içerisinde olan kolon bölümüne giden örnek 40 °C'de 8 dakika bekletildikten sonra dakikada 4 °C artırılarak hedef sıcaklık 270 °C'ye getirilip bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilmektedir. Isıtılma sırasında kolon içerisinde kaynama noktaları farklı olan moleküller farklı sıcaklıklarda buharlaşarak dedektörde ölçülmektedir. Ölçümler sonrasında düşey eksen bolluk ve yatay eksen zaman olan tablolarda değişik moleküllerin pik dağılımları görülmektedir. Pik dağılımı ve bolluklarına bakılarak organik maddenin olgunluğu ve tipi hakkında değerlendirmeler yapılabilmektedir.

Gaz kromatografi analizi ile bitüm ve petrol numuneleri içerisindeki hidrokarbon bileşiklerinin genel dağılımları tespit edilir ve bu dağılımlardan yararlanarak organik maddenin türü, kaynağı, çökelme ortam şartları, biyolojik bozunma ve olgunlaşması hakkında yorumlar yapılabilmektedir. GC analizinin avantajlarından biri, daha az örnek ile daha başarılı sonuçlar vermesidir. Dolayısıyla, bitüm ve petrol örnekleri için analiz sonucunda elde edilen piklerin dijital ortamda kaydedilebilmesi ve istatistiksel olarak karşılaştırılabilmesi mümkündür. Bu yönüyle birçok analizden daha ucuz olup C₁-C₄₀ arasında yüzlerce tepe noktasından oluşan parmak izi niteliğinde bilgiler sunmaktadır ve günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır (Peters ve Moldowan 1993).

Organik jeokimyasal incelemeler için gaz kromatografi analizi sonucu elde edilen veriler ve bu verilerden hesaplanan parametreler şunlardır;

n-Alkan dağılımları: Kısa zincir uzunluğuna sahip n-alkanlar ($SCA \leq nC_{20}$), esas olarak sucul alg ya da bakteri kökenli canlı kütlelerinden sentezlenmektedirler. n-C₁₅ ve n-C₁₇ piklerinde görülen maksimum değerler algal kökenli organik maddeye işaret ederken, n-C₁₈ ve n-C₂₀ piklerindeki belirgin değerler ise bakteri kökenli organik maddeye işaret etmektedir (Meyers ve Ishiwatari, 1995; Elias vd., 1997; Punyu vd., 2013; Resmi vd., 2016; Samad vd., 2020). Orta zincir uzunluğuna sahip n-alkanların (ICA: nC₂₁-

nC_{25}) maksimum pik değerleri su altı (submergent) ve yüzen makrofit bitki kökenine işaret etmektedir, ayrıca ICA'ların bolluğunun ağırlıklı olarak eğrelti otları, açık tohumlu bitkiler, damarlı bitkiler ve suda yaşayan makrofit bitki kökenli organik materyal katkısından oluştuğu ileri sürülmektedir (Barnes ve Barnes, 1978; Cranwell, 1984; Ogura vd., 1990; Viso vd., 1993; Ficken vd., 2000). Uzun zincir uzunluğuna sahip tek numaralı n-alkanların bileşimi ise ($LCA \geq nC_{27}$) genellikle karasal kökenli damarlı bitkilerden oluşmaktadır (Englinton ve Hamilton, 1967; Tissot ve Welte, 1984; Peters vd., 2005).

Düşük moleküler ağırlığa sahip n-alkanların ($\leq n-C_{21}$) toplamının bolluğu genellikle denizel madde girdisini (Blumer vd., 1971), yüksek moleküler ağırlığa sahip n-alkanların ($\geq n-C_{22}$) toplamının bolluğu ise genellikle karasal madde girdisini (Englinton ve Hamilton, 1967) yansıtmaktadır. Bu nedenle $n-C_{21}/n-C_{22+}$ oranı organik madde girdisinin karasal mı yoksa organik kökenli mi olduğunu belirlemek için kullanılmaktadır.

TAR İndeksi : TAR İndeksi, sucul organik madde girdisine karşı karasal organik madde girdisinin göreceli göstergesi olarak kullanılmaktadır. Fakat biyolojik bozunuma ve termal olgunlaşma gibi ikincil süreçlere karşı duyarlı olduğundan dikkatli kullanılmalıdır. TAR indeksi aşağıda verilen Eşitlik 10 ile hesaplanmaktadır (Bourbonniere ve Meyers, 1996).

$$TAR = (nC_{27} + nC_{29} + nC_{31}) / (nC_{15} + nC_{17} + nC_{19}) \quad (\text{Eşitlik 10})$$

Karbon Tercih İndeksi (CPI) ve Tek-Çift n-Alkan Baskınlık İndeksi (OEP): Tek karbon numaralı n-alkanlar ile çift karbon numaralı n-alkanların birbirlerine olan göreceli bolluğu petrolün termal olgunluğunun tahmininde kullanılmaktadır. Bu amaçla Karbon Tercih İndeksi (CPI) (Bray ve Evans, 1961) ve Tek-Çift Baskınlık İndeksi (OEP) (Scalan ve Smith, 1970) geliştirilmiş olup, günümüzde de literatürde birçok araştırmacı tarafından önerilen CPI ve OEP eşitlikleri bulunmaktadır. Bu çalışmada Eşitlik 11 ve 12 kullanılmıştır;

$$CPI = \frac{2(C_{23}+C_{25}+C_{27}+C_{29})}{[C_{22}+2(C_{24}+C_{26}+C_{28})+C_{30}]} \quad (\text{Peters ve Moldowan, 1993}) \quad (\text{Eşitlik 11})$$

$$OEP = \frac{(C_{21} + 6C_{23} + C_{25})}{(4C_{22}+4C_{24})} \quad (\text{Scalan ve Smith, 1970}) \quad (\text{Eşitlik 12})$$

CPI veya OEP'nin 1 veya 1'e yakın değerleri kesin bir delili olmasa da petrol veya kaynak kayanın termal olarak olgun olduğunu göstermektedir, 1'in altındaki CPI veya OEP değerleri genellikle nadirdir ve karbonatlar ile hipersalin (çok tuzlu) ortamlardaki düşük olgunluğa sahip petrol veya bitümü temsil eder (Tissot ve Welte, 1984; Peters ve Moldowan, 1993; Kara Gülbay, 2004; Peters vd., 2005). Ayrıca, önemli miktarda karasal bitki organik madde girdisine sahip olgunlaşmamış kaynak kayalarda tek karbon numaralı n-alkanlar özellikle de n-C₂₇, n-C₂₉ ve n-C₃₁ hakimdir. Yüksek CPI değerleri düşük olgunluğu ve karasal bitki girdisini gösterirken, CPI~1 değeri petrol ve kaynak kayalarda denizel girdi baskınlığı ve/veya termal olgunluğu gösterebilmektedir (Peters vd.,2005).

Pristan/Fitan (Pr/Ph) Oranı: Pristan ve Fitan genellikle fototrofik organizmalardaki klorofil ve mor kükürt bakterilerindeki bakteriyoklorofillerin yan zinciri olan fitilden türeyen ve gaz kromatografi analiz işleminde kolaylıkla ölçülebildiğinden petrol-kaynak kaya korelasyon çalışmalarında kullanılan iki yaygın izoprenoiddir (Brooks vd., 1969; Powell ve McKirdy, 1973, Peters ve Moldowan, 1993, Peters vd., 2005). Sedimanlardaki indirgeyici ve anoksik koşullar altında fitil yan zinciri ayrılarak fitolü ve fitolün de indirgenmesiyle fitanı oluşturur. Oksik koşullarda ise fitolün indirgenmesiyle pristan oluşur. Bundan dolayı Pristan (Pr)/Fitan (Ph) oranı çökelme ortamının redoks koşullarını yansıtmaktadır.

Didyk vd. (1978), pristan (Pr) ve fitanın (Ph) kökeni için bir diyajenetik evrim modeline dayalı olarak ham petrolerde kaynak kaya çökelme ortamının redoks koşullarını yorumlamışlar ve Pr/Ph oranının 1'den küçük olduğu (Pr/Ph<1) ve özellikle yüksek porfirin ve kükürt içeriğinin bulunduğu durumların anoksik ortamdaki kaynak kaya çökelimine, Pr/Ph oranının 1'den büyük olduğu (Pr/Ph>1) durumların ise oksik ortamdaki çökelime işaret ettiğini belirtmişlerdir. Ancak Pr/Ph oranının düşük termal olgunluğa sahip örnekler için paleo-ortamı belirlemede kullanılması önerilmemektedir (Volkman ve Maxwell, 1986). Dolayısıyla ısısal olgunluk olarak petrol-üretim penceresine ulaşmış kayaç ve petroler için yüksek Pr/Ph oranı (>3) oksijenli çökelme ortamı ve karasal kökenli organik maddeyi işaret ederken, düşük Pr/Ph oranı (<0,8) ise anoksik hipersalin (çok tuzlu) veya karbonat çökelme ortamları ve denizel organik maddeyi göstermektedir.

İzoprenoid/n-alkan oranları: Pristan (Pr)/n-C₁₇ ve Fitan (Ph)/n-C₁₈ oranları çökelme ortamı, olgunluk belirlenmesi ve petrol korelasyonlarında da kullanılan parametrelerdir. Lijmbach (1975), kıta içi turba bataklıklarında oluşan petrolerde Pr/n-C₁₇ oranının >1, açık su koşullarında çökelen kayaçlardaki petrolerde ise Pr/n-C₁₇ oranının <0.5 olduğunu ileri sürmüştür. Peters vd. (2005), Pr/n-C₁₇ oranının >6 olması

durumunda kaynak kayanın karasal ortamda çöktüğünü, <5 olduğu durumlarda ise denizel ortamda çöktüğünü, ayrıca Ph/n-C₁₈ oranının <0.3 olmasının kaynak kayanın şeyl, ≥0.3 olmasının ise kaynak kayanın karbonat olduğuna işaret ettiğini dile getirmişlerdir.

Pr/n-C₁₇ ve/veya Ph/n-C₁₈ oranları termal olgunlukla azalır, bundan dolayı kayaçların ısısal olgunluğunu yorumlarken bu parametreler kullanılmaktadır. Ancak biyolojik bozunma gibi ikincil süreçlerde Pr/n-C₁₇ ve/veya Ph/n-C₁₈ oranlarını etkileyerek artmasına neden olur (Alexander vd., 1981). Çünkü aerobik bakteriler genellikle izoprenoidlerden önce n-alkanlarla etkileşimde bulunmakta ve n-alkanları çok daha kolay yok etmektedirler. Bundan dolayı, Pr/n-C₁₇ ve/veya Ph/n-C₁₈ oranları, biyolojik olarak bozulmaya uğramamış petrol ve bitüm örneklerinde olgunluk düzeyinin bir belirleyicisi olarak kullanılabilir.

Doğal n-Alkan Oranı (NAR): NAR oranı (Eşitlik 13) sedimanlardaki karasal bitki katkısını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Bu oran, doğal ham petrol ve petrol hidrokarbonları için sıfır ya da sıfıra yakın değerler alırken, 1'e yakın değerleri ise daha yüksek bitki veya posidonia gibi denizel bitki kökenli malzemeye işaret etmektedir (Mille vd., 2007).

$$NAR = [(\sum n-C_{19-32}) - (2 \sum \text{çift } n-C_{20-32})] / (\sum n-C_{19-32}) \quad (\text{Eşitlik 13})$$

n- Alkanlar Ortalama Zincir Uzunluğu (ACL): ACL parametresi, daha yüksek (damarlı) bitkisel kökenli tek karbon numaralı n-alkanların miktarına bağlı olarak paleo-iklim şartlarını yorumlamak için kullanılmaktadır (Poynter ve Eglinton, 1990). Yüksek ACL oranları karasal kökenli damarlı bitki girdisinin baskın ve kuru soğuk iklim şartlarının hakim olduğuna işaret etmektedir, ACL, aşağıdaki Eşitlik 14 yardımıyla hesaplanmaktadır (Ahmed vd., 2017).

$$ACL = (25 \times n-C_{25} + 27 \times n-C_{27} + 29 \times n-C_{29} + 31 \times n-C_{31} + 33 \times n-C_{33}) / (n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} + n-C_{33}) \quad (\text{Eşitlik 14})$$

2.4.4.5. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Kireçtaşı örneklerinin GC-MS analizleri TPAO Organik Jeokimya Laboratuvarları'nda Agilent 7890A/5975C cihazı kullanılarak yapılmıştır. GC-MS cihazı gaz kromatografi ile kütle spektrometre cihazlarının bir arayüz ile bağlanması şeklinde dizayn edilmiştir. GC, 0.25µm kalınlığındaki bir film ile kaplanmış, iç çapı 0.25mm olan bir 60m HP-1MS erimiş silika kolon ile donatılmıştır. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum

kullanılmıştır. Analiz işlemi için numunenin bulunduğu fırın sıcaklığı öncelikle 50 °C’de 10 dakika bekletilerek dakikada 10 °C arttırılmakta ve 200 °C’ye çıkarılmaktadır. 200 °C’de 15 dakika bekletildikten sonra dakikada 5 °C arttırılarak 250 °C’ye ulaşılmakta ve 24 dakika bu sıcaklıkta bekletilmektedir. Sonra sıcaklık dakikada 2 °C arttırılarak 280 °C’ye çıkarılmakta ve bu sıcaklıkta da 24 dakika beklemektedir. En son sıcaklık dakikada 1 °C arttırılarak 290 °C’ye yükseltilerek bu sıcaklıkta 37 dakika sabit tutulmaktadır. Özet olarak, numune, kolon içerisinde bileşenlerine ayrılmakta ve ayrılan bileşenler kolon içinde helyum gazı ile taşınarak kütle spektrometrenin iyon oluşturma bölümüne gelmektedir. Bir filaman üzerine uygulanan akım sonucu oluşan elektron demeti ile bombardıman olurlar ve elektronlar kolondan gelen moleküllere çarparak iyonları oluştururlar. Oluşan iyonlar daha önceden bilgisayara verilen bir komutla seçilebilmektedir. İyon kaynağında iyonlaşma olduktan sonra iyonlar analizör bölümüne girmektedirler. Analizör iyonların kütlelerine göre ayrıldığı bölümdür. Kütlelerine göre ayrılan iyonlar “electron multiplier” tarafından sayılarak, bilgiler bilgisayara sinyaller halinde ulaşır ve toplam iyon kromatogramlar ortaya çıkar (Ağırman Aktürk, 2023).

Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS), bir test numunesi içindeki farklı bileşenleri tanımlamak için gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinin özelliklerini birleştiren analitik bir metottur. İki analitik metotun birleştirilmesiyle elde edilen bu analiz yöntemi, çok az miktardaki sedimanter organik maddenin organik jeokimyasal bileşenlerinin kusursuz şekilde ortaya çıkarılarak değerlendirilebilmesi için kullanılmaktadır (Noble, 1991). Bu analiz yöntemi ile biyomarkerların (Jeokimyasal fosil) dağılımlarının ortaya çıkarılması, karmaşık moleküllerin ölçülmesi ve moleküllerin jeokimyasal olarak ayrılması sağlanmaktadır. Biyomarkerlar göç, biyolojik bozunma ve ısısal olgunlaşma, gibi olaylara karşı dirençli olup organizma içindeki orijinal kimyasal yapı iskeletini hidrokarbon içinde de korumaktadırlar. Dolayısıyla, bu analizle depolanma ortamı, kaynak ve paleo-ortam belirteci olarak kullanmanın (Hunt, 1995) yanısıra, organik maddenin tipi, biyolojik bozunma, termal olgunluk ve organik maddenin kökeni hakkında bilgi edinilebilmektedir.

Biyobelirteç içerikleri;

1-GC-MS analizi ile elde edilen m/z 191 iyon fragmentogram bileşenleri (terpanlar) ve bunlardan hesaplanan biyomarker parametreleri

m/z 191 iyon fragmentogramlarından pentasiklik terpanlar (hopanlar), tetrasiklik terpanlar (C₂₄ Tet) ve trisiklik terpanların (C₁₉–C₃₀ TT) dağılımları elde edilmektedir. Uzun yıllardan beridir, ham petrolü ve kaynak kayaları tanımlamak için hopanlar ve trisiklik terpanlar hâkim terpanlar olarak kullanılmaktadır. Trisiklik terpanlar C₁₉ ve C₃₀

arasında dağılım göstermektedir. Fakat yüksek C numarasına sahip (C_{30} 'a yakın) bileşenler genellikle m/z 191 iyon fragmentogramlarında hopanlar tarafından maskelenmektedir.

Trisiklik terpanlar petrol ve kaynak kaya özütlerinde yaygın bir şekilde bulunan önemli biyomarker bileşenleridir. Trisiklik Terpanlar (TT) ve Tetrasiklik Terpanlar (TeT) organik madde girdisi, litoloji, olgunluk ve korelasyon çalışmaları için önemli bilgiler sağlayabilmektedir (Tao vd., 2015). Farrimond vd. (1999), petrol kaynak kayalarında geç petrol penceresine erişinceye kadar trisiklik terpanların oranlarında hopanlara göre bir artış gözlemlendiğini ve bunun da hopanların trisiklik terpanlara göre daha önce termal bozunmaya uğradığının bir göstergesi olduğunu belirtmiştir. C_{24} Tetrasiklik terpanların (TeT) kökeni bilinmemektedir. Ancak onların hopanların termal ya da mikrobiyal bozunmaları sonucu oluştuğu düşünülmektedir (Peters vd., 2005; Gao vd., 2018).

Hopanlar ise C_{27} ile C_{35} arasında dağılım gösteren bileşen grubudur. m/z 191 iyon kromatogramlarında hopanlar genellikle $17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ -hopan, $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ -hopan ve $17\beta(H)$, $21\alpha(H)$ -hopan olmak üzere üç izomerden oluşmaktadır. α ve β stereoizomerler, atomları aynı sırayla birbirine bağlanan ancak atomların dizilim yönelimi birbirinden farklı olan izomerlerdir. $\beta\alpha$ serisi hopanlar moretanlar olarak adlandırılmaktadır. $17\alpha\beta$ konfigürasyonuna sahip hopanlar, diğer izomerik seriler ile karşılaştırıldığında daha yüksek termodinamik duraylılıkları nedeniyle petrolün karakteristiğini yansıtmaktadır. $\beta\beta$ ve $\alpha\alpha$ serisi izomerler petrolde genellikle bulunmamaktadır. Ancak Nytoft ve Bojesen-Koefoed (2001) yapmış olduğu çalışmasında birkaç sediman ve petrol numunesinde $17\alpha(H)$, $21\alpha(H)$ -hopanların ortalama miktarda bulunduğunu tespit etmiştir. Bunun yanı sıra yapılan mekanik hesaplamalar $\alpha\alpha$ hopanların, $\beta\beta$ hopanlardan daha duraylı $\alpha\beta$ ve $\beta\alpha$ hopanlardan ise daha az duraylı olduğunu göstermiştir C_{31} - C_{35} Homohopanlar 22S ve 22R konfigürasyonlu iki homolog yapıya sahiptir ve belirgin ikili pik yapısıyla bunlar GC-MS'de iyi bir şekilde ayırt edilebilmektedir (Waples and Machihara, 1991; Peters and Moldowan, 1993; Wang vd., 2006).

Bu dağılımlar ile bunlardan elde edilen parametrelerden yola çıkarak organik maddenin kökeni, olgunlaşma derecesi, çökelme ortamı ve biyodegradasyonu hakkında bilgi elde edilmektedir (Peters vd., 2005; Philp vd., 2021). m/z 191 iyon fragmentogramlarından elde edilen bileşenler Tablo 6'da verilmiştir.

Tablo 6. m/z 191 iyon fragmentogramı tanımlamaları

Pik	Bileşen	Pik	Bileşen
1	C ₁₉ Trisiklik Terpan	18	C ₂₉ 17 α (H)-21 β (H)-30-Norhopan
2	C ₂₀ Trisiklik Terpan	19	C ₂₉ Ts (18 α (H)-30-Norneohopan
3	C ₂₁ Trisiklik Terpan	20	C ₃₀ (17 α (H)-Diahopan)
4	C ₂₂ Trisiklik Terpan	21	C ₂₉ 17 β (H),21 α (H)-30-Normoretan
5	C ₂₃ Trisiklik Terpan	22	Oleanan
6	C ₂₄ Trisiklik Terpan	23	C ₃₀ 17 α (H),21 β (H)-Hopan
7R	C ₂₅ (22R) Trisiklik Terpan	24	C ₃₀ 17 β (H),21 α (H)-Moretan
7S	C ₂₅ (22S) Trisiklik Terpan	25	C ₃₁ 17 α (H),21 β (H)-30-Homohopan(22S)
8	C ₂₄ Tetrasiklik Hopan (Secohopan)	26	C ₃₁ 17 α (H),21 β (H)-30-Homohopan(22R)
9	C ₂₆ (22R) Trisiklik Terpan	27	Gamaseran
10	C ₂₆ (22S) Trisiklik Terpan	28	Homomoretan
11R	C ₂₈ (22R) Trisiklik Terpan	29	C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)-30,31- Bishomohopan(22S)
11S	C ₂₈ (22S) Trisiklik Terpan	30	C ₃₂ 17 α (H),21 β (H)-30,31- Bishomohopan(22R)
12R	C ₂₉ (22R) Trisiklik Terpan	31	C ₃₃ 17 α (H),21 β (H)-30,31,32- Trishomohopan(22S)
12S	C ₂₉ (22S) Trisiklik Terpan	32	C ₃₃ 17 α (H),21 β (H)-30,31,32- Trishomohopan(22R)
13	C ₂₇ 18 α (H)-22,29,30- Trisnorneohopan(Ts)	33	C ₃₄ 17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33- Tetrakishomohopan(22S)
14	C ₂₇ 17 α (H)-22,29,30- Trisnorhopan(Tm)	34	C ₃₄ 17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33- Tetrakishomohopan(22R)
15	17 α (H)-29,30-Bisnorhopan	35	C ₃₅ 17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34- Pentakishomohopan(22S)
16	C ₃₀ Trisiklik Terpan	36	C ₃₅ 17 α (H),21 β (H)-30,31,32,33,34- Pentakishomohopan(22S)
17	17 α (H)-28,30-Bisnorhopan		

Bu bileşenlerden elde edilen parametreler ise aşağıdaki eşitliklerde (Eşitlik 15-28) verilmiştir.

$$C_{19}/C_{23} \text{ TT} = \frac{1. \text{ pik yükseklik değeri}}{5. \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 15})$$

$$C_{24}/C_{23} \text{ TT} = \frac{6. \text{ pik yükseklik değeri}}{5. \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 16})$$

$$C_{26}/C_{25} \text{ TT} = \frac{(9.+10.) \text{ pik yükseklik değeri}}{7. \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 17})$$

$$C_{24} \text{ Tet} / (C_{24} \text{ Tet} + C_{23} \text{ TT}) = \frac{8. \text{ pik yükseklik değeri}}{(8.+5.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 18})$$

$$\text{Ts} / (\text{Ts} + \text{Tm}) = \frac{13. \text{ pik yükseklik değeri}}{(13.+14.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 19})$$

$$C_{29} \text{ NH} / (C_{29} \text{ NH} + C_{29} \text{ NM}) = \frac{18. \text{ pik yükseklik değeri}}{(18.+21.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 20})$$

$$C_{30} \text{ H} / (C_{30} \text{ H} + C_{30} \text{ M}) = \frac{23. \text{ pik yükseklik değeri}}{(23.+24.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 21})$$

$$C_{29} \text{ NH} / C_{30} \text{ H} = \frac{18. \text{ pik yükseklik değeri}}{23. \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 22})$$

$$C_{31} \text{ H}_{22} \text{ R} / C_{30} \text{ H} = \frac{26. \text{ pik yükseklik değeri}}{23. \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 23})$$

$$C_{31} \text{ H}_{22} \text{ S} / 22(\text{S} + \text{R}) = \frac{25. \text{ pik yükseklik değeri}}{(25.+26.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 24})$$

$$C_{32} \text{ H}_{22} \text{ S} / 22(\text{S} + \text{R}) = \frac{29. \text{ pik yükseklik değeri}}{(29.+30.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 25})$$

$$\text{Gamaseran} / C_{30} \text{ Hopan} = \frac{27. \text{ pik yükseklik değeri}}{23. \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 26})$$

$$C_{35} / C_{34} \text{ HH} = \frac{(35.+36.) \text{ pik yükseklik değeri}}{(34.+33.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 27})$$

$$HHI = \frac{C_{35}}{\sum C_{31-35}} \text{ 22S ve 22R homohopanol; (35. + 36. pik) / } \\ (25. + 26. + 29. + 30. + 31. + 32. + 33. + 34. + 35. + 36. \text{ Pik}) \\ \text{yükseklik değeri} \quad (\text{Eşitlik 28})$$

Bu eşitliklerde;

Pik yükseklik değeri: m/z 191 iyon fragmentomundaki pik numarasına karşılık gelen bileşeni ve onun yükseklik değerini ifade etmektedir.

Bazı trisiklik terpanların oranları kaynak kaya litolojisi ve çökelme ortamını yansıtmaktadır (Peters vd., 2005). C₁₉, C₂₀ ve C₂₁ trisiklik terpanlar genellikle karasal kökenli petrolde daha bol miktarda bulunmaktadır. C₂₃ Trisiklik Terpanlar denizel ve/veya gölsel kökenli kaynak kayalarda baskın homologdur ve bu bileşenin baskınlığı karbonat kayaç kökenine işaret etmektedir (Aquino Neto vd., 1983; Palacas vd., 1984; Hunt, 1995; Peters vd., 2005; Bilici, 2022). Bu nedenle C₁₉/C₂₃ TT, C₂₀/C₂₃ TT ve C₂₁/C₂₃ TT değerlerinin yüksekliği karasal organik madde girdisinin bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. C₂₄ Tetrasiklik terpanların kökeni hala bilinmemektedir. Ancak onların hopanolların termal ya da mikrobiyal bozunmasından oluştuğu düşünülmektedir (Peters vd., 2005; Gao vd., 2018). Petrol veya kaynak kaya içerisindeki C₂₄ Tetrasiklik terpanların bolluğu evaporit veya karbonat kayaya işaret etmektedir. C₂₆/C₂₅ Trisiklik Terpan oranı gölsel kaynaklı petrolde denizlerden ayırmak için kullanılmaktadır (Peters vd., 2005).

Ts (C₂₇ 18α(H)- 22, 29, 30- trisnorhopanol) ve Tm (C₂₇ 17α(H)- 22, 29, 30- trisnorhopanol) termal olgunluğun değerlendirilmesi için kullanılan önemli biyomarker bileşenleridir. Ts termal olgunluğa karşı Tm'den daha duraylıdır. Kolaczowska vd. (1990), bu yargınının Ts ve Tm içeren çeşitli oluşumlar üzerinde yapılan moleküler mekanik hesaplamalar ile desteklendiğini belirtmektedir. Dolayısıyla Ts/(Ts + Tm) oranı olgunluğun bir göstergesi olarak literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır ve artan olgunlukla birlikte artış göstermektedir. Ts/(Ts+Tm) oranı hem kaynağa hem de olgunluğa bağlı olarak değişim göstermektedir (Seifert ve Moldowan, 1978; Moldowan vd., 1986; Hunt, 1996; Peters vd., 2005; El-Sabagh vd., 2018) .

C₂₉ hopanol (C₂₉ 17α 21β(H) (H)-30-norhopanol), C₃₀ hopanol (C₃₀ 17α 21β(H)) göre artan konsantrasyonları organik maddece zengin evaporitik-anoksik karbonat kayaçlardan türeyen ham petrol ve bitüm örneklerinde gözlenmektedir (Peters vd., 2005; El-Sabagh vd., 2018). Yüksek C₂₉/C₃₀ hopanol oranı evaporit ve karbonat kaynak kayaya, düşük C₂₉/C₃₀ hopanol oranı ise şeyilli ve kırıntılı kaynak kayaya işaret etmektedir (Zumberge, 1984; Connan vd., 1986; Ten Haven vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993; Safaei-Farouji vd., 2021). C₂₉ ve C₃₀ [αβ hopanol (αβ hopanol + βα moretan)] oranları da

diğer bir olgunluk parametresidir. Bu bileşenler biraz daha yüksek termal olgunluk değerlerinde dengeye ($\sim 0.90-0.95$) ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1980; George vd., 2001; Peters vd., 2005; Asif vd., 2011). Gamaseran/ C_{30} hopan oranının yüksekliği evaporit ve karbonat çökelimi ile ilişkili yüksek tuzluluğa sahip denizel çökelme ortamlarına işaret etmektedir (Peters ve Moldowan; 1991).

C_{31} homohopan ($22S/(22S+22R)$) oranları ve C_{32} homohopan ($22S/(22S+22R)$) oranları da yaygın bir şekilde biyomarker olgunluk parametresi olarak kullanılmaktadır. Bu oranlar kaynak kayanın olgunluk sürecinde 0.6 değerine kadar artış göstermektedir. 0.50 ile 0.54 arası değerler nadiren petrol penceresine ulaşıldığını göstermekle birlikte 0.57'den 0.62'ye kadar olan oranlar petrol penceresine ulaşıldığına işaret etmektedir (Ensminger, 1977; Seifert ve Moldowan, 1986; Hakimi vd., 2010).

Homohopan bileşenleri ($C_{31}-C_{35}$), prokaryotik mikroorganizmaların lipid zarlarında yaygın olarak bulunan bakteriohopanotetrollerden türemektedirler (Ourisson vd., 1979; Ourisson vd., 1984; Rohmer, 1987). Denizel kökenli petrollerdeki $C_{31}-C_{35}$ 17α 22S ve 22R homohopanların nispi dağılımları kaynak sedimanların çökelimi ve sonrasındaki redoks potansiyelinin (Eh) bir göstergesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek C_{35} homohopan değerleri kaynak kaya çökelimi sırasında yüksek indirgeyici (anoksik) denizel ortamın, düşük C_{35} ve yüksek C_{31} , C_{32} homohopan dağılımları ise oksik-suboksik ortam koşullarının bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Yüksek C_{35} Homohopan değerleri genellikle denizel karbonat ya da evaporitlerle ilişkilendirilirken C_{35} homohopanlardan C_{31} homohopan dağılımına doğru gözlenen düzenli azalış kırıntılı fasiyese geçişi işaret etmektedir (Boon vd., 1983; Connan vd., 1986; Jiamo vd., 1986; ten Haven vd., 1988; Mello vd., 1988; Clark ve Philp, 1989; Waples ve Machihara, 1991; Hunt, 1995; Peters vd., 2005). Bu nedenle C_{31} 'den C_{35} 'e kadar uzayan homohopanların nispi dağılımları ve bunların oranları kaynak kayanın çökelimi sırasındaki redoks koşullarını tahmin etmek için kullanılmaktadır. Homohopan İndeksi (HHI), C_{35} homohopanların $C_{31}-C_{34}$ homohopanların toplamına oranıdır (Eşitlik 28). Homohopan İndeksinin yüksek değerleri anoksik ortamlara, düşük değerleri ise oksik-suboksik ortam koşullarına işaret etmektedir. Benzer şekilde yüksek C_{35}/C_{34} homohopan oranı (>1) kaynak kaya için anoksik, düşük C_{35}/C_{34} homohopan oranı (<1) ise oksik-suboksik ortam koşullarına işaret etmektedir (Curiale vd., 1985; Köster vd., 1997; Peters vd., 2005).

2- GC-MS Analizi ile elde edilen m/z 217 iyon fragmentogram bileşenleri (Steranlar) ve bunlardan hesaplanan biyomarker parametreleri

m/z 217 iyon fragmentogramından düzenli ve düzensiz steranların dağılımı elde edilmektedir. C_{27} , C_{28} ve C_{29} steran bollukları kaynak parametresi olarak kullanılmakta

ve çökelme ortamlarının yorumlanmasında etkin rol oynamaktadır. Summons vd. (2008) çökelme ortamında steran ve diasteranların varlığının eukaryote (ökaryot) girdisine işaret ettiğini dile getirmişlerdir. C₂₇ steranlar genellikle denizel ortamlarda alglerle birlikte bulunurken (Volkman, 2003; Kara-Gülbay vd., 2012; Saydam Eker, 2022), C₂₉ steranlar ise kıtasal yüksek bitkilerin belirgin karakteristiğini yansıtmaktadırlar (Huang ve Meinschein, 1979; Moldowan vd., 1986; Volkman, 2003). m/z 217 iyon fragmentogramlarından elde edilen bileşenler Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 7. m/z 217 iyon fragmentogramı tanımlamaları

Pik	Bileşen
1	C ₂₇ 13β(H),17α(H)-Diasteran(20S)
2	C ₂₇ 13β(H),17α(H)-Diasteran(20R)
3	C ₂₇ 13α(H),17β(H)-Diasteran(20S)
4	C ₂₇ 13α(H),17β(H)-Diasteran(20R)
5	C ₂₈ 13β(H),17α(H)-Diasteran(20S)
6	C ₂₈ 13β(H),17α(H)-Diasteran(20R)
7	C ₂₈ 13α(H),17β(H)-Diasteran(20S)
8	C ₂₇ 5α(H),14α(H), 17α(H)-Steran(20S)+ C ₂₈ 13α(H),17β(H)-Diasteran(20S)
9	C ₂₇ 5α(H),14β(H), 17β(H)-Steran(20R)+ C ₂₉ 13β(H),17α(H)-Diasteran(20S)
10	C ₂₇ 5α(H),14β(H), 17β(H)-Steran(20S)+ C ₂₈ 13α(H),17β(H)-Diasteran(20R)
11	C ₂₇ 5α(H),14α(H), 17α(H)-Steran(20R)
12	C ₂₉ 13β(H),17α(H)-Diasteran(20R)
13	C ₂₉ 13α(H),17β(H)-Diasteran(20S)
14	C ₂₈ 5α(H),14α(H), 17α(H)-Steran(20S)
15	C ₂₈ 5α(H),14β(H), 17β(H)-Steran(20R)+C ₂₉ 13α (H),17 β (H)-Diasteran(20R)
16	C ₂₈ 5α(H),14β(H), 17β(H)-Steran(20S)
17	C ₂₈ 5α(H),14α(H), 17α(H)-Steran(20R)
18	C ₂₉ 5α(H),14α(H), 17α(H)-Steran(20S)
19	C ₂₉ 5α(H),14β(H), 17β(H)-Steran(20R)
20	C ₂₉ 5α(H),14β(H), 17β(H)-Steran(20S)
21	C ₂₉ 5α(H),14α(H), 17α(H)-Steran(20R)
22	C ₃₀ 5α(H),14α(H), 17α(H)-Steran(20S)
23	C ₃₀ 5α(H),14β(H), 17β(H)-Steran(20R)
24	C ₃₀ 5α(H),14β(H), 17β(H)-Steran(20S)
25	C ₃₀ 5α(H),14α(H), 17α(H)-Steran(20R)

Bu bileşenlerden elde edilen parametreler ise aşağıdaki eşitliklerde (Eşitlik 29-35) listelenmiştir.

$$\text{Steran/Hopan} = \frac{C_{27}-C_{29} \text{ regular steranlar (m/z 217)}}{C_{29}-C_{35} \text{ } 17\alpha\text{-hopanlar (m/z 191)}} \quad (\text{Eşitlik 29})$$

$$C_{27}\text{Dia}/(\text{Dia}+\text{Reg}) \text{ steran} = \frac{(1.+2.+3.+4.) \text{ pik yükseklik değeri}}{(1.+2.+3.+4.+11.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 30})$$

$$C_{29}\alpha\alpha\alpha\text{S}/(\text{S}+\text{R}) \text{ steran} = \frac{18. \text{ pik yükseklik değeri}}{(18.+21.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 31})$$

$$C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha) \text{ steran} = \frac{(19.+20.) \text{ pik yükseklik değeri}}{(18.+19.+20.+21.) \text{ pik yükseklik değeri}} \quad (\text{Eşitlik 32})$$

$$C_{27} \text{ steran (\%)} = \frac{11. \text{ pik yükseklik değeri}}{(11.+17.+21.) \text{ pik yükseklik değeri}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 33})$$

$$C_{28} \text{ steran (\%)} = \frac{17. \text{ pik yükseklik değeri}}{(11.+17.+21.) \text{ pik yükseklik değeri}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 34})$$

$$C_{29} \text{ steran (\%)} = \frac{21. \text{ pik yükseklik değeri}}{(11.+17.+21.) \text{ pik yükseklik değeri}} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 35})$$

Bu eşitliklerde;

Pik Yükseklik Değeri: m/z 217 iyon fragmentomundaki pik numarasına karşılık gelen bileşeni ve onun yükseklik değerini ifade eder.

$C_{29} \alpha\alpha\alpha 20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran parametreleri olgunluk göstergesi olarak organik jeokimyasal çalışmalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. $C_{29} 5\alpha,14\alpha,17\alpha(\text{H})$ - steranlarda artan termal olgunlukla birlikte $20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ izomer oranları 0'dan 0.50'ye kadar yükselmektedir ve 0.52-0.55 arasında petrol penceresi denge değerlerine ulaşmaktadır. $C_{29} 20\text{S}$ ve 20R düzenli steranlarda ise artan termal olgunlukla birlikte $\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ izomer oranları sıfıra yakın değerlerden yaklaşık 0.70'e kadar yükselmekte ve petrol penceresi denge değerlerine ulaşmaktadır. $C_{29} \alpha\alpha\alpha 20\text{S}/(20\text{S}+20\text{R})$ ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran diyagramları kaynak kaya ya da petrol termal olgunluk tanımlamalarında oldukça yararlıdır. Bununla birlikte $C_{27}\text{Dia}/(\text{Dia}+\text{Reg})$ steran oranı da termal olgunluk tanımlamalarında kullanılmaktadır (Seifert ve Moldovan, 1986; Peters vd., 2005).

3- GC-MS Analizi ile elde edilen m/z 253 (Monoaromatik steroidler) ve m/z 231 (Triaromatik steroidler) iyon fragmentogram bileşenleri ve bunlardan hesaplanan biyomarker parametreleri

m/z 253 iyon fragmentogramları C₂₁-C₂₃ MA steroidlere ilave olarak C₂₇-C₂₈-C₂₉ 5 α (H) ve 5 β (H) monoaromatik steroidlerin 20S ve 20R serileri ile yeniden düzenlenmiş ring C 20S ve 20 R monoaromatik steroidlerin (D Δ A-MA) özelliklerini yansıtmaktadır (Peters ve Moldowan, 1993; Wang vd., 2006). m/z 253 iyon fragmentogramlarından elde edilen pik bileşen tanımlamaları Tablo 8’de verilmiştir. Yeniden düzenlenmiş monoaromatik steroidlerin (D Δ A-MA) yapısının 10-desmetil 5 α - ve 5 β - metil (20S ve 20R) MA-diasteran izomerleri olduğu belirlenmiştir (Riolo ve Albrecht, 1985; Moldowan Ve Fago, 1986; Wang vd., 2006).

C₂₇-C₂₈-C₂₉ C ring monoaromatik steroidler (m/z 253 iyon fragmentogramından ölçülür) özellikle korelasyon aracıdır ve ökaryodik türlerin girdisini göstermektedir. Tipik olarak karasal organik maddeler ve denizel olmayan algler daha çok C₂₉ monoaromatik steroid içermektedirler (Moldowan vd., 1985; Volkman, 1986). Karasal organik maddelerde C₂₇ ve C₂₈ yoktur veya çok azdır.

m/z 231 iyon fragmentogramlarından C₂₀-C₂₂ TA steroidler ile C₂₆ (TA Kolestol), C₂₇ (TA Ergostan) ve C₂₈ (TA Stigmastan) triaromatik steroid serileri elde edilmektedir. m/z 231 iyon fragmentogramlarından elde edilen pik bileşen tanımlamaları Tablo 8’de verilmiştir. Tablo 8’de görüldüğü üzere TA steroid bileşenleri GC-MS analizleri sırasında C₂₆ 20R ile C₂₇ 20S izomerleri hariç (C₂₆ 20R+C₂₇ 20S) iyi bir şekilde birbirlerinden ayrılmaktadır. Dolayısıyla kullanımları birlikte ayrılan pik bileşeni içeren ve daha karmaşık bir yapıya sahip olan monoaromatik steroidlerden daha kolaydır (Peters ve Moldowan, 1993; Wang vd., 2006).

C₂₆-C₂₇-C₂₈ triaromatik steroidler (m/z 231 iyon fragmentogramından ölçülmektedir) (Tablo 8) ve monoaromatik steroidlerden bir metil grubunun (-CH₃) kaybından oluşmaktadır. Ayrıca triaromatik steroidler termal olgunlaşma karşısında monoaromatik steroidlere karşı daha hassastırlar (Mackenzie vd., 1982b; Peters vd., 2005).

Aromatik steroidler, bozuşmaya karşı oldukça dirençli olan ve petrol kaynak kaya değerlendirmeleri ve petrol-petrol korelasyonu için kullanılan biyomarker bileşikleridir. Aromatik biyomarkerlar organik madde girdisi hakkında oldukça güvenilir bilgiler vermektedir. Örneğin, aromatik hopanoidler bakterilerden türerken, olenean ile birlikte tetra- ve pentasiklik aromatikler yüksek bitkileri işaret etmektedirler (Garrigues vd., 1986; Loureiro ve Cardoso, 1990; Peters ve Moldowan, 1993; Peters vd., 2005).

Tablo 8. m/z 231 ve m/z 253 iyon fragmentogramı tanımlamaları

m/z 231 İyon fragmentogramı tanımlaması	
Bileşen no	Bileşen adı
1	C20 Pregnan
2	C21 Metil-pregnan
3	C22 Epimerleri
4	C26 20S
5	C26 20R + C27 20S
6	C28 20S
7	C27 20R
8	C28 20R
9	C29 20S Epimerleri
10	C29 20R
m/z 253 İyon fragmentogramı tanımlaması	
Bileşen no	Bileşen adı
1	C21
2	C22
3	C23
4	C27 20S 5B
5	C27 20S 5B DİA-MA
6	C27 20R 5B + C27 20R 5B DİA-MA
7	C27 20S 5A
8	C28 20S 5B + C28 20S 5B DİA-MA
9	C27 20R 5A
10	C28 20S 5A
11	C28 20R 5B + C28 20R 5B DİA-MA
12	C29 20S 5B + C28 20S 5B DİA-MA
13	C29 20S 5A
14	C28 20R 5A
15	C29 20R 5B + C29 20R 5B DİA-MA
16	C29 20R 5A

m/z 231 iyon fragmentogramından ölçülen triaromatik steroid değerlerinden hesaplanan TAI/(TAI+TAII) oranı (Eşitlik 36) ve m/z 253 iyon fragmentogramından ölçülen monoaromatik steroid değerlerinden hesaplanan MAI/(MAI+MAII) oranı (Eşitlik 37) kaynak girdisi ve termal olgunluk yorumlamalarında oldukça önemlidir, bunun yanı sıra TA/(MA+TA) oranı termal olgunluk boyunca 0'dan % 100'e kadar artış göstermektedir (Peters vd., 2005).

$$TAI/(TAI+TAII)=\frac{C_{20}+C_{21} \text{ Triaromatik steroidler}}{C_{20}+C_{21}+C_{26}+C_{27}+C_{28} \text{ Triaromatik steroidler}} \quad (\text{Eşitlik 36})$$

$$MAI/(MAI+MAII)=\frac{C_{21}+C_{22} \text{ Monoaromatik steroidler}}{C_{21}+C_{22}+C_{27}+C_{28}+C_{29} \text{ Monoaromatik steroidler}} \quad (\text{Eşitlik 37})$$

Bu eşitliklerde;

TAI: m/z 231iyon fragmentogramından elde edilen C₂₀-C₂₁ Triarom. Steroidleri,

TAII: m/z 231 iyon fragmentogramından elde edilen C₂₆-C₂₈ Triarom. Steroidleri,

MAI: m/z 253 iyon iyon fragmentogramından elde edilen C₂₁-C₂₂ Monoaromatik Steroidleri,

MAII: m/z 253 iyon fragmentogramından elde edilen C₂₇-C₂₉ Monoaromatik Steroidleri ifade eder.

4- GC-MS Analizi ile elde edilen m/z 178+192 iyon fragmentogram bileşenleri (Fenantren ve Metil- Fenantrenler) ve bunlardan hesaplanan biyomarker parametreleri

Fenantren ve metil fenantren bileşenleri bitüm ve petrol örneklerinin GC-MS analizlerinin aromatik fraksiyonlarındaki m/z 178 ve 192 iyon fragmentogramları aracılığıyla belirlenmektedir. m/z 178+192 iyon fragmentogramları m/z 178 için fenantren (P) ve m/z 192 için metil fenantrenleri (1MP, 2MP, 3MP ve 9MP) içeren pik bileşenlerinin toplamından oluşmaktadır (Tablo 9).

Tablo 9.m/z 178 + 192 iyon fragmentogramı tanımlamaları

m/z 178+192 İyon fragmentogramı tanımlaması	
Bileşen no	Bileşen adı
P	Fenantren
3MP	3-Metil-fenantren
2MP	2-Metil-fenantren
9MP	9-Metil-fenantren
1MP	1-Metil-fenantren

Bu bileşenlerin dağılımları ve bunlardan hesaplanan Metil Fenantren İndeksi (MPI) ve Metil Fenantren Oranı (MPR), kaynak kaya ve petrol olgunluk değerlendirmeleri için kullanılan önemli parametrelerdir. Literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından önerilen ve yaygın olarak kullanılan MPI-1, MPI-2, MPI-3, MPR, MPR-1, MPR-2, MPR-3 ve MPR-9 parametreleri (Radke vd., 1982; Radke vd., 1986; Radke, 1987) aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 38-45) yardımıyla hesaplanmaktadır;

$$\text{MPI-1} = \frac{1.5(2-\text{MP} + 3-\text{MP})}{(P + 9-\text{MP} + 1-\text{MP})} \quad (\text{Eşitlik 38})$$

$$\text{MPI-2} = \frac{3(2-\text{MP})}{(P + 9-\text{MP} + 1-\text{MP})} \quad (\text{Eşitlik 39})$$

$$\text{MPI-3} = \frac{(3-\text{MP} + 2-\text{MP})}{(9-\text{MP} + 1-\text{MP})} \quad (\text{Eşitlik 40})$$

$$\text{MPR} = \frac{2-\text{MP}}{1-\text{MP}} \quad (\text{Eşitlik 41})$$

$$\text{MPR} - 1 = \frac{1-\text{MP}}{P} \quad (\text{Eşitlik 42})$$

$$\text{MPR} - 2 = \frac{2-\text{MP}}{P} \quad (\text{Eşitlik 43})$$

$$\text{MPR-3} = \frac{3-\text{MP}}{P} \quad (\text{Eşitlik 44})$$

$$\text{MPR-9} = \frac{9-\text{MP}}{P} \quad (\text{Eşitlik 45})$$

Bu eşitliklerde;

P: Fenantren,

MP: Metil-Fenantreni ifade eder.

α -izomer tip 1-MP ve 9-MP bileşenler, β -izomer tip 2-MP ve 3-MP bileşenlere göre daha az stabildirler. Fenantrenler ise temel ve en stabil bileşenlerdir. Metil Fenantren İndeksi (MPI) ve Metil Fenantren Oranı (MPR) parametreleri, fenantren (P) ve metil-fenantren (1-MP, 2-MP, 3-MP ve 9-MP) bileşenlerin göreceli bolluğuyla hesaplanmaktadır. Bu parametreler termal olgunluk yorumu için oldukça önemlidir (Radke vd., 1982; Radke vd., 1986; Radke, 1987; Peters vd., 2005).

5. GC-MS Analizi ile elde edilen m/z 184+198 iyon fragmentogram bileşenleri (Dibenzotiyofen-metildibenzotiyofenler) ve bunlardan hesaplanan biyomarker parametreleri

Dibenzotiyofen ve metildibenzotiyofen bileşenleri bitüm ve petrol örneklerinin GC-MS analizlerinin aromatik fraksiyonlarındaki m/z 184 ve 198 iyon fragmentogramları aracılığıyla belirlenmektedir. m/z 184+198 iyon fragmentogramları

m/z 184 için dibenzotiyofen (DBT) ve m/z 198 için metildibenzotiyofen (1MDBT, 2MDBT, 4MDBT) içeren pik bileşenlerinin toplamından oluşmaktadır (Tablo 10). 4 MDBT β izomeri içerirken, 1 MDBT α tip izomerleri içerirler ve bu bileşenlerin oranlarından hesaplanan MDR ve MDR' parametreleri (Eşitlik 46, 47) kaynak kaya ve ham petrol olgunluk değerlendirmelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Radke vd.,1986; Radke ve Willsch, 1994).

Tablo 10. m/z 184 + 198 iyon fragmentogramı tanımlamaları

m/z 184+198 İyon fragmentogramı tanımlaması	
Bileşen no	Bileşen adı
DBT	Dibenzotiyofen
1MDBT	1-Metil-dibenzotiyofen
2MDBT	2-Metil-dibenzotiyofen
4MDBT	4-Metil-dibenzotiyofen

$$MDR = \frac{4MDBT}{1MDBT} \quad (\text{Eşitlik 46})$$

$$MDR' = \frac{4MDBT}{1MDBT+4MDBT} \quad (\text{Eşitlik 47})$$

Bu eşitliklerde;

1MDBT: 1-Metildibenzotiyofeni,

4MDBT: 4-Metildibenzotiyofeni ifade eder.

2.4.4.6. Duraylı Karbon İzotop ($\delta^{13}\text{C}$ ‰) Analizleri

Kireçtaşlarının duraylı karbon izotop analizi Elementar Vario Pyro Cuba Isoprime Vision EA-IRMS cihazı kullanılarak TPAO Araştırma Merkezi Laboratuvarları'nda gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon için NBS-22, EMA-P1 Solghum Flour sertifikalı referans malzemeleri kullanılmıştır. Bileşiğe özgü duraylı izotop analizi (CSIA) ile, organik analitleri kompleks karışımlardan ayrılmakta ve doğal izotop bolluğu içerisinde her bir (bireysel) duraylı izotop oranları belirlenebilmektedir. Buna ek olarak, bir gaz kromatografı yanma sistemine bağlanabilir, böylece karbon izotop oranlarının her bir organik bileşikler üzerinde belirlenmesine izin verilir (GC / yanma / IRMS), ayrıca bileşik spesifik izotop analizi (CSIA) olarak da bilinir. GC organik bileşenleri, bir CuO/Ni/Pt katalizörü üzerinde 940 °C'de tutulan yakma fırınında CO₂'ye oksitlenmektedir. CO₂, karbon izotop oranlarını belirlemek için çevrimiçi olarak kütle spektrometresine aktarılmaktadır. Programlanabilir sıcaklık buharlaştırma girişine numune (0,5 l) enjekte

edilmektedir. Enjektör 300 °C'ye ısıtılarak her bir dakikada sıcaklık artırılarak 700 °C'ye programlanmakta ve analiz süresinin geri kalanında bu sıcaklıkta tutulmaktadır. Helyum dakikada 2 ml akış hızına ayarlanarak numune bileşenleri, silika kapiler kolon üzerinde bileşenlerine ayrılmaktadır. GC fırınının sıcaklığı başlangıçta 3 dakika boyunca 40 °C'de tutulmaktadır ardından dakikada 2 °C artırılarak 100 °C'ye çıkarılmakta daha sonra dakikada da 4 °C artırılarak sıcaklık 310 °C 'ye getirilmekte ve bu aşamada 30 dakika boyunca bekletilmektedir.

Karbon izotop oranları, gaz kütle spektrometresi ile belirlenir ve δ -değerleri olarak rapor edilir. δ -değeri, bir numunenin izotop oranları ile kullanılan standardın izotop oranına bağlı bir standart arasındaki farka eşittir (Stahl, 1979). Karbon izotop bileşimi, Viyana Pee Dee Belemnite standardına (V-PDB) göre ' δ ' işareti ile binde (‰) olarak hesaplanmaktadır, Eşitlik 48 aşağıda verilmiştir;

$$\delta^{13}\text{C} \text{ [‰]} = \left(\frac{(C^{13}/C^{12})_{\text{örnek}}}{(C^{13}/C^{12})_{\text{standart}}} - 1 \right) * 1000 \quad (\text{Eşitlik 48})$$

2.4.5. Tüm Kayaç Jeokimyasal Analiz

Kireçtaşı örnekleri ACME (Kanada) Laboratuvarı'nda tane büyüklüğü 200 mesh'den daha küçük olacak biçimde agat bir havan içinde öğütülmüştür. Ana ve iz element içerikleri, 0.2 g toz kayaç örneğinin 1.5 g LiBO₂ ile çözündürülmesi ve daha sonra 100 ml %5 HNO₃'de çözülmesinden sonra ICP-MS ile ölçülmüştür. Ateşte kayıp (A.K.), örnekler 1000 °C'de yakıldıktan sonra ağırlık farkından hesaplanmıştır. Toplam Fe içeriği, Fe₂O₃ cinsinden ifade edilmiştir. Dedeksiyon limitleri, ana oksitler için % ağırlık olarak 0.001-0.04, iz elementler için 0.01-0.5 ppm arasında değişmektedir.

2.5. Büro Çalışması

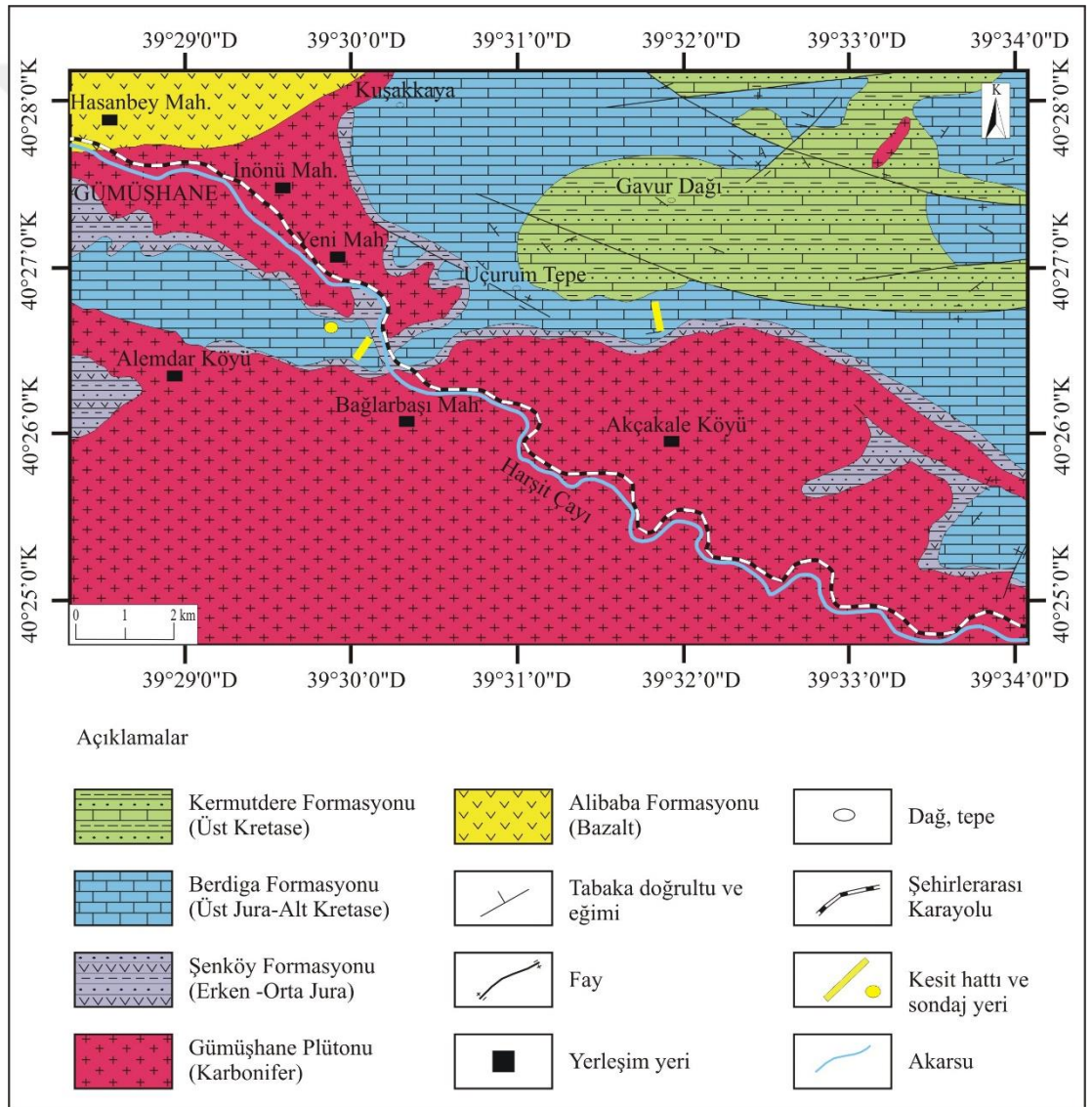
Çalışmanın son aşamasında literatür, arazi ve laboratuvar çalışmalarından elde edilen veri ve bilgiler doğrultusunda değerlendirmeler yapılmış ve bunlar birleştirilerek tez çalışması oluşturulmuştur. Çalışma kapsamında kullanılan haritalar, ölçülen stratigrafik kesitler (ÖSK) ve diğer şekillerin çiziminde CorelDRAW 12.0 ve ArcGIS 10.5 programları kullanılmıştır. Organik ve inorganik jeokimyasal analizlerinden elde edilen verilerin yorumlanmasında kullanılan tablo ve grafiklerin oluşturulmasında çeşitli paket programlardan (Grapher 12, Microsoft Office 2013) yararlanılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Bağlarbaşı Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)

3.1.1. Litolojik, Sedimantolojik ve Paleontolojik Özellikler

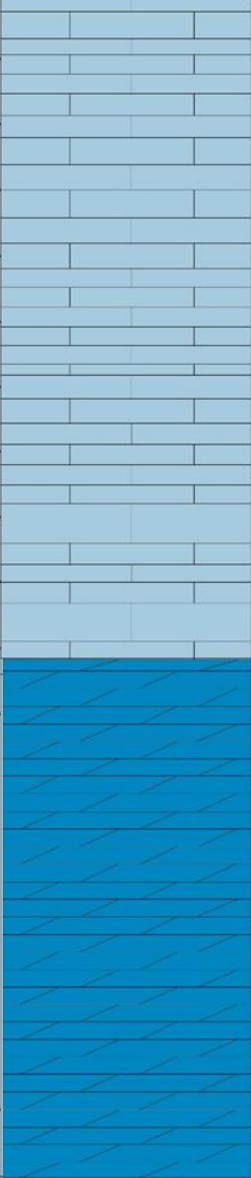
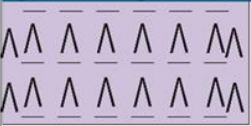
Kesit Gümüşhane Merkez Bağlarbaşı Mahallesi civarından ölçülmüştür (pafta Trabzon H43-a1, başlangıç noktası: 40°26'18"K, 39°30'8"D ve bitiş noktası 40°26'21"K, 39°30'9"D). Bu yörede, Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları Erken–Orta Jura yaşlı volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonformite (zaman boşluğu uyumsuzluğu) ile gelmektedir ve üzerinde herhangi bir oluşuk gözlenmemektedir (Şekil 13).



Şekil 13. Bağlarbaşı, Akçakale ve sondaj yerlerini içeren 1/25.000 ölçekli jeolojik harita (MTA, 2002'den değiştirilerek)

Birim tabanda krem-açık gri renkli yer yer koyu renkli alanlar içeren çok kalın tabakalı dolomitlerle başlayıp, yaklaşık 40 metre kadar devam etmektedir. Bunun üzerine yer yer kırıklı ve çatlaklı, yer yer ve çok ince seviye veya mercekler halinde bitümlü seviyeler içeren ince-orta-kalın-çok kalın tabakalı mikritik, sparitik kireçtaşlarıyla devam etmektedir. Özellikle birimin üst kısımları koyu gri renkli yer yer bitümlü seviyeler içeren mikritik kireçtaşlarından ibarettir. Birimin yörede ölçülen toplam kalınlığı 90 m dir (Şekil 14, 15).



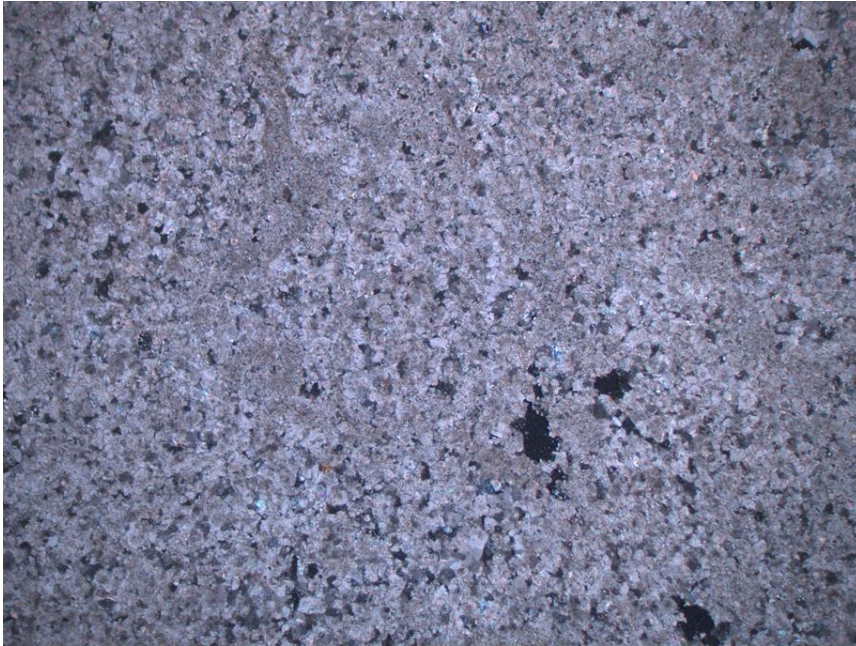
Yaş	Formasyon	Kalınlık (m)	Bağlarbaşı Litoloji	Örnek No	Açıklamalar
Erken Kretase	Berdiga	90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5		•B21 •B18 •B16 •B11 •B4 •B2 •B1 •B0	Koyu Gri Renkli Bitümlü Seviyeler İçeren Orta-Kalın Tabakalı Kireçtaşı Koyu gri renkli yer bitümlü seviyeler, ve mercekleri içeren, ince-kalın tabakalı mikritik kireçtaşı Açık gri, gri renkli kalın -çok kalın tabakalı sparitik kireçtaşı BejrRenkli yer yer kırıklı çatlaklı ince-orta-kalın tabakalı Krem-açık gri renkli kalın-çok kalın tabakalı dolomit
Erken-orta Jura	Şenköy				Volkano-tortul istif

Şekil 14. Bağlarbaşı yöresinden ölçülen stratigrafik kesit



Şekil 15. Bağlarbaşı yöresinden çekilen bitüm seviyesi içeren kireçtaşı tabakasının arazi görünümü

Bağlarbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarından alınan örneklerin tamamının ince kesiti yapılmış ve mikroskop altında incelenmiştir. Ancak ince kesitlerde kayaca yaş verecek fosile rastlanmamıştır. İncelenen kesitlerden kayacın bağlayıcı malzemesinin sparitik ve mikrit olduğu (Şekil 16), yer yer erime boşlukları ve mikro çatlakların varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 16. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait B-11 nolu örneğin ince kesit fotoğrafı (Çift Nikol)

3.1.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler

3.1.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Piroliz (Rock-Eval)/TOK analizleri, kayaçların toplam organik madde miktarı ve organik maddece zengin kayaçların içermiş olduğu kerojenin tipini, ısısal olgunluğu ve söz konusu kayaçların hidrokarbon oluşturma potansiyelini belirlemek için oldukça yaygın kullanılan bir yöntemdir (Lafargue vd., 1998; Qiao vd., 2021). Bağlarbaşı yöresinde yüzeylenme veren Erken Kretase yaşlı mikritik ve bitümlü kireçtaşlarından seçilen 7 adet örneğin TOK ve piroliz analizleri yapılmıştır (Tablo 11).

Bağlarbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.05 ile %0.24 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.14 olarak hesaplanmıştır. Bağlarbaşı yöresine ait örneklerin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), Hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.01-0.02, 0.07-0.17, 0.07-0.14 mg Hk/g kaya, 33-160 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 428-445 °C arasında değişiklik göstermektedir. Potansiyel verim (PY), S_1 ve S_2 değerlerinin toplanmasıyla elde edilen bir parametredir ve incelenen örneklerin PY değerleri 0.08-0.19 arasında değişiklik göstermektedir. Örneklerin hesaplanan S_1/TOK değerleri 0.04-0.22, S_2/S_3 değerleri ise 0.17-0.47 arasında değişmektedir.

3.1.2.2. Organik Madde Miktarı

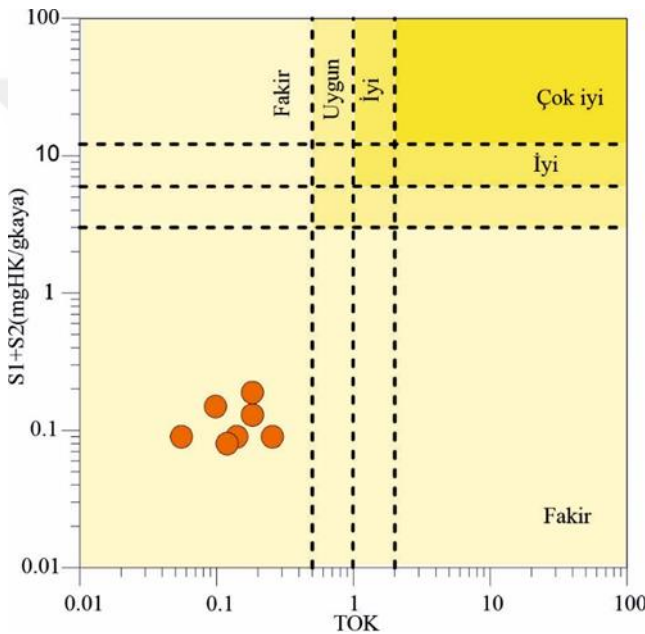
Bağlarbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin TOK değerleri oldukça düşük olup, Jarvie (1991)'in yapmış olduğu kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre bütün örneklerin kaynak kaya potansiyeli bakımından zayıf, Beaumont ve Foster (1999)'e göre ise sadece B-1 örneğinin uygun seviyede TOK değeri içeriğine sahip olduğu diğer bütün örneklerin zayıf kaynak kaya potansiyeline işaret ettiğini göstermektedir (Tablo 12). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramı kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda incelenen örneklerin tamamı fakir kaynak kaya alanında yer almaktadır (Şekil 17). Bu veriler ışığında Bağlarbaşı ÖSK birimine ait kireçtaşlarının TOK içeriği bakımından kaynak kaya potansiyeli bulunmadığı söylenebilmektedir.

Tablo 11. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

Bağlarbaşı Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	Ro %
B-0	0.13	0.01	0.08	0.40	430	62	308	0.09	0.10	0.08	0.20	0.10	0.03	12.30	0.58
B-1	0.24	0.01	0.08	0.48	429	33	200	0.09	0.13	0.04	0.17	0.21	0.03	12.16	0.56
B-2	0.05	0.01	0.08	0.32	428	160	640	0.09	0.11	0.20	0.25	0.03	0.02	12.73	0.54
B-4	0.11	0.01	0.07	0.25	440	64	227	0.08	0.11	0.09	0.28	0.09	0.02	12.52	0.76
B-16	0.17	0.01	0.12	0.38	445	71	224	0.13	0.07	0.06	0.32	0.14	0.03	12.32	0.85
B-18	0.09	0.02	0.13	0.33	431	144	367	0.15	0.14	0.22	0.39	0.06	0.03	12.64	0.6
B-21	0.17	0.02	0.17	0.36	444	100	212	0.19	0.10	0.12	0.47	0.13	0.04	12.79	0.83
Ortalama	0.14	0.01	0.10	0.36	435.29	90.57	311.14	0.12	0.11	0.12	0.30	0.11	0.03	12.49	0.67

Tablo 12. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
B-0	0.13	Yetersiz	Zayıf
B-1	0.24	Yetersiz	Uygun
B-2	0.05	Yetersiz	Zayıf
B-4	0.11	Yetersiz	Zayıf
B-16	0.17	Yetersiz	Zayıf
B-18	0.09	Yetersiz	Zayıf
B-21	0.17	Yetersiz	Zayıf



Şekil 17. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerin TOK-S₁+S₂ diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)

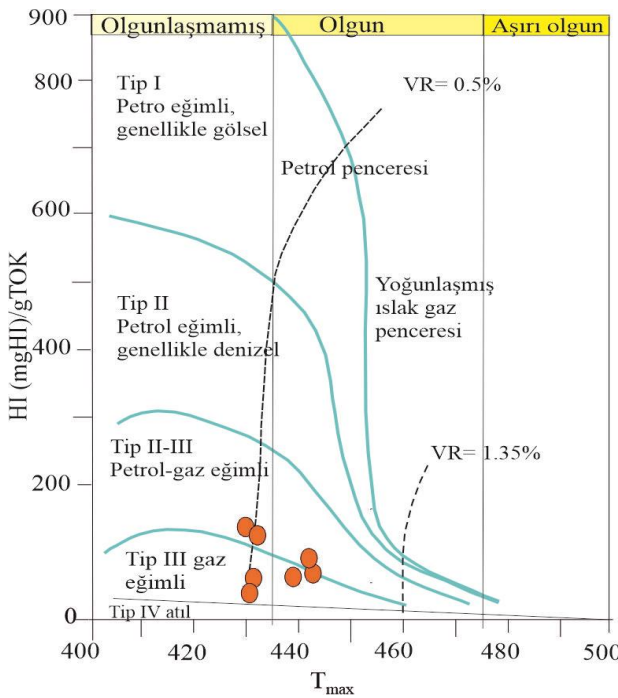
3.1.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı

Bağlarbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için HI, OI değerleri, S₂/S₃ oranı ve HI-T_{max} diyagramı kullanılmıştır. ÖSK'ya ait HI, OI değerleri ve S₂/S₃ oranı sırasıyla 33-160 mg Hk/g TOK (ortalama 90.57 mg Hk/g TOK), 200-640 mg CO₂/g TOK (ortalama 311.14 mg CO₂/g TOK) ve 0.17-0.47 (ortalama 0.30) aralığında değişim göstermektedir. Jones (1984) tarafından önerilen HI içeriklerine göre sınıflandırıldığında 1 örneğin Tip IV kerojen, diğer bütün örneklerin Tip III kerojen içeriğine ve sadece gaz türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Peters (1986)'e göre 1 örnek gaz-petrol karışımı, diğer örnekler ise gaz türetme potansiyeline sahip organik maddeye işaret etmektedir (Tablo 13).

Tablo 13. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI Değeri	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Organik Madde Tipi (Peters, 1986)
B-0	62	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
B-1	33	Tip IV (Gaz eğilimine sahip)	Gaz
B-2	160	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz-Petrol Karışık
B-4	64	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
B-16	71	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
B-18	144	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
B-21	100	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz

Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) dikkate alındığında, Bağlarbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örnekleri Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre gaz türetme potansiyeline sahip Tip III kerojen, Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre ise Tip IV kerojen içeriğine sahip organik maddeyi işaret etmektedir (Tablo 5). Ayrıca HI- T_{max} diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde 3 örneğin Tip III kerojen (gaz eğilimli), 4 örneğin ise Tip II-III kerojen (petrol-gaz eğilimli) alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 18).



Şekil 18. Bağlarbaşı ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021)

Kaynak kayacın ve içerdiği organik maddenin çökeldiği ortam ve şartları yorumlamak için ileri organik jeokimyasal (GC, GC-MS) ve inorganik jeokimyasal verilere ihtiyaç vardır. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden özüt elde edilmediği için ileri organik jeokimyasal analizlere gidilmemiştir. Dolayısıyla, söz konusu kesitin paleo-çökeltme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları kullanılmıştır (Tablo 14).

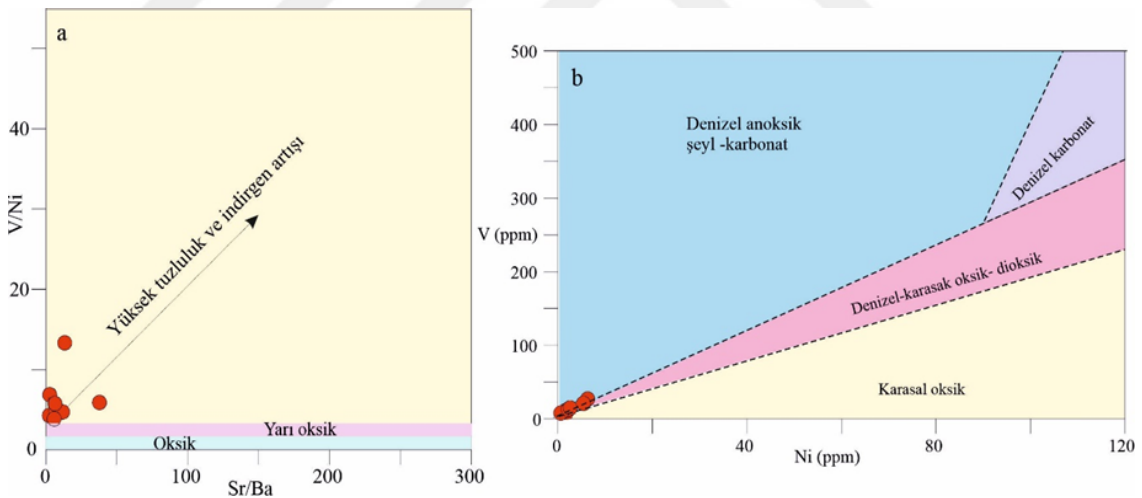
Tablo 14. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)

Bağlarbaşı Örnek No	TS %	V	Ni	Sr	Ba	V/Ni	Sr/Ba
				ppm			
B0	0.02	9	1.90	71.10	6	4.74	11.85
B1	0.16	27	6.30	75.70	31	4.29	2.44
B2	0.03	11	1.60	72.30	27	6.88	2.68
B4	0.04	8	0.60	66.70	5	13.33	13.34
B16	0.12	13	2.20	75.60	2	5.91	37.80
B18	0.05	15	2.60	70.40	11	5.77	6.40
B21	0.03	21	5.40	74.80	13	3.89	5.75
Ortalama	0.06	14.86	2.94	72.37	13.57	6.40	11.47

Sedimentlerdeki organik madde ile birlikte bulunan toplam kükürt (TS) miktarı genellikle denizel etki seviyesini düşündürür. Yüksek miktardaki organik sülfür içeriği tuzlu ve indirgen denizel ortamı işaret ederken (Huang ve Pearson, 1999), düşük organik sülfür konsantrasyonu tatlı su ortamlarının özelliklerindendir (Berner ve Raiswell, 1983; Adegoke vd., 2015; Saydam Eker ve Arı, 2023). Denizlerdeki yüksek toplam sülfürün kaynağının pirit veya sedimanter kayaçlardaki organik sülfürden geldiği düşünülmektedir (Hakimi vd., 2016). Sykes (2001) toplam kükürt miktarına göre 3 sınıflama yapmıştır, buna göre; toplam kükürt <0.5 tatlı su ortamı, $0.5-1.5$ düşük deniz suyu etkisi, >1.5 güçlü deniz suyu etkisidir. Ayrıca, Ba ve Sr'da çökeltme ortamının tuzluluğu hakkında yorum yapmak için oldukça yaygın olarak kullanılan iki elementtir (Adegoke vd., 2015; Wang, 1996; Deng ve Qian, 1993; Liu vd., 1984; Liu, 1980). Tatlı sulardaki Ba ve Sr konsantrasyonu, deniz suyuna göre daha düşüktür (Reimann ve Caritat, 1998; Saydam Eker vd., 2016; Li vd., 2016). Bundan dolayı yüksek Sr/Ba oranı tuzluluk oranının yüksek olduğu ortamı işaret etmektedir ve $Sr/Ba > 1$ olması denizle ilişkili sedimentleri yansıtmaktadır (Li vd., 2016). Aynı şekilde yüksek TS değerleri (>0.5) denizel ortama işaret etmektedir. Ayrıca Ni ve V gibi bazı iz elementler, çökeltme ortamında sedimantasyon boyunca ortamın paleo-redoks şartlarını yorumlamak için kullanılmaktadır. Çünkü oksijenli ortamlarda Ni, V elementine göre çok daha fazla zenginleşmektedir (Galarraga vd., 2008; Bechtel vd., 2001; Peters ve Moldowan, 1993;

Barwise, 1990; Saydam Eker, 2021). Galarraga vd. (2008) yaptığı çalışma ile, V/Ni oranının 1.9–3 arasında olması durumunda çökelme ortamının suboksik ve organik maddenin de karışık orijinli (denizel-karasal) olduğunu, V/Ni oranının >3 olması halinde ise çökelme ortamının anoksik olduğunu önermiştir.

Bağlarbaşı ÖSK’ya ait örneklerin toplam kükürt (TS) değeri %0.02–0.16 (ortalama %0.06) arasında değişmektedir, dolayısıyla değerler <%0.5 dir ve ortamın az tuzlu olduğuna işaret etmektedir. Örneklerin Sr/Ba oranı 2.44–37.80 arasında değişmekte olup ortalama 11.47 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba’nın bu yüksek oranı ortamın yüksek tuzluluğuna işaret etmektedir, ancak incelenen örneklerin kireçtaşı olduğunu, yüksek oranda Sr içerdiği unutulmamalıdır. İncelenen örneklerin V/Ni oranları 3.89–13.33 arasında değişmekte olup ortalama 6.40 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler, Bağlarbaşı ÖSK’ya ait kireçtaşlarının tuzlu ve indirgen bir ortamda çökelmiş olduğunu işaret etmektedir (Şekil 19a). Ayrıca Ni-V diyagramında örnekler denizel-karasal oksik-dioksik, denizel anoksik şeyl-karbonat geçişinde yer almaktadırlar (Şekil 19b). Tüm bu veriler ışığında incelenen kireçtaşlarının karasal–denizel geçiş, oksik-anoksik ortamda çökelmiş olduğu söylenebilir.



Şekil 19. Bağlarbaşı ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021’den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)

3.1.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen T_{max} ve T_{max} ’a dayalı vitrinit yansıması (R_o) (Jarvie vd., 2001) değerleri kullanılmıştır. T_{max} bazlı R_o değeri aşağıdaki formülle (Eşitlik 49) hesaplanmaktadır;

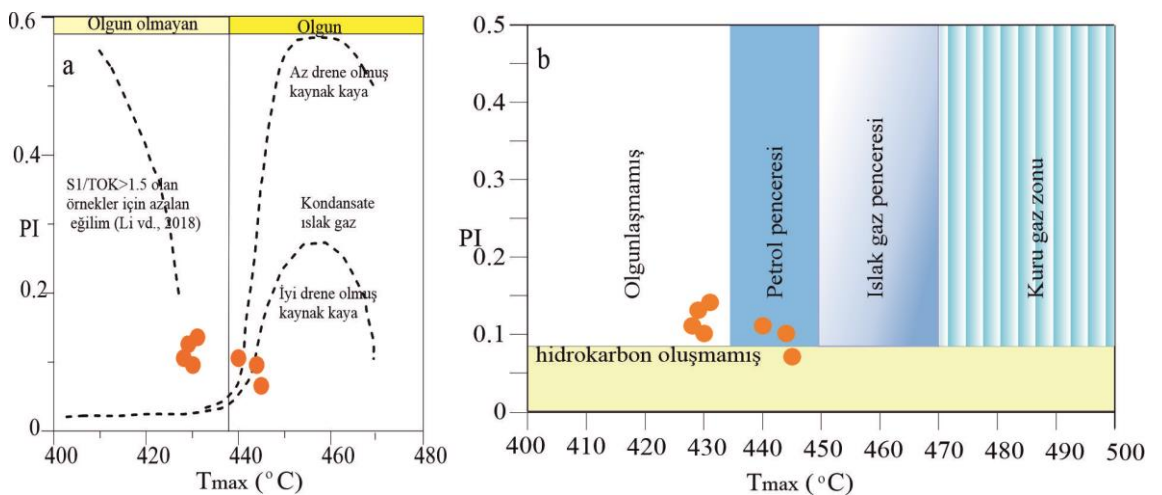
$$Ro = [(0.018 \times T_{max}) - 7.16]$$

(Eşitlik 49)

Bu eşitlikte:

T_{max} : S₂ pikinin ulaştığı maksimum sıcaklık (°C) değerini ifade eder.

Daha önceki araştırmacılar, organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemeye çalışırken vitrinit yansıması (Ro) değerlerini de kullanmışlardır. Mukhopadhyay vd. (1995) geliştirdiği HI- T_{max} diyagramında, 430-460 °C T_{max} değerli örneklerin Ro miktarının da 0.50–1.35 arasında değişen değerlerde olduğunu ve petrol türetebilecek olgunluğa eriştiğini belirtmişlerdir. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden iki tanesinin (B1, B2) T_{max} değeri <430 °C, bunların hesaplanan Ro değerleri de nispeten düşüktür (sırasıyla 0.56 ve 0.54), diğer örneklerin ise T_{max} değeri >430 °C ve hesaplanan Ro değerleri >0.58 dir ve Mukhopadhyay vd. (1995) sınıflamasına göre, 2 örnek ısısal olarak olgunlaşmamış, diğer örnekler ise ısısal olarak olgundur. Ancak, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamasında (Tablo 4) T_{max} değeri <435 °C olan örneklerin ısısal olarak olgun olmadığına dikkat çekmektedir. Dolayısıyla bu araştırmacıların yaptığı sınıflandırmaya göre Bağlarbaşı ÖSK'ya ait örneklerden 3 adedi ısısal olarak olgun (petrol penceresinde), 4 adedi ise ısısal olarak olgunlaşmamıştır. Lafargue vd. (1998)'nin geliştirmiş olduğu T_{max} –PI (Şekil 20a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 4 adet örnek olgunlaşmamış lokasyonunda yer alırken, 3 adet örnek ise olgunlaşmış kısmına yerleşmiştir.



Şekil 20. Bağlarbaşı ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} –PI diyagramlarındaki dağılımları

Bağlarbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.08-0.19 (ortalama 0.12) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984), <2 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların hidrokarbon türetme ve kaynak kaya potansiyeli taşımadığını, 2-6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların orta derece kaynak kaya potansiyeli, >6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların ise iyi derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Bağlarbaşı ÖSK'ya ait tüm kireçtaşı örnekleri Tissot ve Welte (1984)'e göre kaynak kaya potansiyeli taşımamaktadır. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları (Tablo 1 ve 2) göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin S₁ ve S₂ değerlerinin de oldukça düşük olduğu ve hidrokarbon türetecek potansiyele sahip olmadığı görülmektedir. Buna rağmen, Şekil 20a diyagramına bakıldığında, ısısal olarak olgunlaşmış 3 örnekten iki tanesi iyi drene olmuş kaynak kaya bölgesinde, bir tanesi ise az drene olmuş kaynak kaya sınırında yer almaktadır. Şekil 20b (Chen vd., 2016) bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda yine 2 adet örnek petrol penceresi alanında, 1 adet örnek ise petrol penceresi sınırında yer almaktadır. Buna göre bu örnekler az miktarda hidrokarbon türetmiştir, ancak kırık ve çatlaklardan türetilen petrol uzaklaşmış olabilir.

3.2. Sondaj Kuyuları (SK4 ve SK5)

3.2.1. Litolojik ve Sedimentolojik Özellikler

Sondajlar Gümüşhane Merkez Eskibağlar Mahallesi civarından alınmıştır (pafta Trabzon H42-b2). Bu yörede, Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları Erken–Orta Jura yaşlı volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonkondars ile gelmektedir ve üzerinde herhangi bir çökel oluşuk gözlenmemektedir (Şekil 13). SK4 ve SK5 nolu sondajlarda karbonat kayaçların toplam kalınlığı sırasıyla 45.5 m ve 47 m olarak ölçülmüştür. Birimin alt kısımlarının açık gri, bej renkli kireçtaşı üstlere doğru ise koyu gri renkli, mikritik, bitümlü, killi kireçtaşı olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 21 ve 22).



Şekil 21. SK4 nolu sondajların fotoğraf görüntüsü



Şekil 22. SK5 nolu sondajların fotoğraf görüntüsü

3.2.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler

3.2.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

SK4 ve SK5 nolu sondajlardan seçilen 5 adet örneğin (SK4 nolu sondajdan 2, SK5 nolu sondajdan 3) TOK ve piroliz analizleri yapılmıştır (Tablo 15).

SK4 nolu sondaj kuyusuna ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.08 ile %0.13 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.11, SK5 kuyusuna ait örneklerin TOK değerleri %0.13 ile %1.17 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.71 olarak hesaplanmıştır. SK4 kuyu örneklerinin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), Hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.02–0.03, 0.15–0.15, 0.12–0.14 mg Hk/g kaya, 115–188 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 437–439 °C arasında değişirken, SK5 nolu kuyuya ait örneklerin sırasıyla 0.02–0.07, 0.19–0.31, 0.10–0.23 mg Hk/g kaya, 26–146 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 433–448 °C arasında değişmektedir. SK4 ve SK5 nolu kuyuların PY değerleri sırasıyla 0.17–0.18, 0.21–0.35, S_1/TOK ve S_2/S_3 değerleri sırasıyla 0.15–0.38, 0.03–0.15 ve 0.50–0.50, 0.39–0.83 arasında değişmektedir.

Tablo 15. SK4 ve SK5 kuyularına ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

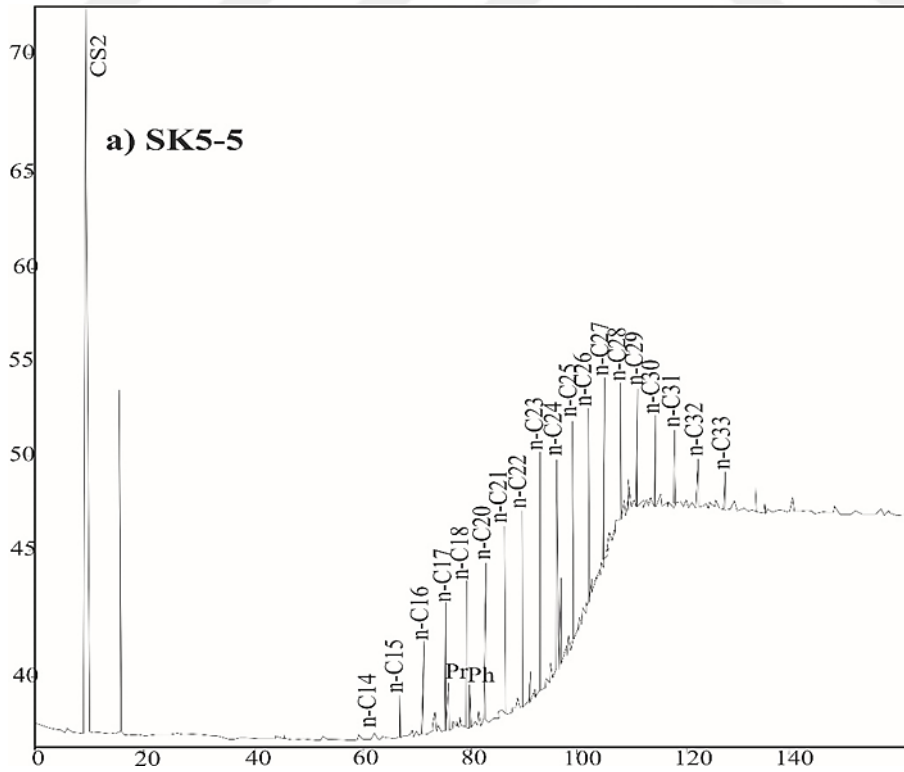
Sondaj Kuyuları Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	Ro %
SK4-1	0.08	0.03	0.15	0.30	439	188	375	0.18	0.14	0.38	0.50	0.05	0.03	12.55	0.74
SK4-4	0.13	0.02	0.15	0.30	437	115	231	0.17	0.12	0.15	0.50	0.10	0.03	12.53	0.71
Ortalama	0.11	0.03	0.15	0.30	438	151.50	303	0.18	0.13	0.27	0.50	0.08	0.03	12.54	0.73
SK5-1	0.13	0.02	0.19	0.29	433	146	223	0.21	0.10	0.15	0.66	0.10	0.03	12.49	0.63
SK5-5	0.82	0.07	0.25	0.30	448	30	37.	0.32	0.23	0.09	0.83	0.78	0.04	0.06	0.9
SK5-6	1.17	0.04	0.31	0.79	433	26	68	0.35	0.12	0.03	0.39	1.11	0.06	0.14	0.63
Ortalama	0.71	0.04	0.25	0.46	438	67.33	109.33	0.29	0.15	0.09	0.63	0.66	0.04	4.23	0.72

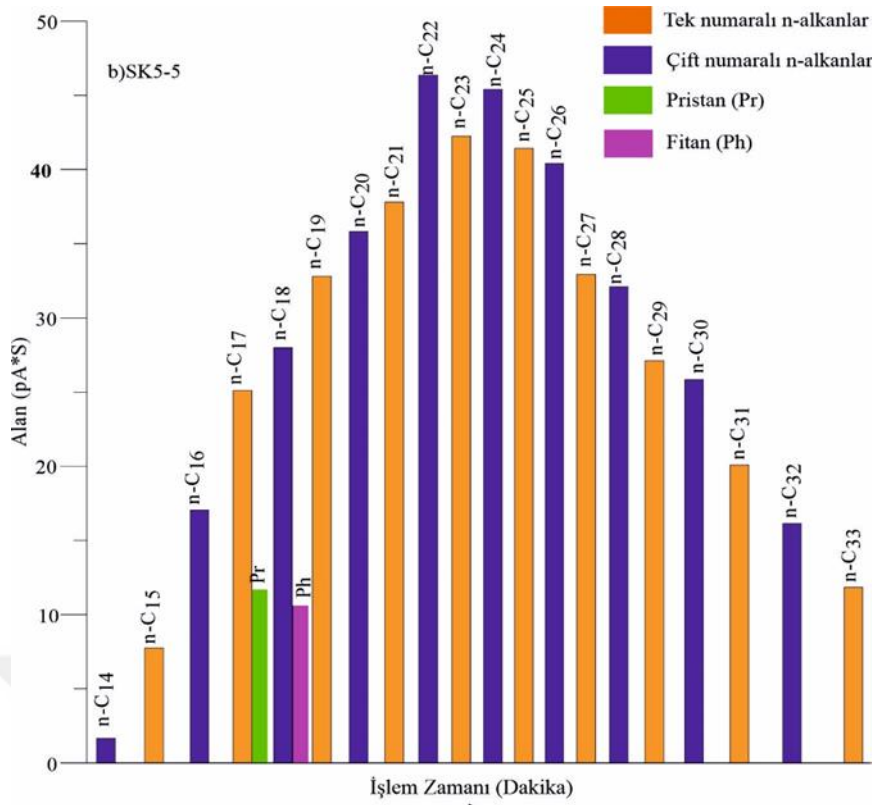
3.2.3 Moleküler Jeokimya Analizi

TOK ve piroliz analiz sonuçlarına göre özüt alınabilecek 1 adet örnek (SK5-5) seçilerek ileri jeokimyasal analizleri (Gaz Kromatografi, Aromatik-Doymuş Biyomarker GC/MS analizi, Bulk-Aromatik-Doymuş Fraksiyonunun İzotop Analizi) yapılmıştır.

3.2.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Gaz kromatografi (GC) analizi organik maddenin çökelme ortamındaki şartlarını, organik maddenin kaynağını, organik maddenin biyolojik bozunma derecesini ve organik maddenin ısısal olgunlaşma düzeyini yorumlamak için kullanılmaktadır (Tissot ve Welte, 1984). Sondaj kuyusu örneklerinden SK5-5 nolu örneğin GC analizi yapılmıştır. Söz konusu örneğin GC analizinden elde edilen doymuş hidrokarbonların fraksiyon dağılımları (n-alkan ve izprenoidler) Şekil 23'de, hesaplanan parametreler ise Tablo 16'da verilmiştir. SK5-5 nolu örneğin gaz kromatogramında n-alkanlar C_{14} ve C_{33} aralığında dağılım göstermektedir. Maksimum pik değeri n- C_{22} numaralı alkana aittir (Şekil 23a, b). Pr değeri n- C_{17} 'den ve Ph değeri ise n- C_{18} 'den daha düşüktür. Pr/Ph, Pr/n- C_{17} ve Ph/n- C_{18} oranları sırasıyla 1.10, 0.47 ve 0.38 olarak hesaplanmıştır.





Şekil 23. a) SK-5 nolu sondaj kuyusuna ait SK5-5 nolu örneğin gaz kromatogramı
b) SK-5 nolu sondaj kuyusuna ait SK5-5 nolu örneğin Gaz Kromatografi analizine göre n-alkanların frekans dağılım grafiği

Tablo 16. SK5-5 nolu örneğin GC'den hesaplanan parametreler

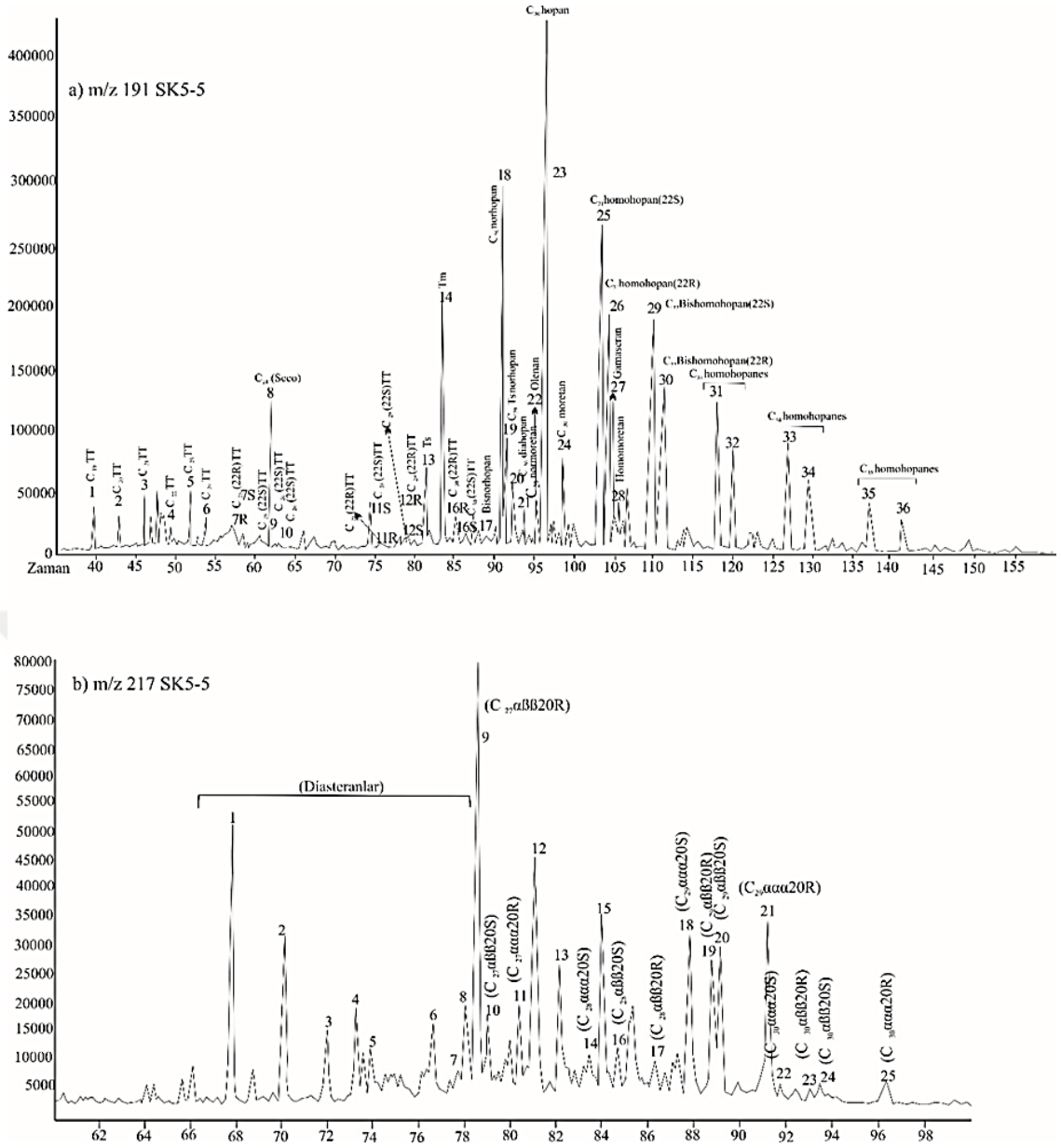
Örnek No	Mak. Pik	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	n-C ₁₇ /n-C ₂₇	CPI	OEP	TAR
SK5-5	n-C ₂₂	1.10	0.47	0.38	0.76	0.93	0.91	1.22

n-C₁₇/n-C₂₇ oranı 0.76 olarak hesaplanmıştır ve denizel organik madde/karasal bitki oranını yansıtmaktadır (Eglinton ve Hamilton, 1967; Guenter vd., 2013; Rodrigues vd., 2016; Qiao vd., 2021). Karbon tercih indeksi (CPI, Bray ve Evans, 1961), tek karbon numaralı n-alkanların, çift karbon numaralı n-alkanlara olan oranını göstermektedir ve organik maddenin ısısal olgunluğunu yorumlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. İncelenen örneğin hesaplanan CPI değeri 0.93'tür, olgunluğun artması ile bu değer 1'e yaklaşmaktadır (Waples, 1985) ve tek-çift n-alkan baskınlık değeri (OEP, Peters ve Moldovan, 1993) 0.91 olarak hesaplanmıştır. Karasal/sucul organik madde oranı (TAR, Bourbonniere ve Meyers, 1996) 1'den büyük (1.22) hesaplanmıştır ve karasal organik maddenin sucul organik maddeye kıyasla daha baskın olduğuna işaret etmektedir.

3.2.3.2. Gaz Kromatografi–Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Sondaj kuyularından SK5-5 nolu örneğin GC-MS analizi yapılmış terpan ve steran kromatogramları Şekil 24a, b’de piklerden yola çıkarak hesaplanan parametreler ise Tablo 17’de listelenmiştir.

SK5-5 nolu örneğin m/z 191 kütle kromatogramında genel olarak hopanlar, trisiklik terpanlara (TT) göre daha yüksek bollukta ölçülmüştür (Şekil 24a). Örneğin hopan dağılımında C₃₁’den C₃₅ homologa doğru düzenli bir azalışın olduğu farkedilmektedir. Analizi yapılan örneğin C₁₉/C₂₃ TT, C₂₄/C₂₃ TT ve C₂₄Tet/(C₂₄Tet+C₂₃TT) oranları sırasıyla 0.79, 0.52 ve 0.73 olarak hesaplanmıştır. SK5-5 nolu örneğin Ts(18 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopan) miktarı, Tm (17 α (H)- 22, 29, 30-trisnorhopan) miktarına göre daha düşük kaydedilmiştir ve Ts/(Ts+Tm) oranı 0.25 olarak hesaplanmıştır. C₂₉NH/(C₂₉NH+C₂₉NM) ve C₃₀H/(C₃₀H+C₃₀M) oranları sırasıyla 0.91 ve 0.86 olarak belirlenmiştir. C₂₉ norhopan C₃₀ hopana göre daha düşük bollukta kaydedilmiştir ve hesaplanan C₂₉/C₃₀ hopan oranı da düşük olup 0.69 olarak belirlenmiştir. Yüksek miktarda gamaseran genellikle yüksek tuzlu ve evaporitik çökeltme ortamlarının temsilcisidir (Holba vd., 2003; Summons vd., 2008; Zhang vd., 2021), incelenen örnekte gamaseran bolluğu oldukça düşük miktarlarda kaydedilmiş olup, Gamaseran/C₃₀ hopan oranı 0.07 olarak hesaplanmıştır. Olenean angiospermilerden (Peters vd., 2005) türer ve Kretase-Tersiyer zaman aralığına işaret eder (Ekweozor ve Udo, 1988; Moldowan vd., 1994; Riva vd., 1988; Safaei-Faraji vd., 2021) aynı zamanda deltaik ve kıyıntılı çökeltme ortamlarını temsil eder (Nazir ve Fazeelat, 2014). Söz konusu örnekte olenean bolluğu çok düşük miktarda kaydedilmiştir.



Şekil 24. SK5 sondaj kuyusuna ait SK5-5 nolu örneğin a) m/z 191 ve b) m/z 217 kütle kromatogram pikleri

SK5-5 nolu örneğin $C_{31}22R/C_{30}H$ oranı <1 dir (0.44), dolayısıyla örnekteki C_{30} hopan bolluğu, $C_{31}22R$ hopan bolluğuna göre daha fazladır. C_{31} ve C_{32} homohopanin $22S/(22S + 22R)$ oranları sırasıyla 0.58 ve 0.59 olarak hesaplanmıştır. C_{35}/C_{34} HH oranı 0.45 olarak hesaplanırken, homohopan indeksi (HHI) oldukça düşük olup 0.05 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17).

Tablo 17. SK5-5 nolu örneğe ait GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri

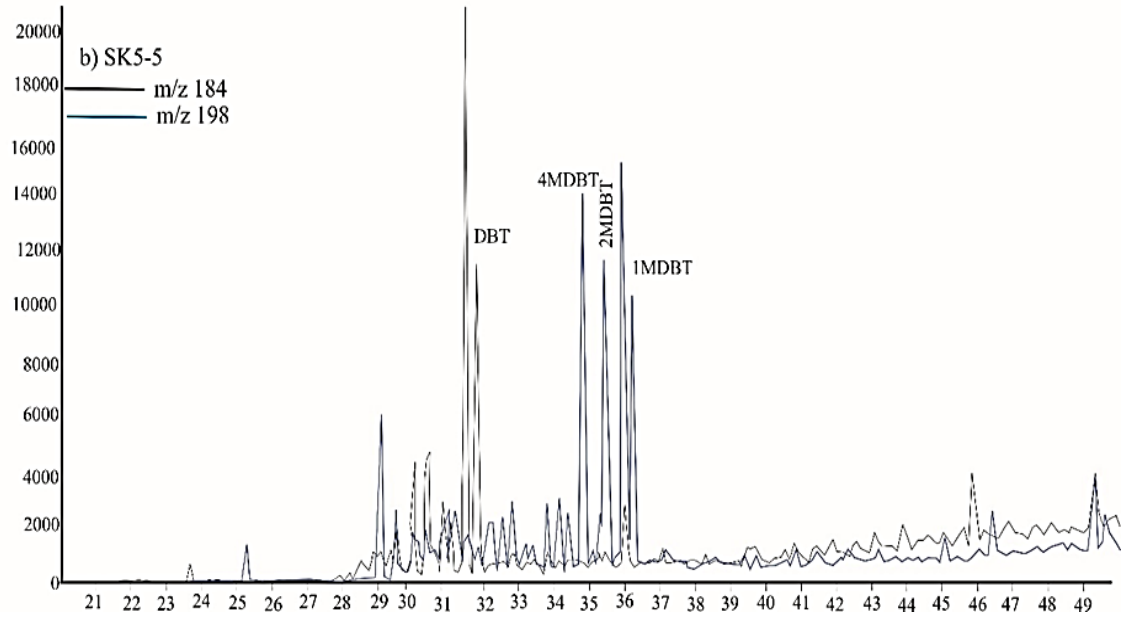
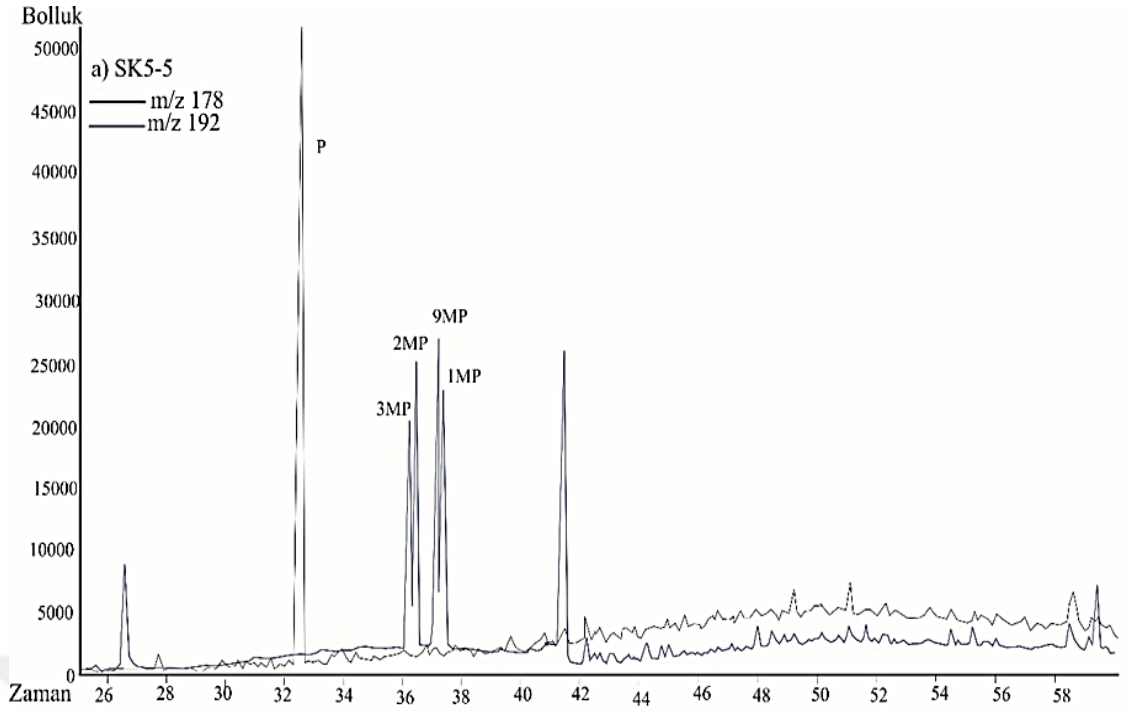
Sondaj SK5-5 nolu örnek			
Terpan		Phenanthren	
C ₁₉ /C ₂₃ TT	0.79	MPI1	0.62
C ₂₄ /C ₂₃ TT	0.52	MPI2	0.87
C ₂₆ /C ₂₅ TT	0.37	MPI3	0.89
C ₂₄ Tet/(C ₂₄ Tet + C ₂₃ TT)	0.73	MPR	1.10
Ts/(Ts+Tm)	0.25	MPR1	0.39
C ₂₉ NH/(C ₂₉ NH+C ₂₉ NM)	0.91	MPR2	0.43
C ₃₀ H/(C ₃₀ H+C ₃₀ M)	0.86	MPR3	0.34
C ₂₉ /C ₃₀ hopan	0.69	MPR9	0.47
C ₃₁ H22R/C ₃₀ H	0.44	Log(1MP/9MP)	-0.08
C ₃₁ H22S/22(S+R)	0.58	Dibenzotiyofen	
C ₃₂ H22S/22(S+R)	0.59	DBT/P	0.21
Gamaseran/C ₃₀ hopan	0.07	MDR	1.28
C ₃₅ /C ₃₄ HH	0.45	MDR'	0.56
HHI	0.05	Steroid	
Steran/Hopan	0.15	TA(I)/TA(I+II)	0.15
Steran		MA(I)/MA(I+II)	0.09
C ₂₇ Dia/(Dia+Reg) steran	0.87	C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ MA str. (%)	29.13,58
C ₂₉ αααS/(S+R) steran	0.48	C ₂₉ /C ₂₇	1.98
C ₂₉ ββ/(ββ+αα) steran	0.46		
C ₂₇ ,C ₂₈ ,C ₂₉ steran (%)	30, 10, 60		

TT = trisiklik terpanlar, Tet = tetrasiklik terpanlar, H = hopan, M= Moretan, NH= Norhopan, NM= Normoretan, HHI = homohopan indeksi ((HHI = C₃₅/ΣC₃₁₋₃₅ 22S ve 22R homohopanlar; Peters ve Moldowan 1991), Steranlar/hopanlar= C₂₇-C₂₉ regular steranlar/C₂₉-C₃₅ 17α-hopanlar. Dia: diasteranlar; Reg: regular steranlar; Ts:18α-22.29.30-trisnorhopan; Tm: 17α- 22.29.30-trisnorhopan, MPI=(2MP+3MP)/(1MP+9MP), TAI/(TAI+TAII)= (C₂₀+C₂₁)/(C₂₀+C₂₁+C₂₆+C₂₇+C₂₈), MA(I)/(MAI+MAII)= (C₂₁+C₂₂)/(C₂₁+C₂₂+C₂₇+C₂₈+C₂₉)

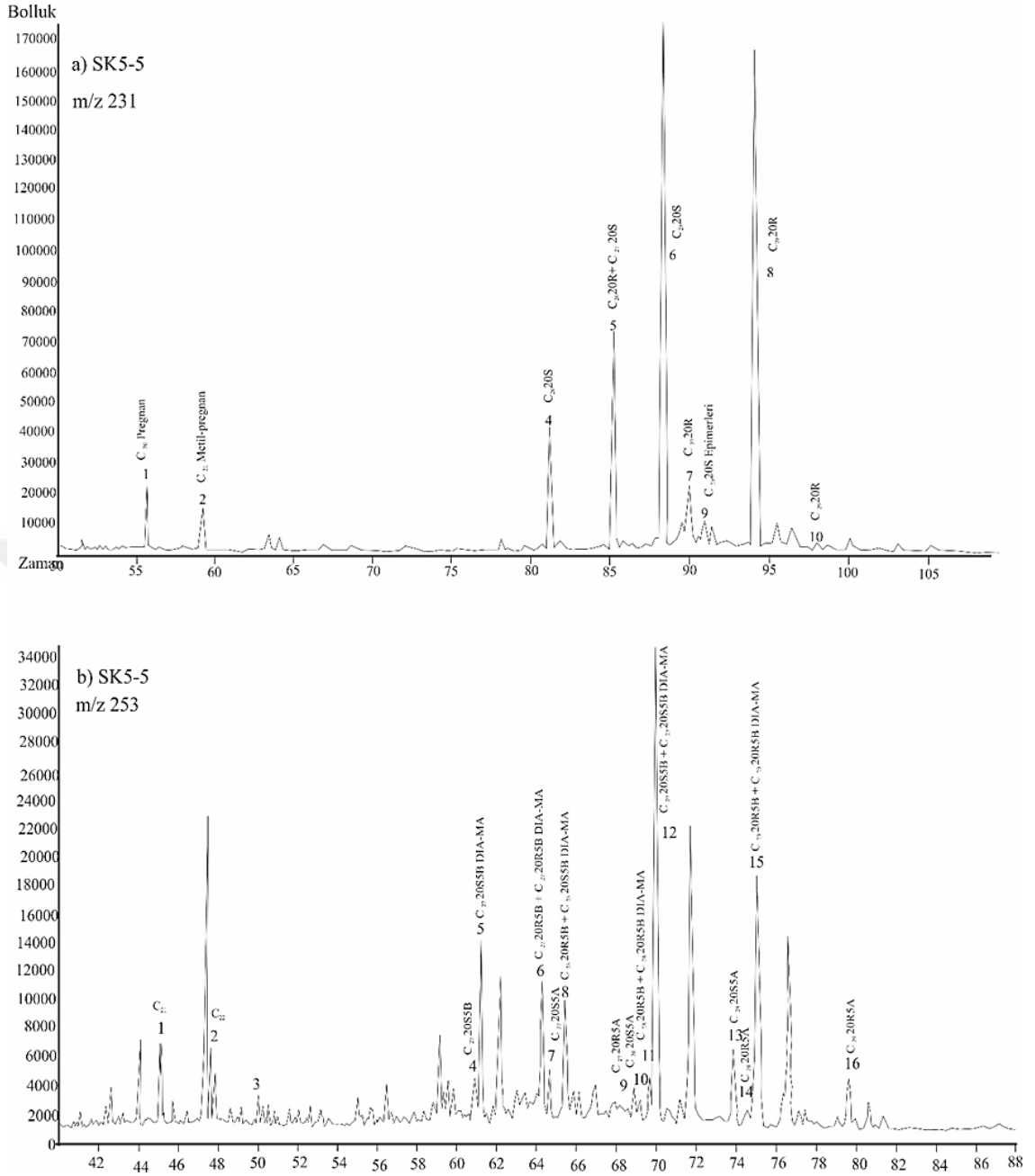
Analiz edilen örneğin steran bolluğu diasterana göre daha yüksektir. C₂₇Dia/(Dia+Reg) steran oranı 0.87 olarak hesaplanmıştır ve C₂₇ diasteranların bolluğu, C₂₁-C₂₂ steran (homopregnan ve pregnan) gibi kısa zincirli steranları gösterir. C₂₉αααS/(S+R) steran ve C₂₉ββ/(ββ+αα) steran oranları sırasıyla 0.48 ve 0.46 olarak tespit edilmiştir. Steranlar 20R konfigürasyonuna ααα formunda bulunmakta ve organik maddenin ısısal olgunlaşması ile 20R'den 20S konfigürasyonuna dönüşmektedir. Olgunlaşmanın artmaya başlaması ile 0 değerinden uzaklaşarak 0.52–0.55 denge değerine ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1980) ve incelenen örnekte C₂₉αααS/(S+R) steran oranı denge değerine yaklaşmış, ancak bu aralıkta değildir. Isısal olgunluğun artmasıyla birlikte 0.67–0.71 denge aralığına ulaşan C₂₉ββ/(ββ+αα) steran oranının SK5-5 örneğinde denge aralığında olmadığı görülmektedir. İncelenen örneğin, C₂₉ (stigmastan) steranı, C₂₈ (ergostan) ve C₂₇ (koleston) steranlara kıyasla daha yüksek bolluğuyla öne çıkmaktadır (Şekil 24b). C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ değerleri sırasıyla %30, %10 ve %60 (C₂₉>C₂₇>C₂₈) olarak hesaplanmıştır. C₂₇ steranın bolluğu denizel organik maddenin bolluğunu gösterir (Huang

ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987). Söz konusu örneğin Steran/hopan oranı 0.15 olarak tespit edilmiştir, bu değere göre kayacın hopan konsantrasyonunun sterana göre oldukça baskın olduğu söylenebilir. (Tablo 17).

SK5-5 nolu örneğin m/z 178 ve 192 kütle kromatogramlarında Fenantren (P) Metil-fenantrenlardan (MP)'ye göre oldukça yüksektir. Metil-fenantrenların dağılımları benzerlik göstermekte olup en yüksek değer 9MP'de ölçülmüştür (Şekil 25a). m/z 184 ve 198 kütle kromatogramlarında en yüksek değer 4 Metil-dibenzotiyofen (4MDBT)'e aittir. Bunu sırasıyla 2MDBT, 1MDBT takip etmektedir ve Dibenzotiyofen (DBT) bolluk değeri yaklaşık 2MDBT bolluk değerine eşittir (Şekil 25b). Örneğin DBT/P ve MDR (4MDBT/1MDBT) oranları sırasıyla 0.21 ve 1.28 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17). m/z 231 kütle kromatogramında en yüksek değer C₂₈ triaromatik steroide ait iken en düşük değer C₂₇ triaromatik steroidde kaydedilmiştir (Şekil 26a), TAI/(TAI+TAII) oranı 0.15 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17). m/z 253 kütle kromatogramında en yüksek değer C₂₉20S5B+C₂₉20S5B DIA-MA monoaromatik steroide aittir ve bunu C₂₉20R5B+C₂₉20R5B DIA-MA monoaromatik steroidi takip etmektedir (Şekil 26b). C₂₉ monoaromatik steroid en yüksek değere sahipken, en düşük değer C₂₇ monoaromatik steroide ait olup, sıralama monoaromatik steroid C₂₉>C₂₇>C₂₈ (%58, %29, %13) şeklindedir ve C₂₉/C₂₇ oranı 1.98 olarak hesaplanmıştır. MAI/(MAI+MAII) oranı çok yüksek olmayıp 0.09 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17).



Şekil 25. SK5-5 nolu örneğin a) m/z 178 ve 192, b) 184 ve 198 kütle kromatogramları



Şekil 26. SK5-5 nolu örneğin a) m/z 231 ve b) m/z 253 kütle kromatogramları

3.2.3.3. Duraylı Karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$)

Duraylı karbon izotopik parametreleri ($\delta^{13}\text{C}$) organik maddenin hangi kaynaktan (karasal damarlı bitkiler, sucul bitki örtüsü, alg, mikrop, çözünmüş organik madde, parçacık organik madde) türediğini tespit etmek için kullanılır, çünkü bu parametre bitki toplulukları tarafından fotosentez için kullanılan karbon kaynağına bağlıdır (Whiticar, 1996; Lamb vd., 2006; Samanta vd., 2013; Kumar vd., 2021). C_3 bitkileri fotosentetik yol olarak Calvin-Benson döngüsünü kullanırlar. Atmosferik CO_2 , RUBISCO (ribuloz 1.5 bifosfat karboksilaz) enzimi 3 karbonlu bu fotosentezin ilk ürünü, 3-Fotogliserik asit (3-

PGA) olarak bilinen bir bileşiktir. Ayrıca C₄ bitkileri Hatch ve Slack fotosentez yolunu kullanırlar. Bu süreçte, atmosferik CO₂ başlangıçta Fosfoenolpiruvat karboksilaz (PEP karboksilaz) enzimi yardımıyla mezofil hücrelerinde dört karbonlu yapıya sabitlenir, oksaloasetik asit (OAA) olarak bilinen bir bileşik üretir (Kumar vd., 2021). Karasal damarlı C₃ bitkilerinden türeyen organik maddelerin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri ‰ -22 ile -33 arasında değişmektedir, oysaki C₃ sucul bitkilerin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri ‰ -13 ile -27 arasında değişiklik göstermektedir (Whiticar, 1996). C₄ bitkilerin $\delta^{13}\text{C}$ izotopu ‰ -13 ile ± 4 değerleri ile karakteristiktir (Meyers, 1994; Samanta vd., 2013). C₃ bitkilerinin hâkim olduğu havzalarda büyüyen tatlı su alglerinin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri ‰ -26 ile -30 arasında değişmektedir (Schidlowski vd., 1983; Meyers, 1994; Middelburg ve Nieuwenhuize, 1998; Lamb vd., 2006; Samanta vd., 2013), bunlar deniz yosunlarından (‰ -16 ile -23 arasındadır, Haines, 1976; Meyers, 1994) daha hafiftirler. Kıyı ve açık deniz ortamındaki bakterilerin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri kaynaklarına bağlı olarak ‰ -12 ile -27 arasında değişiklik sunmaktadırlar (Coffin vd., 1989). Sonuç olarak, karasal bitkiler, sucul bitkilere göre $\delta^{13}\text{C}$ izotopu ‰ daha hafiftirler, ¹³C bakımından daha fazla zenginleşmişlerdir ($\delta^{13}\text{C}$ izotopu değeri karasal bitkiler için ‰ -22 ile -33 arasında değişmektedir, ortalama -27 ve sucul bitkiler için ise ‰ -13 ile -27 arasında değişmektedir). Deniz suyunun çözünen organik karbon (DOC) $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri ‰ -22 ile -25 arasında değişirken, tatlı suyun çözünen organik karbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri ‰ -26 ile -28 arasında değişiklik göstermektedir (Peterson vd., 1994).

SK5 nolu sondaj kuyusuna ait SK5-5 nolu örneğe $\delta^{13}\text{C}$ izotop analizi uygulanmıştır ve ölçülen Bulk, doymun ve aromatik izotop değeri sırasıyla ‰ -24.94, -25.14 ve -24.99 olarak kaydedilmiştir (Tablo 18). Bu değer hem karasal damarlı bitkilerin hem de sucul bitkilerin izotop değerleri arasında yer almakta olup, denizel ortam izotop değeri ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 18. SK5 nolu kuyuya ait SK5-5 nolu örneğin Doymun, Bulk ve Aromatik hidrokarbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri

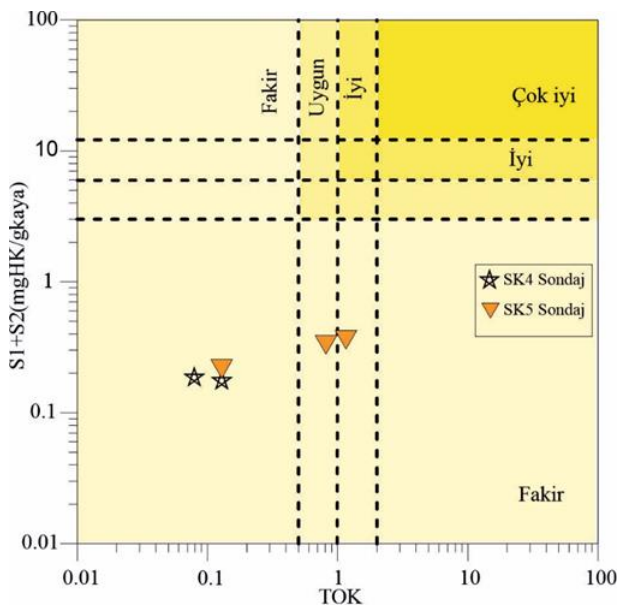
Örnek No	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)		
	SAT (Doymuş Hidrokarbon)	BULK	ARO (Aromatik Hidrokarbon)
SK5-5	-25.14	-24.94	-24.99

3.2.4. Organik Madde Miktarı

SK4 nolu kuyuya ait 2 adet ve SK5 nolu kuyuya ait 1 adet kireçtaşı örneğinin TOK değerleri oldukça düşük olup, Jarvie (1991)'nin yapmış olduğu kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre yetersiz, Beaumont ve Foster (1999)'e göre ise zayıf kaynak kaya potansiyeline sahip olduğu görülmektedir (Tablo 19). SK5 nolu kuyuya ait 2 örneğin TOK değerleri yüksek olup, 1 örnek Jarvie (1991) ve Beaumont ve Foster (1999)'e göre sırasıyla orta ve iyi kaynak kaya, 1 örnek ise yeterli ve çok iyi kaynak potansiyeline sahiptir (Tablo 19). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramı kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda SK5 kuyusundan 2 örnek uygun-iyi, diğer örnekler ise fakir kaynak kaya alanında yer almaktadır (Şekil 27). Bu veriler ışığında SK5 kuyusuna ait 2 örnek TOK içeriği bakımından kaynak kaya potansiyeline sahip, SK4 kuyusu örneklerinin ve SK5 kuyusundan 1 örneğin ise TOK içeriği bakımından kaynak kaya potansiyeli bulunmadığı söylenebilmektedir.

Tablo 19. Sondaj Kuyularına (SK4 ve SK5) ait örneklerin TOK değerleri dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre kaynak kaya potansiyeli

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
SK4-1	0.08	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
SK4-4	0.13	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
SK5-1	0.13	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
SK5-5	0.82	Marjinal/Orta	Uygun
SK5-6	1.17	Yeterli	Çok iyi



Şekil 27. SK4 ve SK5 nolu sondaj kuyularına ait örneklerin TOK ve S_1+S_2 diyagramında dağılımları (Kostova vd., 2022)

3.2.5. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı

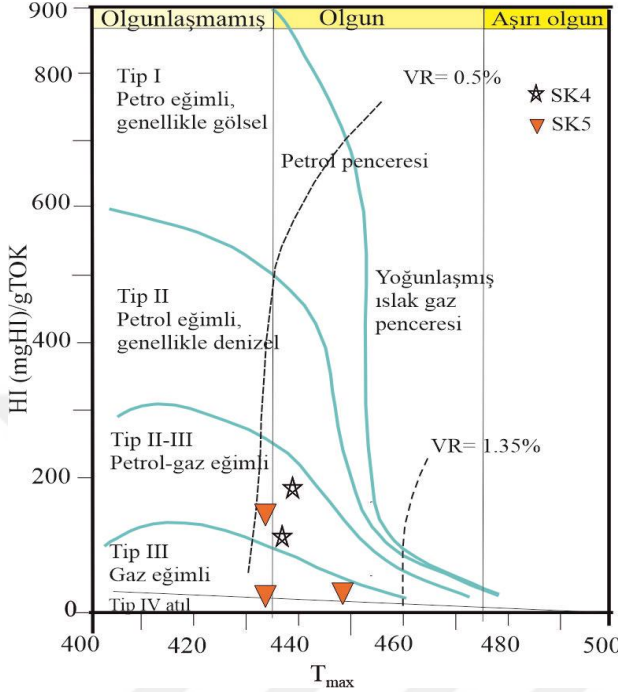
TOK, piroliz (Rock-Eval), GC, GC-MS ve $\delta^{13}\text{C}$ izotop analiz sonuçları kullanılarak organik maddenin tipi ve kaynağı tespit edilebilmektedir. SK4 ve SK5 kuyularına ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için öncelikle TOK ve piroliz analiz sonuçlarından elde edilen HI, OI değerleri, S_2/S_3 oranı ve HI- $T_{\max}$ diyagramı kullanılmıştır. SK4 nolu sondaj kuyusuna ait örneklerin HI, OI değerleri ve S_2/S_3 oranları sırasıyla 115-188 mg Hk/g TOK (ortalama 151.5 mg Hk/g TOK), 231-375 mg CO_2/g TOK (ortalama 303 mg CO_2/g TOK) ve 0.50-0.50 (ortalama 0.50) aralığında değişim göstermekte olup (Tablo 15), orta HI ve yüksek OI değerlerine sahiptir. SK5 nolu sondaj kuyusuna ait örneklerin HI, OI değerleri ve S_2/S_3 oranları sırasıyla 26-146 mg Hk/g TOK (ortalama 67.33 mg Hk/g TOK), 37-223 mg CO_2/g TOK (ortalama 109.33 mg CO_2/g TOK) ve 0.39-0.83 (ortalama 0.63) aralığında değişim göstermekte olup (Tablo 15), düşük HI ve OI değerlerine sahiptir. Örnekler HI içeriklerine göre sınıflandırıldığında SK4 kuyusuna ait 2 örnek Tip III kerojen içeriğine ve gaz/petrol türetme eğilimine, SK5 kuyusuna ait 2 örnek Tip IV kerojen içeriğine ve sadece gaz türetme potansiyeline sahip, 1 örnek ise Tip III kerojen içeriğine ve gaz/petrol türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir (Jones. 1984). Peters (1986) sınıflamasına göre SK4 nolu kuyuya ait 1 örnek gaz-petrol karışımı, diğer örnek sadece gaz, SK5 kuyusuna ait bütün örnekler sadece gaz türetme potansiyeline sahiptir (Tablo 20).

Tablo 20. Sondaj kuyularına (SK4 ve SK5) ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Hidrokarbon türü (Peters, 1986)
SK4-1	188	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
SK4-4	115	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
SK5-1	146	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
SK5-5	30	Tip IV (Gaz eğilimine sahip)	Gaz
SK5-6	26	Tip IV (Gaz eğilimine sahip)	Gaz

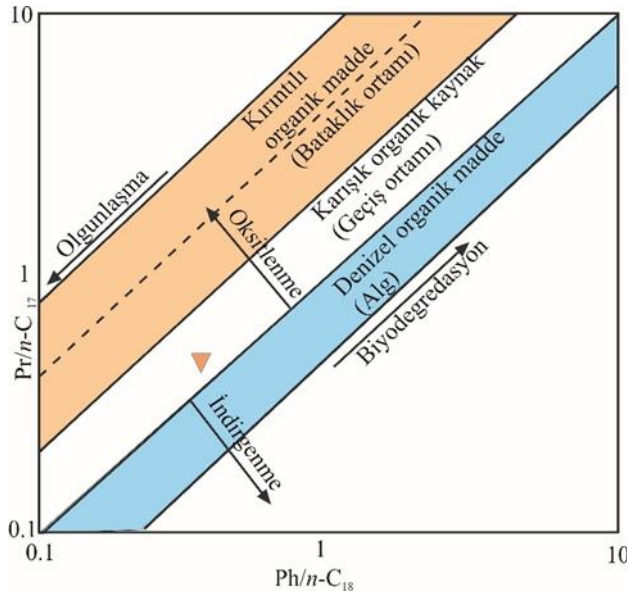
Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) dikkate alındığında, SK4 ve SK5 kuyularına ait kireçtaşı örnekleri Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre gaz türetme potansiyeline sahip Tip III kerojen, Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre ise Tip IV kerojen içeriğine sahip organik maddeyi işaret etmektedir

(Tablo 5). Ayrıca HI- T_{max} diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde SK4 kuyusuna ait 2, SK5 kuyusuna ait 1 örneğin Tip II-III kerojen (petrol-gaz eğilimli), SK5 kuyusuna ait 2 örneğin ise Tip III kerojen (gaz eğilimli) alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 28).



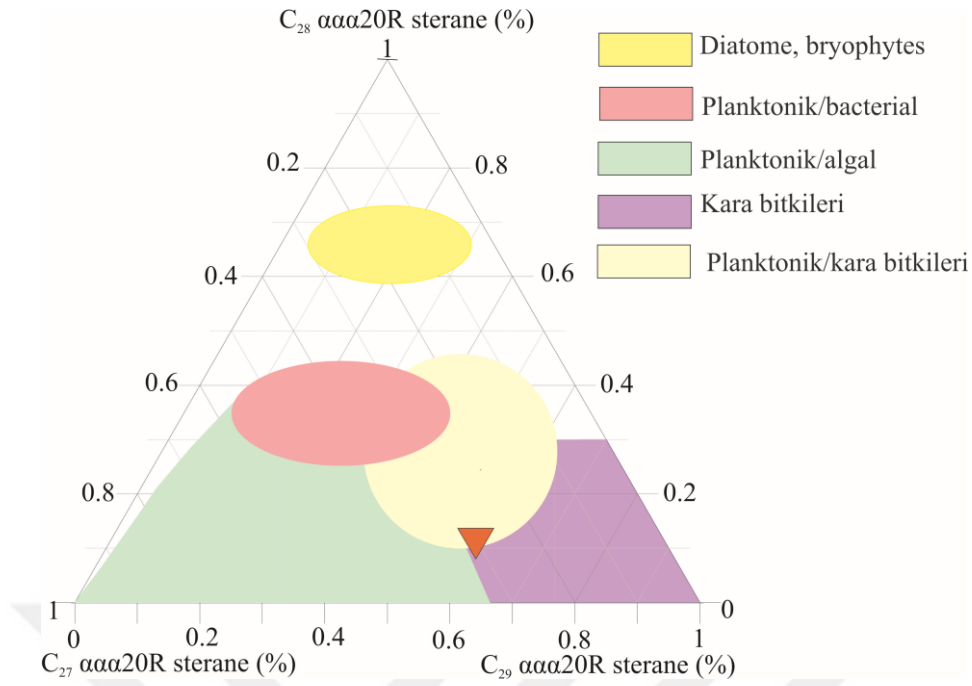
Şekil 28. SK4 ve SK5 kuyularına ait kireçtaşı örneklerinin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021)

SK5 nolu sondaj kuyusundan seçilen SK5-5 nolu örneğin gaz kromatogramları düşük-yüksek ağırlıklı n-alkanlara sahiptir ve n-alkan dağılımı $n-C_{14}$ – C_{33} aralığında değişim göstermektedir. Bu dağılım alg/bakteri (Hunt, 1996) ve yüksek karasal bitki karışımını yansıtmaktadır (Eglinton ve Hamilton, 1967; Killops ve Killops, 2005; Qiao vd., 2021). $n-C_{17}/n-C_{27}$ oranı 0.76 olarak hesaplanmıştır (<1) ve bu oran denizel organik maddenin, karasal organik maddeye olan oranını yansıttığı için söz konusu alanda karasal organik maddenin daha baskın olduğunu göstermektedir. Hesaplanan TAR (Karasal organik maddenin, sucul organik maddeye oranı) değerleri de bunu destekler niteliktedir, çünkü TAR değeri 1.22 (>1) olarak hesaplanmıştır. Yukarıda bahsedilen bu değerler ortamda hem karasal hem de denizel organik maddenin mevcut olduğunu yansıtmaktadır. Pr/ $n-C_{17}$ ve Ph/ $n-C_{18}$ diyagramı (Shanmugam, 1985) çökelme ortamını yorumlamak için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Söz konusu diyagramda incelenen örnek karışık organik kaynak (geçiş ortamı) alanına yerleşmiştir (Şekil 29).



Şekil 29. SK5-5 nolu örneğin Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ diyagramındaki yeri (Shanmugam, 1985)

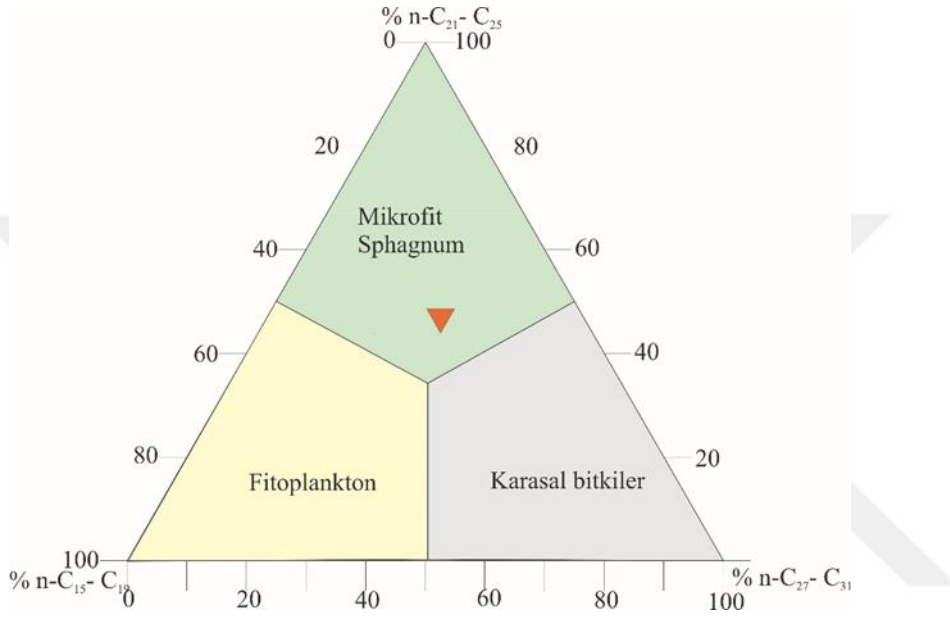
Biyomarker bileşenlerden olan hopan, birincil olarak bakterilerden, steran ise yüksek bitki ve alglerden türerler (Rohmer ve Outrissan, 1976). Yüksek C₁₉ ve C₂₀ TT miktarları karasal organik maddeyi gösterirken (Peters vd., 2005), C₂₃ TT hakimiyeti ise indirgen denizel karbonat ortamını ve denizel organik madde girdisini işaret etmektedir (Waples and Machihara, 1991; Tao vd., 2015; Qiao vd., 2021). SK5-5 nolu örneğin C₁₉/C₂₃ TT oranı <1 olarak hesaplanmış ve denizel organik madde hakimiyetine işaret etmektedir. Yüksek C₂₄Tet/(C₂₄Tet+C₂₃TT) oranı organik maddenin karasal ve sucül algal-bakterial organik madde karışımından ibaret olduğunu göstermektedir (Alexander vd., 1983; Connan vd., 1986; Peters vd., 2005). Analizi yapılan örneğin C₂₄Tet/(C₂₄Tet+C₂₃TT) oranı >0.5 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17) ve organik maddenin hem karasal hem de sucül alg ve bakterilerden türediğini teyit etmektedir. İncelenen örneğin steran/hopan oranı çok düşük olup 0.15 olarak hesaplanmıştır, bu oran organik maddede bakteri hakimiyetine işaret etmektedir. C₂₉ steranlar kıtasal yüksek bitkilerden türerken, C₂₇ steranlar ise genellikle alg kökenlidirler (Huang ve Meinschein, 1979; Moldowan vd., 1986; Volkman, 2003), incelenen örnekte C₂₉ααα20R>C₂₇ααα20R>C₂₈ααα20R sıralaması görülmektedir. Buna göre örnekte C₂₉ααα20R steranın C₂₈ααα20R ve C₂₇ ααα20R steranlara olan baskınlığı organik maddenin planktonik/karasal bitkilerden geldiğini göstermektedir (Şekil 30).



Şekil 30. SK5-5 nolu örneğin C_{27} , C_{28} ve $C_{29}\alpha\alpha 20R$ steranları diyagramındaki yeri (Huang ve Meinschein 1979; Qiao vd.. 2021)

1MP gibi aromatik bileşenler, iğne yapraklı bitkilerden türer ve direkt karasal kökenli organik maddeyi gösterirler, dolayısıyla Log (1MP/9MP) oranı karasal organik madde göstergesi olarak kullanılır (Alexander vd., 1988). Log (1MP/9MP) oranı incelenen örnekte de -0.08 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17) ve organik maddenin karışık olduğuna işaret etmektedir. Bazı fitoplankton ve mikroalgler aromatik bileşen olan C_{29} sterol üretse de bu sterolün asıl kaynağını karasal bitkiler oluşturmaktadır (Volkman vd., 1999; Volkman, 2003; Kostova vd., 2022). C_{28} steroller denizel mikroalglerde (Diyatomalar; Barrett vd., 1995; Volkman vd., 1998; Volkman, 2003) daha bol miktarda bulunurken, C_{27} steroller ise tipik olarak denizel fitoplanktonlardan türerler (Brassell ve Eglinton, 1981; Volkman, 1986). Bundan dolayıdır ki C_{29}/C_{27} sterol oranı ortamdaki karasal/fitoplankton organik maddenin nispi oranını belirlemek için kullanılır. C_{29}/C_{27} sterol <1 ise çökelme ortamında fitoplankton/algal girdinin daha hâkim olduğunu göstermektedir. İncelenen örneğin C_{29}/C_{27} oranı >1 olup, ortamdaki karasal organik madde hakimiyetine işaret etmektedir. Ancak, C_{29} steroller, sitosterolden (Kimyasal yapısı kolesterole benzeyen fitosterollerden biri) ziyade stigmastanol (Birçok bitkilerde bulunan kimyasal bileşik) ile temsil edilirler, bu da aneorobik ortamlarda kısa zincirli n-alkanlarda çift numaralı n-alkan bolluğunun gözlenmesi demektir (Welte ve Ebhardt, 1968; Welte ve Waples, 1973). Bu bağlamda yüksek C_{29}/C_{27} oranının sadece karasal bitki

hakimiyetini değil aynı zamanda sucul bitkilerinde varlığına işaret edeceği akıldan çıkarılmamalıdır. Bu çalışmada % n-C₁₅-C₁₉, %n-C₂₁-C₂₅ ve %n-C₂₇-C₃₁ üçgen diyagramı yüksek C₂₉/C₂₇ oranının hem karasal hem de sucul bitkilerden kaynaklandığını doğrulamaktadır (Şekil 31). Ayrıca SK5-5 örneğinin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değeri, karasal damarlı bitkilerin izotop değerleri (‰ -22 - -33) ile sucul bitkilerin izotop değerleri (‰ -13 - -27) arasında yer almaktadır. Dolayısıyla incelenen organik maddenin karasal damarlı bitkilerle, sucul organizmanın karışımı olduğu ortaya çıkmaktadır.

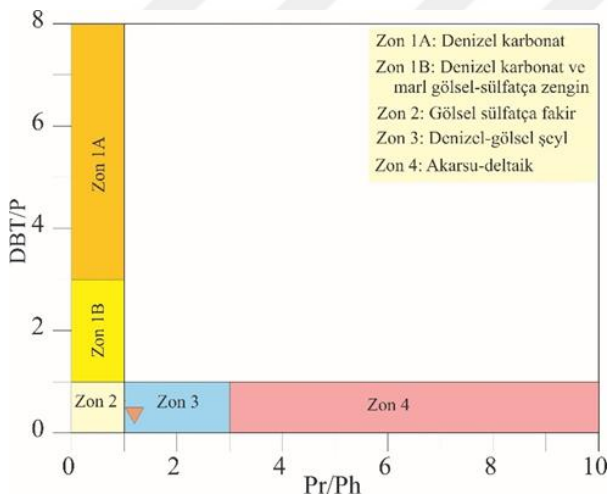


Şekil 31. SK5-5 nolu örneğin n-C₁₅-C₁₉, n-C₂₁-C₂₅ ve n-C₂₇-C₃₁ üçgen diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)

Denizel ortamlarda C₂₄/C₂₃ TT oranının düşük olması beklenmektedir (Peters vd., 2005), SK5-5 nolu örneğin C₂₄/C₂₃ TT oranı hem denizel hemde karasal organik madde girdisine işaret etmektedir. Gamaseran/hopan oranının çok düşük olması ortamda çok çok az oranda tuz olduğunu göstermektedir. C₃₁22R/C₃₀H oranı denizel ortamlar için >0.25, gölsel ortamlar için ise <0.25 dir (Peters vd., 2005). Bu çalışmada, SK5-5 nolu örnek için 0.44 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17), bu oran incelenen kireçtaşı örneğinin denizel bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. Yüksek C₃₅ homohopan oranı, evaporitik ve oksijensiz ortamların en önemli göstergelerinden biridir (Boon vd., 1983; Connan vd., 1986), bu bağlamda C₃₅/C₃₄ homohopan oranı çökeltme ortamlarının redoks şartlarını yorumlamak için kullanılmaktadır ve düşük oranlar (<1) kaynak kaya için oksik-dioksik şartları işaret etmektedir (Curiale vd., 1985). C₃₅/C₃₄ 22S ve 22R homohopan oranı incelen örnek için 0.45 olarak hesaplanmıştır ve çökeltme ortamının oksik-dioksik olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca düşük HHI değerleri oksijenli ve/veya sülfatça fakir, aynı zamanda

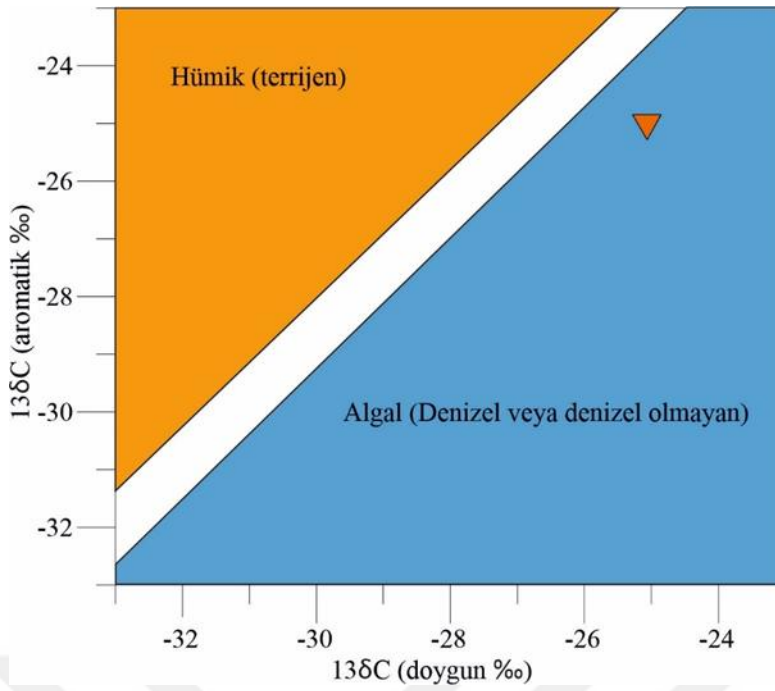
kırıntılı çökelme ortamlarını göstermektedir (Köster vd., 1997; Peters vd., 2005) SK5 sondaj kuyusuna ait örneğin HHI değeri 0.05 olarak hesaplanmıştır, dolayısıyla oksijenli karasal-denizel geçişi göstermektedir. Ayrıca düşük C_{29}/C_{30} hopan oranı (<0.75) şeyilli veya kırıntılı kaynak kayacı gösterirken, yüksek C_{29}/C_{30} hopan oranı (>0.75) ise evaporitik ve karbonat kaynak kayacın temsilcisidir (Zumberge, 1984; Connan vd., 1986; Ten Haven vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993; Safaei-Farouji vd., 2021). İncelenen örneğin C_{29}/C_{30} hopan oranı 0.69 olarak hesaplanmıştır ve kayacın şeyilli olduğunu göstermektedir. Yüksek C_{27} steran miktarı denizel ortamı, yüksek C_{29} steran miktarı ise karasal ortamı temsil etmektedir (Peters vd., 2005). SK5-5 nolu örnekte $C_{29}>C_{27}>C_{28}$, sıralaması gözlenmektedir ve buna göre ortamın deniz-kara geçişi olduğu düşünülmektedir.

Dibenzotiyofenin (DBT), Fenentren (P) oranı (DBT/P) daha çok kaynak kayanın litolojisi ve ortamını yorumlamak için kullanılmaktadır (Hughes vd., 1995), ve yüksek DBT/P oranı kaynak kayanın karbonat olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada, DBT/P oranı sondaj kuyusu örneği (SK5-5) için 0.21 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17) ve Pr/Ph vs DBT/P diyagramında örnek denizel-gösel şeyl alanına yerleşmiştir (Şekil 32).



Şekil 32. SK5-5 nolu örneğin Pr/Ph–DPT/P diyagramındaki yeri (Hughes vd., 1995)

Deniz suyunun çözünen organik karbon (DOC) $\delta^{13}C$ izotop değerleri (‰ -22 ile -25), tatlı suyun çözünen organik karbon $\delta^{13}C$ izotop değerlerine göre (‰ -26 ile -28) daha yüksektir. İncelenen örneklerin bulk $\delta^{13}C$ izotop değerleri -24.94 olarak ölçülmüştür ve bu da deniz suyunun organik karbon $\delta^{13}C$ izotop değerleri arasında yer almaktadır. Ayrıca, Sofer (1984) tarafından geliştirilen $\delta^{13}C$ aromatik izotop değerlerinin ve $\delta^{13}C$ doymuş izotop değerlerine karşı çizilen diyagramda incelenen örnek algal (denizel veya denizel olmayan) bölgede yer almıştır (Şekil 33).



Şekil 33. SK5-5 nolu örneğin $\delta^{13}\text{C}$ doğun- $\delta^{13}\text{C}$ aromatik diyagramındaki yeri (Sofer, 1984)

Ayrıca, SK4 ve SK5 ait kireçtaşı örneklerinin paleo-çökelme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları kullanılmıştır (Tablo 21).

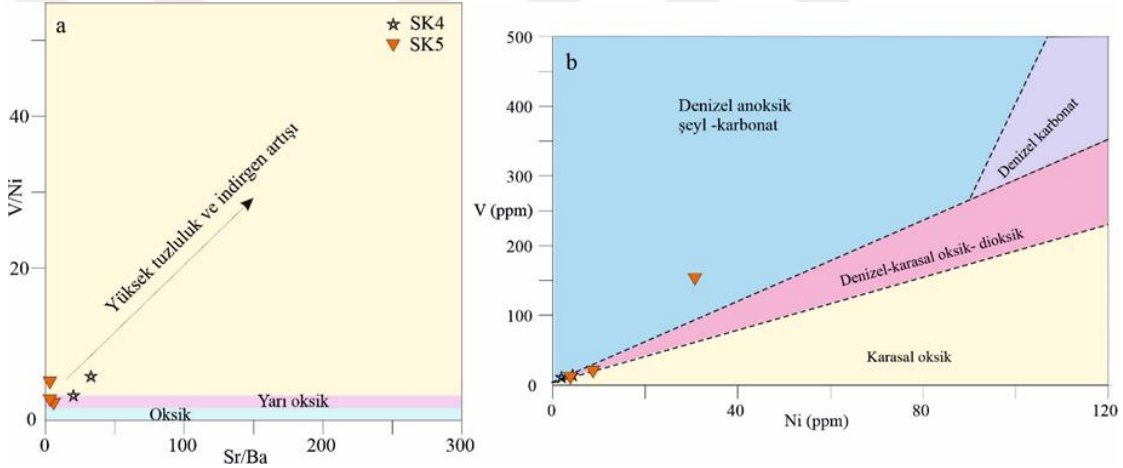
SK4 nolu kuyuya ait örneklerin TS değeri %0.03–0.07 (ortalama %0.05) arasında değişmektedir, dolayısıyla değerler <0.5 dir ve ortamın denizel olmadığına işaret etmektedir. Örneklerin Sr/Ba oranı 21.00–33.65 arasında değişmekte olup ortalama 27.33 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba'nın bu yüksek oranı ortamın yüksek tuzluluğuna işaret etmektedir, ancak incelenen örneklerin kireçtaşı olduğunu, yüksek oranda Sr içerdiği göz önünde bulundurulmalıdır. İncelenen örneklerin V/Ni oranları 3.26–5.79 arasında değişmekte olup ortalama 4.52 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler, SK4'e ait kireçtaşlarının az tuzlu ve yarı indirgen bir ortamda çökelindiğini işaret etmektedir (Şekil 34a). Ayrıca Ni-V diyagramında örnekler denizel-karasal oksik-dioksik alanında yer almaktadırlar (Şekil 34b).

SK5 nolu kuyuya ait örneklerin TS değeri %0.02–0.20 (ortalama %0.11) arasında değişmektedir, dolayısıyla değerler <0.5 dir ve ortamın az tuzlu olduğuna işaret etmektedir. Örneklerin Sr/Ba oranı 4.00–6.85 arasında değişmekte olup ortalama 5.00 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba'nın bu yüksek oranı ortamın yüksek tuzluluğuna işaret etmektedir, bu örneklerde Sr/Ba içeriği çok yüksek kaydedilmemiştir. İncelenen örneklerin V/Ni oranları 2.18–4.95 arasında değişmekte olup ortalama 3.26 olarak hesaplanmıştır. Bu verilerden yola çıkarak, SK5 kuyusuna ait kireçtaşlarının az tuzlu ve

yarı indirgen bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Şekil 34a). Ayrıca Ni-V diyagramında örnekler denizel-karasal oksik-dioksik, denizel anoksik şeyl-karbonat geçişinde yer almaktadırlar (Şekil 34b).

Tablo 21. SK4 ve SK5 nolu kuyulara ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri

Sondaj	TS	V	Ni	Sr	Ba	V/Ni	Sr/Ba
Örnek no	%			ppm			
SK4-1	0.07	14	4.30	63	3	3.26	21.00
SK4-4	0.03	11	1.90	67.30	2	5.79	33.65
Ortalama	0.05	12.50	3.10	65.15	2.50	4.52	27.33
SK5-1	0.11	19	8.70	89	13	2.18	6.85
SK5-5	0.20	152	30.70	183.80	46	4.95	4.00
SK5-6	0.02	10	3.80	8.30	2	2.63	4.15
Ortalama	0.11	60.33	14.40	93.70	20.33	3.26	5.00



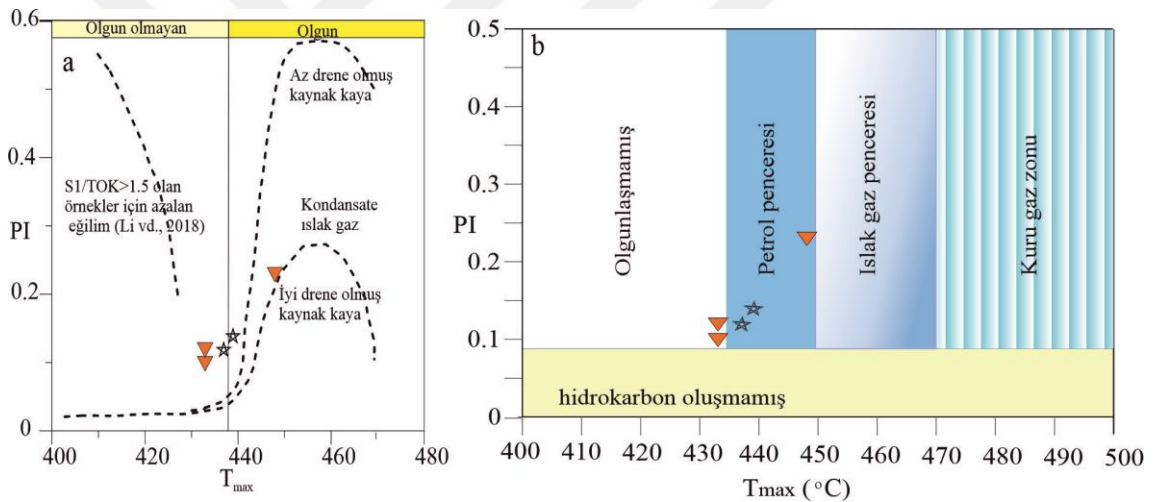
Şekil 34. SK4 ve SK5 kuyularına ait kireçtaşı örneklerinin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)

3.2.6. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen T_{max} ve T_{max}' 'a dayalı hesaplanan vitrinit yansıması (R_o) değerleri (Jarvie vd., 2001), alifatik ve aromatik bileşenler kullanılmaktadır. Örneğin $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran (dengeye ulaşma değeri 0.70 $\beta\beta$), 20S/(20R+20S) homohopan (C_{29} için denge değeri 0.55 dir) (Seifert ve Moldowan, 1986) ve 22S/(22R+22S) homohopan (C_{32} için) oranları termal olgunluk arttıkça artar, dolayısıyla termal olgunluk belirlemede oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Aynı şekilde, 22S/(22R+22S) homohopan oranları termal olarak olgunlaşmamış ile erken olgun aralığını göstermekte oldukça güvenilirdir (dengeye ulaşma değeri 0.55 ile 0.60 aralığıdır, Waples ve Machihara, 1991; Peters vd.,

2005). Aromatik bileşenlerde, $MA(I)/MA(I+II)$, $TA(I)/(TA(I+II))$ (Seifert vd Moldowan, 1978; Mackenzie vd., 1981) ve MDR ($4MDBT/1MDBT$) (Radke ve Willsch, 1994) olgunluk parametresi olarak kullanılmaktadır ve olgunluk arttıkça bu oranlar yükselmektedir. $MA(I)/MA(I+II)$, $TA(I)/(TA(I+II))$ oranları olgunluk arttıkça %0'dan %100 tamamlanmaktadır. Ayrıca Radke (1987) kaynak kaya olgunluğunu MPI-3 değerine göre üç gruba ayırmıştır; $MPI-3 > 1$ ise olgun, $MPI-3 = 0.80-1$ orta olgun, $MPI-3 < 0.80$ ise olgun değildir.

SK4 kuyusuna ait kireçtaşı örneklerinin T_{max} değeri >435 °C ve hesaplanan R_o değerleri >0.70 olarak kaydedilmiştir, dolayısıyla örnekler Mukhopadhyay vd. (1995), Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre ısısal olarak olgundur. Lafargue vd. (1998)'nin geliştirmiş olduğu T_{max} -PI (Şekil 35a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 1 örnek olgunlaşmış bölgesinde, 1 örnek ise olgunlaşmış sınırında yer almaktadır.



Şekil 35. SK4 ve SK5 sondaj kuyularına ait kireçtaşı örneklerinin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları

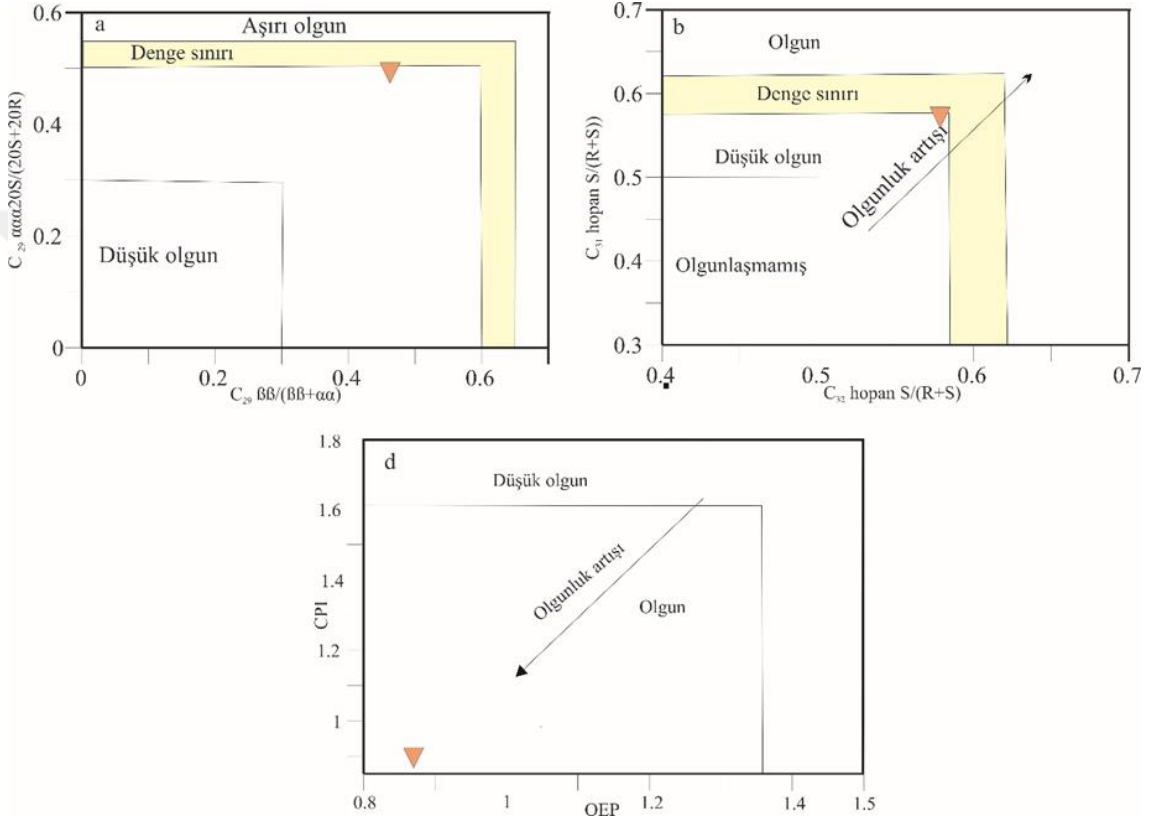
SK5 kuyusuna ait kireçtaşı örneklerinin T_{max} değeri >433 °C ve hesaplanan R_o değerleri >0.63 olarak belirlenmiştir, dolayısıyla örnekler Mukhopadhyay vd. (1995) sınıflamasına göre olgundur. Ancak 2 örneğin T_{max} değeri <435 °C olduğu için Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre bu 2 örnek ısısal olarak olgunlaşmamış, diğer örnek ısısal olarak olgunlaşmıştır. T_{max} -PI diyagramı da bunu doğrulamaktadır, söz konusu diyagramda 1 örnek olgunlaşmış, 2 örnek ise olgunlaşmamış alanında yer almaktadır (Şekil 35a).

$C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran ve $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ steran ile C_{32} hopan S(S+R) ve C_{31} hopan S(S+R) diyagramlarında, SK5 nolu kuyuya ait örnek termal olgunluk olarak petrol

penceresine yakın ancak denge sınırları arasında yer almamaktadır (Şekil 36a, b), OEP ve CPI diyagramında söz konusu örnek olgun bölgesinde yer almaktadır (Şekil 36 c).

Olgunluk göstergelerinden olan $TA(I)/(TA(I+II))$ ve $MA(I)/MA(I+II)$ oranları incelenen örnekte düşük hesaplanmıştır. MPI-3 değeri SK5-5 nolu örnek için 0.89 olarak hesaplanmıştır (Tablo 17) ve orta olgun seviyesine denk gelmektedir.

Termal olgunlaşma parametrelerine göre SK4 ve SK5 nolu sondajlara ait olan kireçtaşı örnekleri olgunlaşmamış-olgun arasında değişiklik göstermektedir.



Şekil 36. SK5-5 nolu örneğin termal olgunluk diyagramları a) $C_{29} \alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$ ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (George vd., 2001), b) C_{31} hopan $S/(S+R)$ ve C_{32} hopan $S/(S+R)$, c) CPI ve OEP, (George vd., 2001; Peters vd., 2005).

SK4 nolu kuyuya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.17-0.18 (ortalama 0.18) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984), <2 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların hidrokarbon türetme ve kaynak kaya potansiyeli taşımadığını, 2-6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların orta derece kaynak kaya potansiyeli, >6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların ise iyi derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. SK4 kuyusuna ait kireçtaşı örnekleri Tissot ve Welte (1984)'e göre hidrokarbon türetme potansiyeline sahip değildir. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları göz önünde

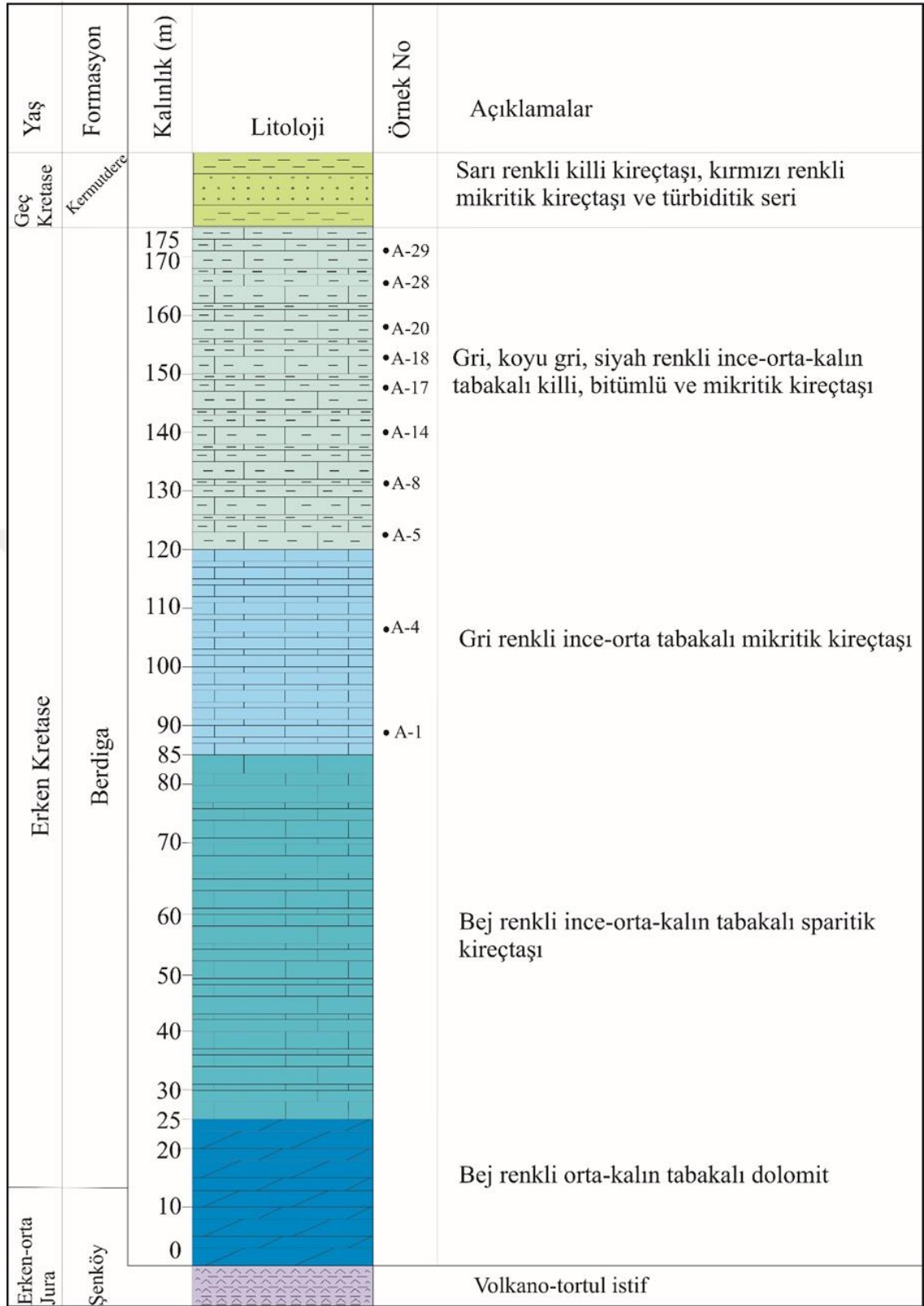
bulundurulduğunda, örneklerin S_1 ve S_2 değerlerinin de oldukça düşük olduğu ve hidrokarbon türetecek potansiyele sahip olmadığı görülmektedir. Buna rağmen, Şekil 35b diyagramına bakıldığında (Chen vd., 2016) SK4 kuyusuna ait örneklerin hidrokarbon üretim bölgesinde yer aldığı görülmektedir. SK5 nolu kuyuya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.21-0.35 (ortalama 0.29) arasında değişmekte olup SK4 kuyusuna göre yüksek olmakla birlikte, Tissot ve Welte (1984) sınıflamasına göre hidrokarbon türetme potansiyeline sahip değildirler. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin S_1 ve S_2 değerlerinin de nispeten düşük olduğu ve hidrokarbon türetme potansiyeli taşımadığı görülmektedir. Buna rağmen, Şekil 35a diyagramında 1 adet örneğin kondanase ıslak gaz bölgesinde yer aldığı, Şekil 35b diyagramında 3 adet örneğin petrol penceresi bölgesinde yer aldığı görülmektedir. Buna dayanarak SK5 kuyusuna ait kireçtaşlarının az da olsa hidrokarbon türetme potansiyeli taşıdığı söylenebilmektedir.

3.3. Akçakale Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)

3.3.1. Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikler

Kesit Gümüşhane Merkez Akçakale Köyü civarından ölçülmüştür (pafta Trabzon H43-a1, başlangıç noktası: 40°26'42"K, 39°32'3"D ve bitiş noktası 40°26'50"K, 39°31'58"D). Bu yörede, Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları Erken–Orta Jura yaşlı volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonfirmiti olarak oturmaktadır ve üzerine Geç Kretase yaşlı sarı renkli killi kireçtaşı, kırmızı renkli mikritik kireçtaşı ve türbidit istiften oluşan Kermutdere Formasyonu uyumlulukla çökelmiştir (Şekil 13).

Birim tabanda gri-bej renkli orta-kalın tabakalı dolomitlerle başlamakta ve 25 m kadar devam etmektedir. Bunun üzerine 60 m kalınlıkta ince-orta-kalın tabakalı bej renkli sparitik kireçtaşları gelmektedir. İstif yaklaşık 35 m kadar gri renkli ince-orta tabakalı mikritik kireçtaşları ile devam etmektedir. Bunun üzerine yaklaşık 55 m kalınlıkta gri, koyu gri renkli ince-orta-kalın tabakalı yer yer killi, bitümlü ve mikritik kireçtaşı ardalanması gelerek son bulmaktadır. İstifin yörede ölçülen kalınlığı 175 m dir (Şekil 37, 38).

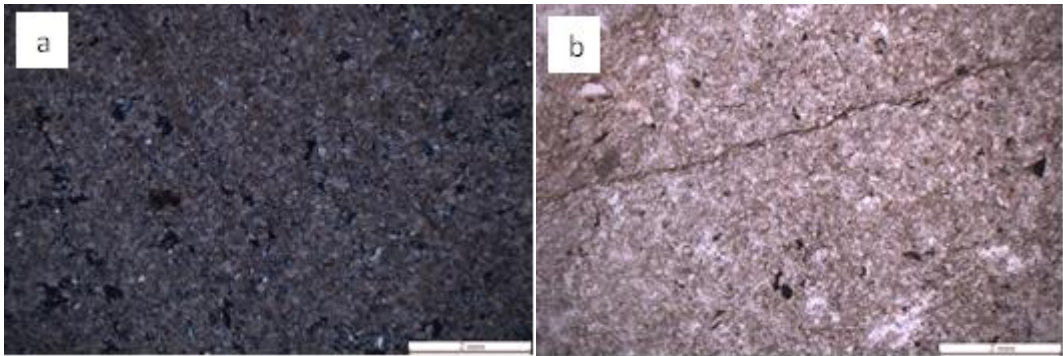


Şekil 37. Akçakale yöresinden ölçülen stratigrafik kesit



Şekil 38. Akçakale yöresinden çekilen bitüm seviyesi içeren kireçtaşı tabakasının arazi görünümü

Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşlarından alınan örneklerin tamamının ince kesiti yapılmış ve mikroskop altında incelenmiştir. Ancak ince kesitlerde çok iyi tanınan veya kayaca yaş verecek netlikte fosile rastlanmamıştır. İncelenen kesitlerden kayacın bağlayıcı malzemesinin genellikle mikrit olduğu (Şekil 39a, b), yer yer erime boşlukları, mikro çatlak ve bu çatlaklardan hidrokarbon olduğu düşünülen akıntıların yanısıra boşlukların olduğu ve bunlara yer yer kırıntılı malzemenin (kuvars tanesi vb.) eşlik ettiği görülmektedir.



Şekil 39. Akçakale ÖSK'ya ait A-1 nolu örneğin ince kesit fotoğrafı (a: Foto 12 çift nikol, b: Foto 37 tek nikol)

3.3.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler

3.3.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Akçakale ÖSK'dan seçilen 9 adet örneğin TOK ve piroliz analizleri yapılmış ve Tablo 22'de verilmiştir.

Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.09 ile %0.45 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.29 olarak hesaplanmıştır. Örneklerin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.02–0.14, 0.22-0.47, 0.05-0.37 mg Hk/g kaya, 76-256 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 427-440 °C arasında değişmektedir. İncelenen örneklerin PY değerleri 0.24–0.61 arasında değişirken, S_1/TOK değerleri ve S_2/S_3 sırasıyla 0.05–0.88 ve 1.64–2.91 arasında değişmektedir.

Tablo 22. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

Akçakale Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	Ro %
A-1	0.45	0.14	0.47	0.23	432	104	51	0.61	0.23	0.31	2.04	0.39	0.06	6.83	0.62
A-4	0.09	0.02	0.23	0.14	440	256	156	0.25	0.09	0.22	1.64	0.06	0.03	10.52	0.76
A-5	0.32	0.07	0.31	0.16	432	97	50	0.38	0.19	0.22	1.94	0.27	0.05	4.61	0.62
A-8	0.33	0.07	0.29	0.13	432	88	39	0.36	0.20	0.21	2.23	0.28	0.05	5.30	0.62
A-14	0.29	0.02	0.22	0.11	433	76	38	0.24	0.09	0.07	2.00	0.25	0.04	5.30	0.63
A-17	0.35	0.02	0.27	0.12	432	77	34	0.29	0.07	0.06	2.25	0.31	0.04	4.95	0.62
A-18	0.29	0.06	0.31	0.13	427	107	45	0.37	0.15	0.21	2.38	0.25	0.04	5.69	0.53
A-20	0.37	0.02	0.32	0.11	432	86	30	0.34	0.05	0.05	2.91	0.33	0.04	3.77	0.62
A-28	0.16	0.14	0.23	0.14	436	144	88	0.37	0.37	0.88	1.64	0.12	0.04	9.26	0.69
Ortalama	0.29	0.06	0.29	0.14	432.89	115	59	0.36	0.16	0.25	2.11	0.25	0.04	6.25	0.63

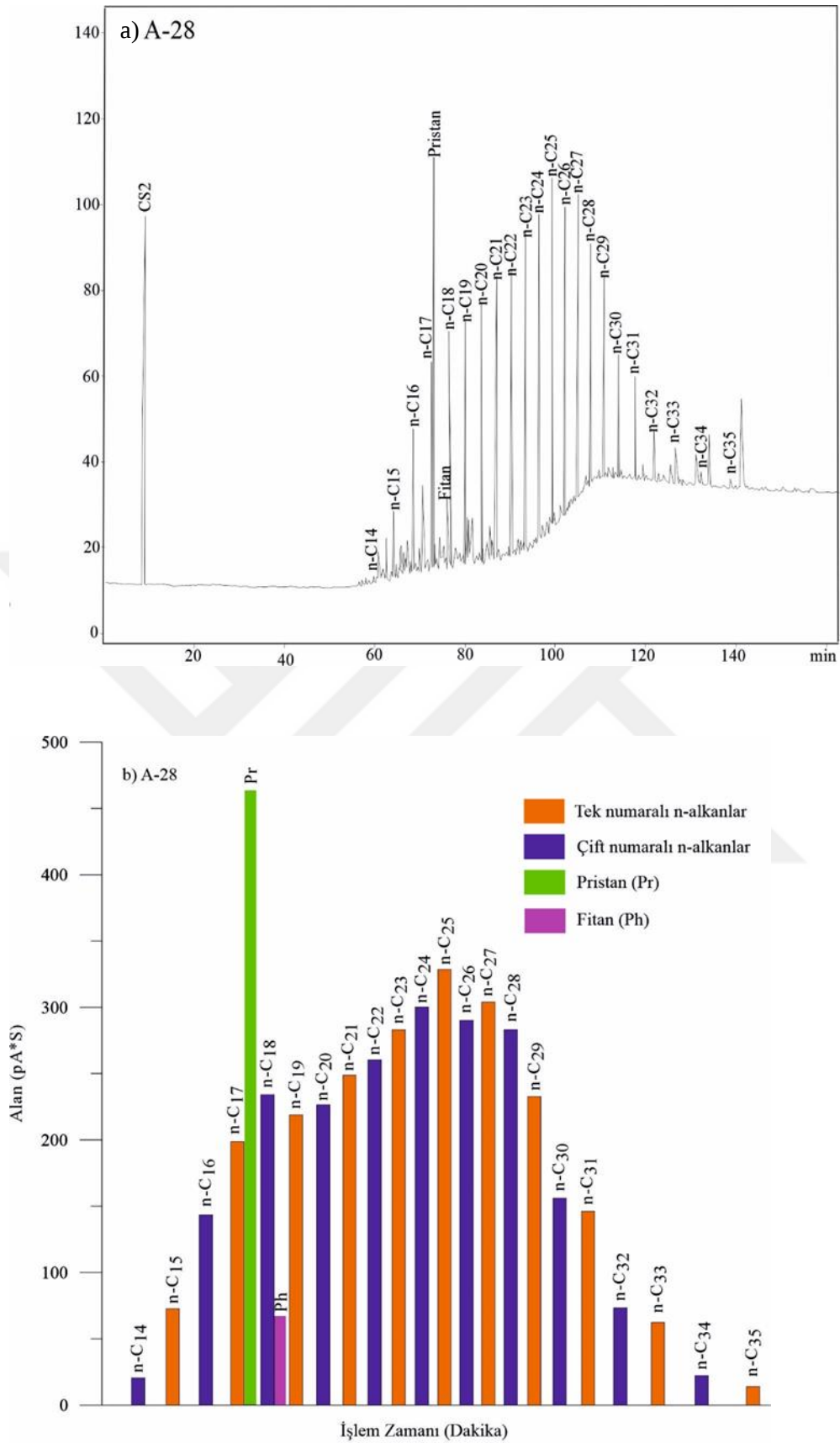
3.3.3. Moleküler Jeokimya Analizleri

TOK ve piroliz analiz sonuçlarına göre özüt alınabilecek 1 adet örnek (A-28) seçilerek ileri jeokimyasal analizleri (Gaz kromatografi, Aromatik-Doymuş Biyomarker GC/MS analizi, Bulk-Aromatik-Doymuş Fraksiyonunun İzotop Analizi) yapılmıştır.

3.3.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Akçakale kesitine ait A-28 numaralı örneğin GC analizinden elde edilen doymuş hidrokarbonların fraksiyon dağılımları (n-alkan ve izprenoidler) Şekil 40'da, hesaplanan parametreler ise Tablo 23'de verilmiştir.

A-28 nolu örneğin gaz kromatogramında n-alkanlar C_{14} ve C_{35} aralığında dağılım göstermektedir, maksimum pik değeri n- C_{25} numaralı alkana aittir (Şekil 40a, b). Pristan (Pr) değeri n- C_{17} 'den yüksek ve Fitan (Ph) değeri ise n- C_{18} 'den düşüktür. Pr/Ph, Pr/n- C_{17} ve Ph/n- C_{18} oranları sırasıyla 6.89, 2.33 ve 0.29 olarak hesaplanmıştır. n- C_{17} /n- C_{27} oranı 0.65 olarak hesaplanmıştır ve denizel organik madde/karasal bitki oranını yansıtmaktadır (Eglinton ve Hamilton, 1967; Guenter vd., 2013; Rodrigues vd., 2016; Qiao vd., 2021). Karbon tercih indeksi (CPI, Bray ve Evans, 1961), tek karbon numaralı n-alkanların, çift karbon numaralı n-alkanlara olan oranını göstermektedir ve organik maddenin ısısal olgunluğunu yorumlamada yaygın olarak kullanılmaktadır ve olgunluğun artması ile bu değer 1'e yaklaşmaktadır (Waples, 1985). İncelenen örneğin hesaplanan CPI değeri 1.06 dır ve tek-çift n-alkan baskınlık değeri (OEP, Peters ve Moldovan, 1993) 1.01 olarak hesaplanmıştır. Karasal/sucul organik madde oranı (TAR, Bourbonniere ve Meyers, 1996) 1'den büyük (1.39) hesaplanmıştır ve karasal organik maddenin sucul organik maddeye kıyasla daha baskın olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 40. a) Akçakale ÖSK'ya ait A-28 nolu örneğin gaz kromatogramı, b) Akçakale ÖSK'ya ait Gaz Kromatografi Analizine göre n-alkan, Pr ve Ph frekans dağılım grafiği

Tablo 23. A-28 nolu örneğin GC'den hesaplanan parametreler

Örnek No	Mak. Pik	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	n-C ₁₇ /n-C ₂₇	CPI	OEP	TAR
A-28	n-C ₂₅	6.89	2.33	0.29	0.65	1.06	1.01	1.39

3.3.3.2. Gaz Kromatografi–Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Akçakale ÖSK'dan A-28 nolu örneğin GC-MS analizi yapılmış terpan ve steran kromatogramları Şekil 41a, b'de, piklerden yola çıkarak hesaplanan parametreler ise Tablo 24'de verilmiştir.

A-28 nolu örneğin m/z 191 kütle kromatogramında genel olarak hopanlar, trisiklik terpanlara (TT) göre daha yüksek bollukta ölçülmüştür (Şekil 41a). Örneğin hopan dağılımında C₃₁'den C₃₅ homologa doğru düzenli bir azalışın olduğu farkedilmektedir. Analizi yapılan örneğin C₁₉/C₂₃ TT, C₂₄/C₂₃ TT ve C₂₄Tet/(C₂₄Tet+C₂₃ TT) oranları sırasıyla 1.58, 0.77 ve 0.78 olarak hesaplanmıştır. A-28 nolu örneğin Ts (18 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopan) miktarı, Tm (17 α (H)- 22, 29, 30-trisnorhopan) miktarına göre daha düşük kaydedilmiştir ve Ts/(Ts+Tm) oranı 0.26 olarak hesaplanmıştır. C₂₉NH/(C₂₉NH+C₂₉NM) ve C₃₀H/(C₃₀H+C₃₀M) oranları sırasıyla 0.92 ve 0.90 olarak belirlenmiştir. C₂₉ norhopan C₃₀ hopana göre daha düşük bollukta kaydedilmiştir ve hesaplanan C₂₉/C₃₀ hopan oranı da düşük olup 0.85 olarak belirlenmiştir. Yüksek miktarda gamaseran genellikle yüksek tuzlu ve evaporitik çökelme ortamlarının temsilcisi olduğu daha önce vurgulanmıştı, incelenen örnekte gamaseran bolluğu oldukça düşük miktarda kaydedilmiş olup, Gamaseran/C₃₀ hopan oranı 0.03 olarak hesaplanmıştır. Olenean angiospermilerden (Peters vd., 2005) türer ve Kretase-Tersiyer zaman aralığına işaret eder (Ekweozor ve Udo, 1988; Moldowan vd., 1994; Riva vd., 1988; Safaei-Faraji vd., 2021) aynı zamanda deltaik ve kırıntılı çökelme ortamlarını temsil eder (Nazir ve Fazeelat, 2014). Söz konusu örnekte olenean bolluğu çok düşük miktarda kaydedilmiştir.

Tablo 24. A-28 nolu örneğe ait GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri

Akçakale ÖSK A-28 nolu örnek			
Terpan		Phenanthren	
C ₁₉ /C ₂₃ TT	1.58	MPI1	0.44
C ₂₄ /C ₂₃ TT	0.77	MPI2	0.56
C ₂₆ /C ₂₅ TT	0.87	MPI3	0.95
C ₂₄ Tet/(C ₂₄ Tet + C ₂₃ TT)	0.78	MPR	0.97
Ts/(Ts+Tm)	0.26	MPR1	0.23
C ₂₉ NH/(C ₂₉ NH+C ₂₉ NM)	0.92	MPR2	0.23
C ₃₀ H/(C ₃₀ H+C ₃₀ M)	0.90	MPR3	0.19
C ₂₉ /C ₃₀ hopan	0.85	MPR9	0.21
C ₃₁ H22R/C ₃₀ H	0.28	Log(1MP/9MP)	0.05
C ₃₁ H22S/22(S+R)	0.57	Dibenzotiyofen	
C ₃₂ H22S/22(S+R)	0.60	DBT/P	0.10
Gamaseran/C ₃₀ hopan	0.03	MDR	4.22
C ₃₅ /C ₃₄ HH	0.37	MDR'	0.81
HHI	0.03	Steroid	
Steran/Hopan	0.15	TA(I)/TA(I+II)	0.65
Steran		MA(I)/MA(I+II)	0.22
		C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ MA str. (%)	19, 23, 58
C ₂₇ Dia/(Dia+Reg) steran	0.37	C ₂₉ /C ₂₇	3.01
C ₂₉ αααS/(S+R) steran	0.52		
C ₂₉ ββ/(ββ+αα) steran	0.54		
C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ steran (%)	23, 19, 58		

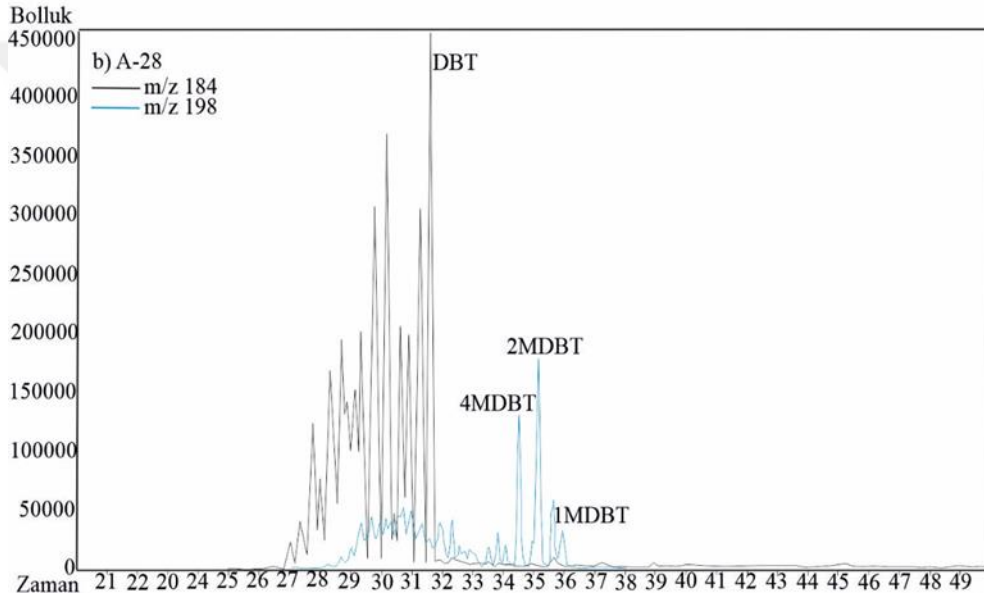
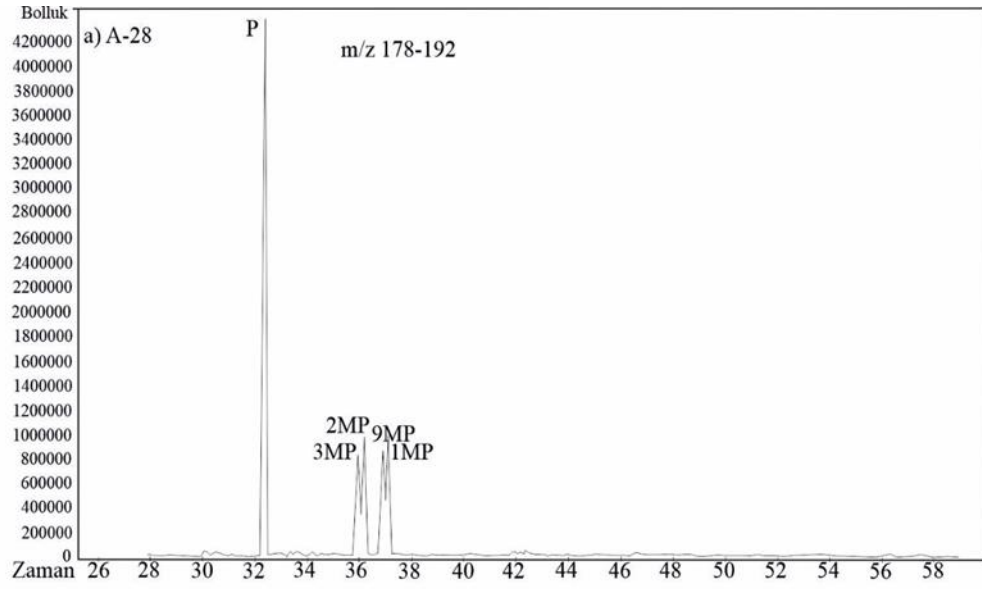
TT = trisiklik terpanlar, Tet = tetrasiklik terpanlar, H = hopan, M= Moretan, NH= Norhopan, NM= Normoretan, HHI = homohopan indeksi ((HHI. C₃₅/ΣC₃₁₋₃₅ 22S ve 22R homohopanlar; Peters ve Moldowan 1991), Steran/hopan= C₂₇-C₂₉ regular steranlar/C₂₉-C₃₅ 17α-hopanlar. Dia: diasteran; Reg: regular steran; Ts: 17α- 22.29.30-trisnorhopan; Tm: 18α-22.29.30-trisnorhopan, MPI=(2MP+3MP)/(1MP+9MP), TAI/(TAI+TAII)=(C₂₀+C₂₁)/(C₂₀+C₂₁+C₂₆+C₂₇+C₂₈), MA(I)/(MAI+MAII)= (C₂₁+C₂₂)/(C₂₁+C₂₂+C₂₇+C₂₈+C₂₉)

A-28 nolu örneğin C₃₁22R/C₃₀H oranı <1 dir (0.28), dolayısıyla örnekteki C₃₀ hopan bolluğu, C₃₁22R hopan bolluğuna göre daha fazladır. C₃₁ ve C₃₂ homohopanının 22S/(22S+22R) oranları sırasıyla 0.57 ve 0.60 olarak hesaplanmıştır. C₃₅/C₃₄ HH oranı 0.37 olarak hesaplanırken, homohopan indeksi (HHI) oldukça düşük olup 0.03 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24).

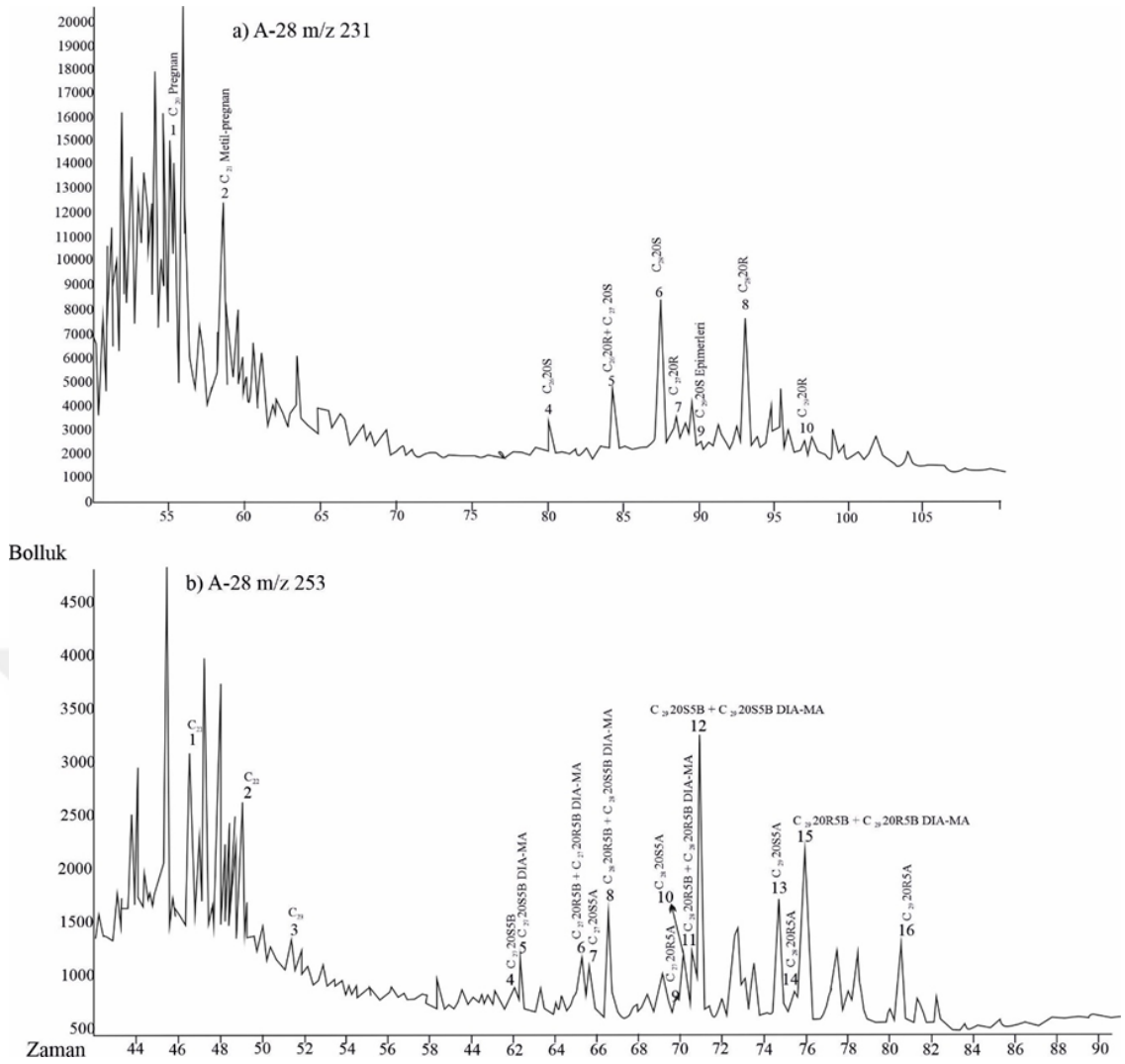
Analiz edilen örneğin steran bolluğu diasterana göre daha yüksektir. C₂₇Dia/(Dia+Reg) steran oranı 0.37 olarak hesaplanmıştır ve C₂₇ diasteranların bolluğu, C₂₁-C₂₂ steran (homopregnan ve pregnan) gibi kısa zincirli steranları gösterir. C₂₉αααS/(S+R) steran ve C₂₉ββ/(ββ+αα) steran oranları sırasıyla 0.52 ve 0.54 olarak tespit edilmiştir. Steranlar 20R konfigürasyonuna ααα formunda bulunmakta ve organik maddenin ısısal olgunlaşması ile 20R'den 20S konfigürasyonuna dönüşmektedir. Olgunlaşmanın artmaya başlaması ile 0 değerinden uzaklaşarak 0.52–0.55 denge değerine ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1980) ve incelenen örnekte C₂₉αααS/(S+R) steran oranı denge değeri aralığında yer almaktadır. Isısal olgunluğun artmasıyla birlikte

0.67–0.71 denge aralığına ulaşan $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranının A-28 örneğinde denge aralığında olmadığı görülmektedir. İncelenen örneğin, C_{27} (koleston) steranı C_{28} (ergostan) ve C_{29} (stigmastan) steranlara kıyasla daha düşük bolluğuyla öne çıkmaktadır (Şekil 41). C_{27} , C_{28} ve C_{29} değerleri sırasıyla %23, %19 ve %58 ($C_{29}>C_{27}>C_{28}$) olarak hesaplanmıştır. C_{27} steranın bolluğu denizel organik maddenin bolluğunu gösterir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987). Söz konusu örneğin Steran/hopan oranı 0.15 olarak tespit edilmiştir, bu değere göre kayacın hopan konsantrasyonunun sterana göre oldukça baskın olduğu söylenebilir (Tablo 24).

A-28 nolu örneğin m/z 178 ve 192 kütle kromatogramlarında Fenantren (P), Metil-fenantrenlerden (MP) oldukça yüksektir. Metil-fenantrenlerin dağılımları benzerlik göstermekte olup en yüksek değer 2MP’de ölçülmüştür (Şekil 42a). m/z 184 ve 198 kütle kromatogramlarında en yüksek değer 2Metil-dibenzotiyofen (2MDBT)’e aittir. Bunu sırasıyla 4MDBT, 1MDBT takip etmektedir ve Dibenzotiyofen (DBT) bolluk değeri tüm MDBT bolluk değerlerinden daha yüksektir (Şekil 42b). Örneğin DBT/P ve MDR (4MDBT/1MDBT) oranları sırasıyla 0.10 ve 4.22 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24). m/z 231 kütle kromatogramında en yüksek değer C_{28} triaromatik steroide ait iken en düşük değer C_{27} triaromatik steroidde kaydedilmiştir (Şekil 43a), TAI/(TAI+TAII) oranı 0.65 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24). m/z 253 kütle kromatogramında en yüksek değer $C_{29}20S5B+C_{29}20S5B$ DIA-MA monoaromatik steroide aittir ve bunu $C_{29}20R5B+C_{29}20R5B$ DIA-MA monoaromatik steroidi takip etmektedir (Şekil 43b). C_{29} monoaromatik steroid en yüksek değere sahipken, en düşük değer C_{27} monoaromatik steroide ait olup, sıralama monoaromatik steroid $C_{29}>C_{28}>C_{27}$ (%58, %23, %19) şeklindedir ve C_{29}/C_{27} oranı 3.01 olarak hesaplanmıştır. MAI/(MAI+MAII) oranı çok yüksek olmayıp 0.22 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24).



Şekil 42. A-28 nolu örneğin a) m/z 178 ve 192, b) 184 ve 198 kütle kromatogramları



Şekil 43. A-28 nolu örneğin a) m/z 231 ve b) 253 kütle kromatogramları

3.3.3.3. Duraylı Karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$)

Akçakale ÖSK'ya ait A-28 nolu örneğe $\delta^{13}\text{C}$ izotop analizi uygulanmıştır ve ölçülen Bulk, doymun ve aromatik izotop değeri sırasıyla ‰-25.49, -25.68 ve -25.11 olarak kaydedilmiştir (Tablo 25). Bu değeri hem karasal damarlı bitkilerin hem de sucul bitkilerin izotop değeri arasında yer almakta olup, denizel ortam izotop değeri ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 25. Akçakale ÖSK'ya ait A-28 nolu örneğin Doymun, Bulk ve Aromatik hidrokarbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değeri

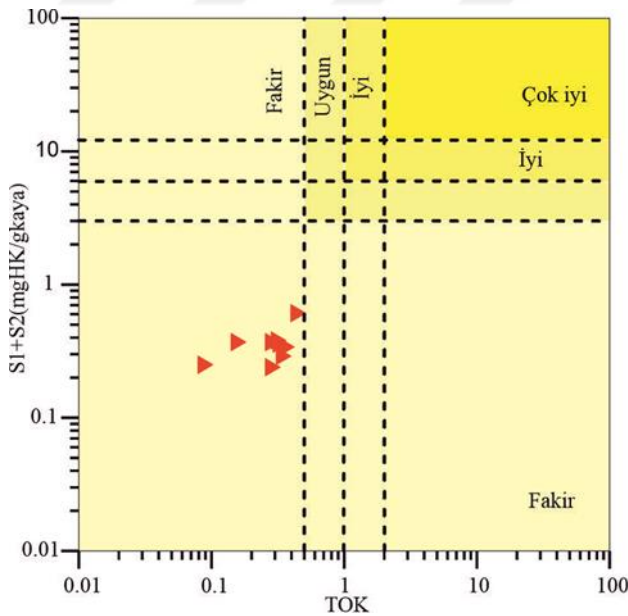
Örnek No	SAT (Doymun Hidrokarbon)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
		BULK	ARO (Aromatik Hidrokarbon)
A-28	-25.68	-25.49	-25.11

3.3.4. Organik Madde Miktarı

Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin TOK içerikleri, Jarvie (1991)'nin yapmış olduğu kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre yetersiz, Beaumont ve Foster (1999)'e göre ise 2 örnek zayıf kaynak kaya potansiyeline sahipken 7 örnek uygun kaynak kaya potansiyeline sahiptir (Tablo 26). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramı kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda (Şekil 44) örneklerin tamamı kaynak kaya potansiyeli olma açısında fakir alana yerleşmişlerdir.

Tablo 26. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin TOK değerleri dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre kaynak kaya potansiyeli

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
A-1	0.45	Yetersiz	Uygun
A-4	0.09	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
A-5	0.32	Yetersiz	Uygun
A-8	0.33	Yetersiz	Uygun
A-14	0.29	Yetersiz	Uygun
A-17	0.35	Yetersiz	Uygun
A-18	0.29	Yetersiz	Uygun
A-20	0.37	Yetersiz	Uygun
A-28	0.16	Yetersiz	Zayıf (Fakir)



Şekil 44. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin TOK ve S_1+S_2 diyagramında dağılımları (Kostova vd., 2022)

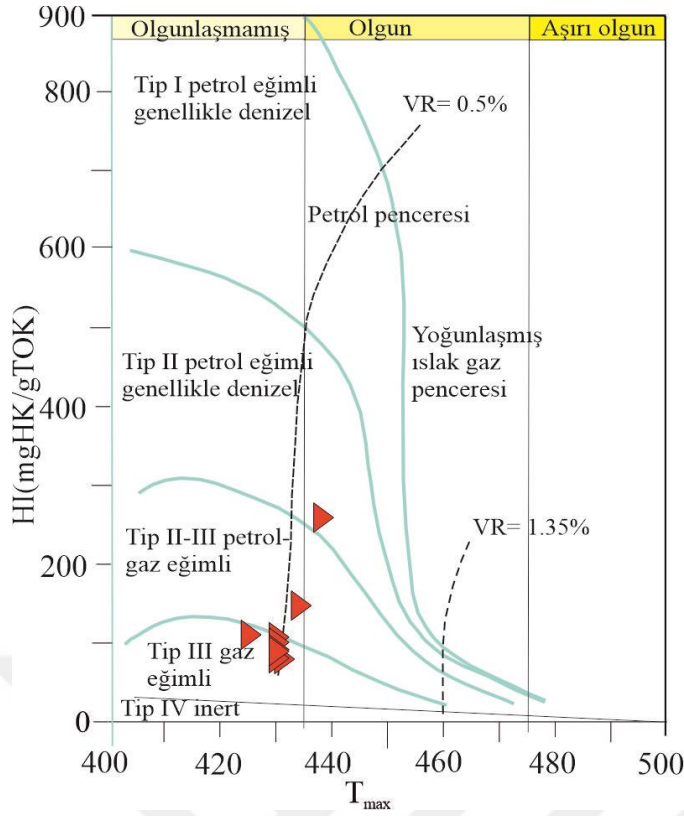
3.3.5. Organik Madde Tipi ve Çökeltme Ortamı

Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için öncelikle TOK ve piroliz analiz sonuçlarından elde edilen HI, OI değerleri, S_2/S_3 oranı ve $HI-T_{max}$ diyagramı kullanılmıştır. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin HI, OI değerleri ve S_2/S_3 oranları sırasıyla 76-256 mg Hk/g TOK (ortalama 115 mg Hk/g TOK), 30-156 mg CO_2/g TOK (ortalama 59 mg CO_2/g TOK) ve 1.64-2.91 (ortalama 2.12) aralığında değişim göstermekte olup (Tablo 22), düşük-orta HI ve OI değerlerine ve nispeten yüksek S_2/S_3 oranına sahiptir. Örnekler HI değerlerine göre sınıflandırıldığında incelenen örneklerden 1 adedi Tip II/III kerojen içeriğine ve petrol/gaz türetme potansiyeline sahip, diğer örnekler ise Tip III kerojen içeriğine ve sadece gaz türetme eğilimine sahiptir (Jones, 1984). Peters (1986) sınıflamasına göre 1 örnek gaz-petrol karışımı, diğer örnekler sadece gaz türetme potansiyeline sahiptir (Tablo 27).

Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) dikkate alındığında, Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örnekleri Clementz vd. (1979) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre Tip III kerojen içeriğine ve gaz türetme potansiyeline sahiptirler (Tablo 5). Ayrıca $HI-T_{max}$ diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde incelenen örneklerden 1 adedi Tip II kerojen, petrol eğilimli ve genellikle denizel organik madde, 1 adedi Tip II-III kerojen, petrol-gaz eğilimli, diğer örnekler Tip III kerojen, gaz eğilimli alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 45).

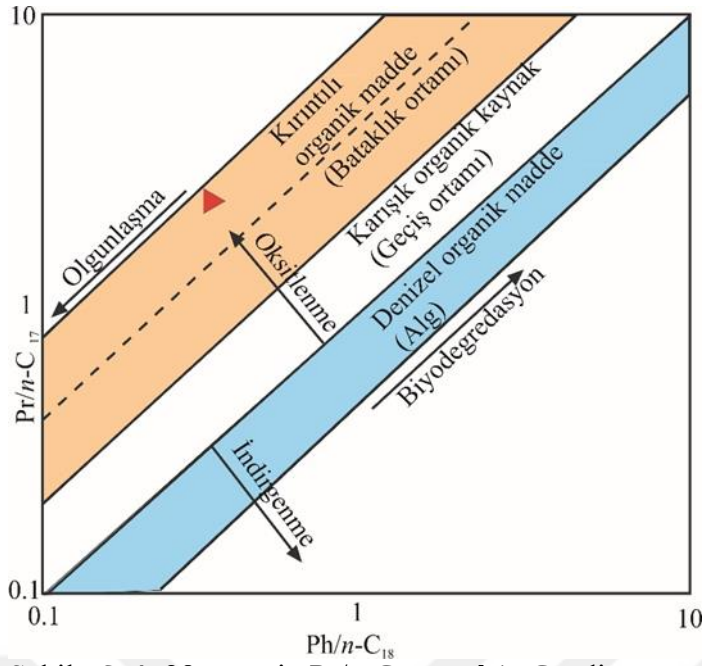
Tablo 27. Akçakale ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Hidrokarbon türü (Peters, 1986)
A-1	104	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
A-4	256	TipII/III (Petrol/Gaz eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
A-5	97	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
A-8	88	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
A-14	76	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
A-17	77	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
A-18	107	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
A-20	86	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
A-28	144	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz



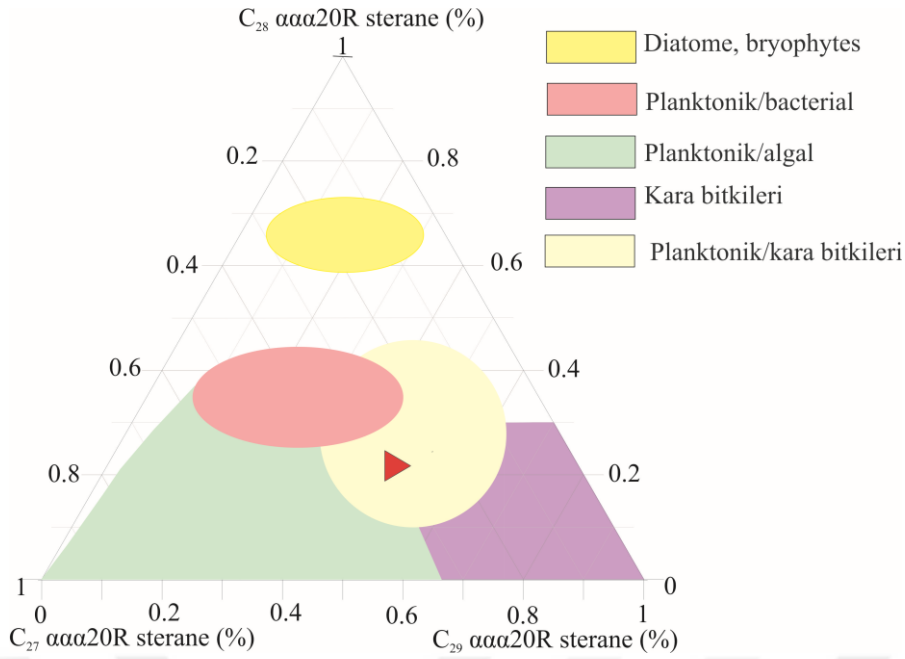
Şekil 45. Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd.,1998; Qian, 2021)

Akçakale ÖSK'dan seçilen A-28 nolu örneğin gaz kromatogramları düşük–yüksek ağırlıklı n-alkanlara sahiptir ve n-alkan dağılımı n-C₁₄–C₃₅ aralığında değişim göstermektedir. Bu dağılım alg/bakteri (Hunt, 1996) ve yüksek karasal bitki karışımını yansıtmaktadır (Eglinton ve Hamilton, 1967; Killips ve Killips, 2005; Qiao vd., 2021). n-C₁₇/n-C₂₇ oranı 0.65 olarak hesaplanmıştır (<1) ve bu oran denizel organik maddenin, karasal organik maddeye olan oranını yansıttığı için söz konusu alanda karasal organik maddenin daha baskın olduğunu göstermektedir. Hesaplanan TAR (Karasal organik maddenin, sucul organik maddeye oranı) değerleri de bunu destekler niteliktedir, çünkü TAR değeri 1.39 (>1) olarak hesaplanmıştır. Yukarıda bahsedilen bu değerler ortamda hem karasal hem de denizel organik maddenin mevcut olduğunu yansıtmaktadır. Pr/n-C₁₇ vs Ph/n-C₁₈ diyagramı (Shanmugam, 1985) çökeltme ortamını yorumlamak için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Söz konusu diyagramda incelenen örnek kırıntılı organik madde alanına yerleşmiştir (Şekil 46).



Şekil 46. A-28 örneğin $Pr/n-C_{17}$ ve $Ph/n-C_{18}$ diyagramındaki yeri (Shanmugam, 1985)

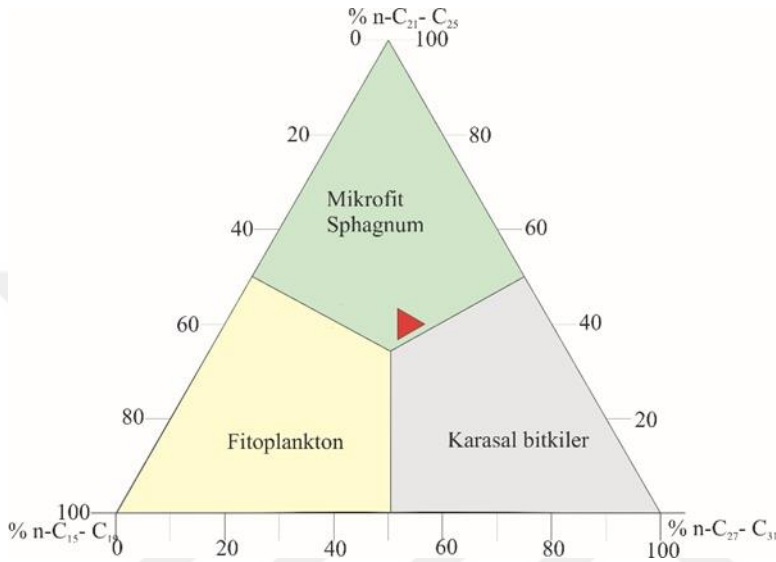
Biyomarker bileşenlerden olan hopan, birincil olarak bakterilerden, steran ise yüksek bitki ve alglerden türerler (Rohmer ve Outrissan, 1976). Yüksek C_{19} ve C_{20} TT miktarları karasal organik maddeyi gösterirken (Peters vd., 2005), C_{23} TT hakimiyeti ise indirgen denizel karbonat ortamını ve denizel organik madde girdisini işaret etmektedir (Waples and Machihara, 1991; Tao vd., 2015; Qiao vd., 2021). A-28 nolu örneğin C_{19}/C_{23} TT oranı >1 olarak hesaplanmış ve karasal organik madde hakimiyetine işaret etmektedir. Yüksek $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$ oranı organik maddenin karasal ve sucul algal-bakterial organik madde karışımından ibaret olduğunu göstermektedir (Alexander vd., 1983; Connan vd., 1986; Peters vd., 2005). Analizi yapılan örneğin $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$ oranı >0.5 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24) ve organik maddenin hem karasal hem de sucul alg ve bakterilerden türediğini teyit etmektedir. İncelenen örneğin steran/hopan oranı çok düşük olup 0.15 olarak hesaplanmıştır, bu oran organik maddenin bakteri hakimiyetine işaret etmektedir. C_{29} steranlar kıtasal yüksek bitkilerden türerken, C_{27} steranlar ise genellikle alg kökenlidirler (Huang ve Meinschein, 1979; Moldowan vd., 1986; Volkman, 2003), incelenen örnekte $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{28}\alpha\alpha\alpha 20R$ steran sıralaması görülmektedir. Buna göre örnekte $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R$ steranın $C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R$ ve $C_{28}\alpha\alpha\alpha 20R$ steranlara olan baskınlığı organik maddenin planktonik/karasal bitkilerden geldiğini göstermektedir (Şekil 47).



Şekil 47. A-28 nolu örneğin C_{27} , C_{28} ve C_{29} $\alpha\alpha\alpha 20R$ steran diyagramındaki yeri (Huang ve Meinschein, 1979; Qiao vd., 2021)

1MP gibi aromatik bileşenler, iğne yapraklı bitkilerden türer ve direkt karasal kökenli organik maddeyi gösterirler, dolayısıyla Log (1MP/9MP) oranı karasal organik madde göstergesi olarak kullanılır (Alexander vd., 1988). Log (1MP/9MP) oranı incelenen örnekte de 0.05 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24) ve organik maddenin karışık olmakla birlikte karasal organik maddenin hâkim olduğuna işaret etmektedir. Bazı fitoplankton ve mikroalgler aromatik bileşen olan C_{29} sterol üretse de bu sterolün asıl kaynağını karasal bitkiler oluşturmaktadır (Volkman vd., 1999; Volkman, 2003; Kostova vd., 2022). C_{28} steroller denizel mikroalglerde (Diyatomalar; Barrett vd., 1995; Volkman vd., 1998; Volkman, 2003) daha bol iken, C_{27} steroller ise tipik olarak denizel fitoplanktonlardan türerler (Brassell ve Eglinton, 1981; Volkman, 1986). Bundan dolayıdır ki C_{29}/C_{27} sterol oranı ortamdaki karasal/fitoplankton organik maddenin nispi oranını belirlemek için kullanılır. C_{29}/C_{27} sterol <1 ise çökelme ortamında fitoplankton/algal girdinin daha hâkim olduğunu göstermektedir. İncelenen örneğin C_{29}/C_{27} oranı >1 olup, ortamdaki karasal organik madde hakimiyetine işaret etmektedir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi C_{29} steroller, sitosterolden (Kimyasal yapısı kolesterole benzeyen fitosterollerden biri) ziyade stigmastanol (Birçok bitkilerde bulunan kimyasal bileşik) ile temsil edilirler, bu da aneorobik ortamlarda kısa zincirli n-alkanlarda çift numaralı n-alkan bolluğunun gözlenmesi demektir (Welte ve Ebhardt, 1968; Welte ve Waples, 1973). Bu bağlamda yüksek C_{29}/C_{27} oranının sadece karasal bitki hakimiyetini değil aynı zamanda sucul bitkilerinde varlığına işaret edeceği akıldan çıkarılmamalıdır.

Bu çalışmada % n-C₁₅-C₁₉, % n-C₂₁-C₂₅ ve % n-C₂₇-C₃₁ üçgen diyagramı ve yüksek C₂₉/C₂₇ oranının hem karasal hem de sucul bitkilerden kaynaklandığını doğrulamaktadır (Şekil 48). Ayrıca A-28 örneğinin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değeri, karasal damarlı bitkilerin izotop değerleri (‰ -22 - -33) ile sucul bitkilerin izotop değerleri (‰ -13 - -27) arasında yer almaktadır. Dolayısıyla incelenen organik maddenin karasal damarlı bitkilerle, sucul organizmanın karışımı olduğu ortaya çıkmaktadır.

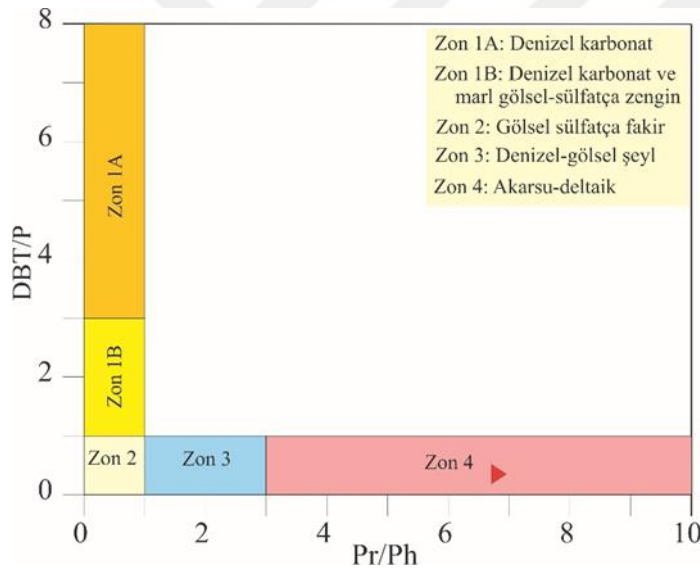


Şekil 48. A-28 nolu örneğin n-C₁₅-C₁₉, n-C₂₁-C₂₅ ve n-C₂₇-C₃₁ üçgen diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)

Denizel ortamlarda C₂₄/C₂₃ TT oranının düşük olması beklenmektedir (Peters vd., 2005), A-28 nolu örneğin C₂₄/C₂₃ TT oranı hem denizel hem de karasal organik madde girdisine işaret etmektedir. Gamaseran/hopan oranının çok düşük olması ortamda çok çok az oranda tuz olduğunu göstermektedir. C₃₁22R/C₃₀H oranı denizel ortamlar için >0.25, gölsel ortamlar için ise <0.25 dir (Peters vd., 2005). Bu çalışmada, Akçakale kesiti için 0.28 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24), bu oran incelenen kireçtaşı örneğinin denizel bir ortamda çökelmiş olduğunu göstermektedir. Yüksek C₃₅ homohopan oranı, evaporitik ve oksijensiz ortamların en önemli göstergelerinden biridir (Boon vd., 1983; Connan vd., 1986), bu bağlamda C₃₅/C₃₄ homohopan oranı çökme ortamlarının redoks şartlarını yorumlamak için kullanılmaktadır ve düşük oranlar (<1) kaynak kaya için oksik-dioksik şartları işaret etmektedir (Curiale vd., 1985). C₃₅/C₃₄ 22S ve 22R homohopan oranı incelenen örnek için 0.37 olarak hesaplanmıştır ve çökme ortamının oksik-dioksik olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca düşük HHI değerleri oksijenli ve/veya sülfatça fakir, aynı zamanda kırıntılı çökme ortamlarını göstermektedir (Köster vd., 1997; Peters vd., 2005). İncelenen kesite ait örneğin HHI değeri 0.03 olarak hesaplanmıştır, dolayısıyla

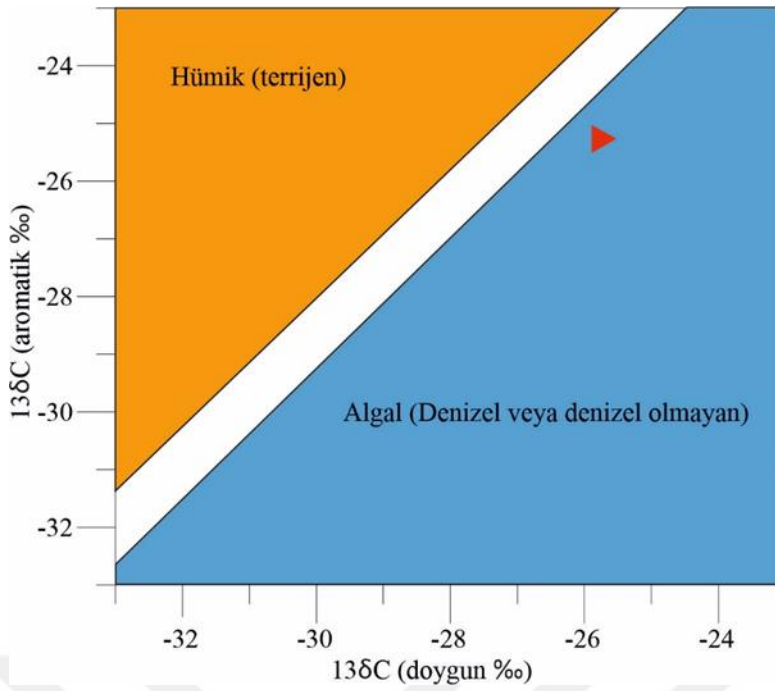
oksijenli karasal-denizel geçişi göstermektedir. Ayrıca düşük C_{29}/C_{30} hopan oranı (<0.75) şeyilli veya kırıntılı kaynak kayacı gösterirken, yüksek C_{29}/C_{30} hopan oranı (>0.75) ise evaporitik ve karbonat kaynak kayacın temsilcisidir (Zumberge, 1984; Connan vd., 1986; Ten Haven vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993; Safaei-Farouji vd., 2021). İncelenen örneğin C_{29}/C_{30} hopan oranı 0.85 olarak hesaplanmıştır ve kayacın karbonat olduğunu göstermektedir. Yüksek C_{27} steran miktarı denizel organik maddeyi, yüksek C_{29} steran miktarı ise karasal organik maddeyi temsil etmektedir (Peters vd., 2005). A-28 nolu örnekte $C_{29} > C_{27} > C_{28}$, sıralaması gözlenmektedir ve buna göre ortamın deniz-kara geçişi olduğu düşünülmektedir.

Dibenzotiyofenin (DBT), Fenentren (P) oranı (DBT/P) daha çok kaynak kayanın litolojisi ve ortamını yorumlamak için kullanılmaktadır (Hughes vd., 1995), ve yüksek DBT/P oranı kaynak kayanın karbonat olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada, DBT/P oranı A-28 nolu örnek için 0.10 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24) ve Pr/Ph ve DBT/P diyagramında örnek Akarsu-deltaik alanına yerleşmiştir (Şekil 49).



Şekil 49. A-28 nolu örneğin Pr/Ph–DPT/P diyagramındaki yeri (Hughes vd., 1995)

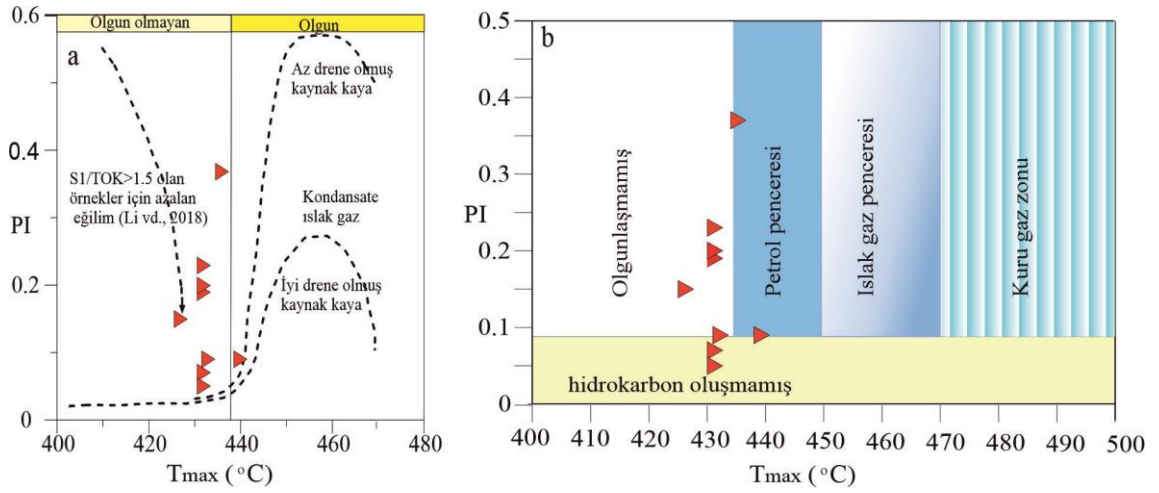
Deniz suyunun çözünen organik karbon (DOC) $\delta^{13}C$ izotop değerleri (‰ -22 ile -25), tatlı suyun çözünen organik karbon $\delta^{13}C$ izotop değerlerine göre (‰ -26 ile -28) daha yüksektir. İncelenen örneklerin bulk $\delta^{13}C$ izotop değerleri -25.49 olarak ölçülmüştür ve buda deniz suyu–tatlı su organik karbon $\delta^{13}C$ izotop değerleri arasında yer almaktadır. Ayrıca, Sofer (1984) tarafından geliştirilen $\delta^{13}C$ aromatik izotop değerlerinin ve $\delta^{13}C$ doygun izotop değerlerine karşı çizilen diyagramda incelenen örnek algal (denizel veya denizel olmayan) bölgede yer almıştır (Şekil 50).



Şekil 50. A-28 nolu örneğin $\delta^{13}\text{C}$ doygun- $\delta^{13}\text{C}$ aromatik diyagramındaki yeri (Sofer, 1984)

3.3.6. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Bu çalışmada, organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen $T_{\max}$ ve $T_{\max}$ 'a dayalı hesaplanan vitrinit yansıması (R_o) değerleri (Jarvie vd., 2001), alifatik ve aromatik bileşenler kullanılmıştır. Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin 2 örnek hariç (A-4 ve A-28) $T_{\max}$ değeri $<435^\circ\text{C}$ ve hesaplanan R_o değerleri <0.70 olarak kaydedilmiştir, dolayısıyla 9 örnekten 7 adedi Mukhopadyay vd. (1995), Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre ısısal olarak olgunlaşmamıştır. Lafargue vd. (1998)'nin geliştirmiş olduğu $T_{\max}$ -PI (Şekil 51a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 1 örnek ısısal olarak olgunlaşmış bölgesinde, 1 örnek ise olgunlaşmış sınırında yer alırken, diğer örnekler ısısal olarak olgunlaşmamış bölgede dağılım göstermektedir.

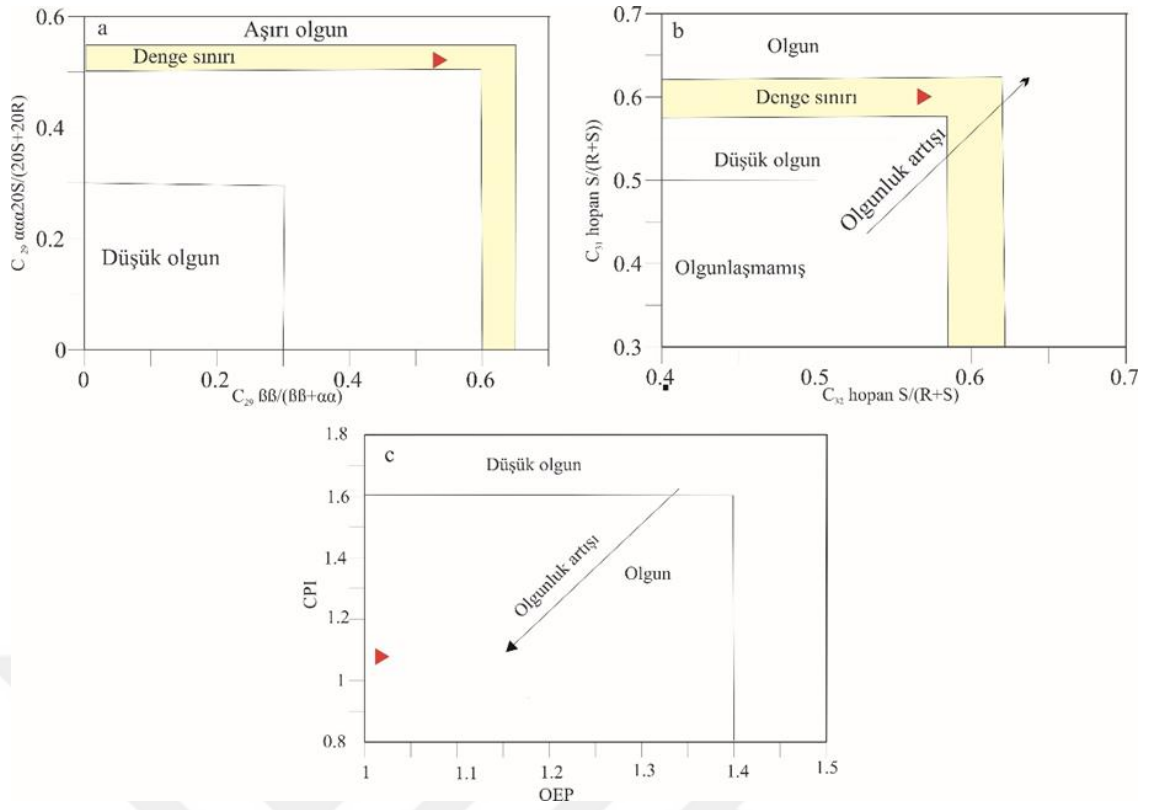


Şekil 51. Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları

$C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran ve $C_{29}\alpha\alpha\alpha/20S/(20S+20R)$ steran ile C_{32} hopan S(S+R) ve C_{31} hopan S(S+R) diyagramlarında, A-28 nolu örnek termal olgunluk olarak petrol penceresinde ve denge sınırları arasında yer almaktadır (Şekil 52a, b), OEP ve CPI diyagramında ise söz konusu örnek olgun bölgesinde yer almaktadır (Şekil 52c), bu değerler söz konusu örneğin T_{max} ve hesaplanan Ro değerleri ile de uyumluluk göstermektedir.

Olgunluk göstergelerinden olan $TA(I)/(TA(I+II))$ oranı incelenen örnekte yüksek ve $MA(I)/MA(I+II)$ oranı ise nispeten düşük olarak hesaplanmıştır. MPI-3 değeri A-28 nolu örnek için 0.95 olarak hesaplanmıştır (Tablo 24) ve olgun seviyesine denk gelmektedir.

Termal olgunlaşma parametrelerine göre Akçakale ÖSK'ya ait olan kireçtaşı örnekleri ısısal olarak olgunlaşmamış-olgun arasında değişiklik göstermektedir.



Şekil 52. A-28 nolu örneğin termal olgunluk diyagramları a) $C_{29} \alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$ ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (George vd., 2001), b) C_{31} hopan $S/(S+R)$ ve C_{32} hopan $S/(S+R)$, c) CPI ve OEP, (George vd. 2001; Peters vd., 2005)

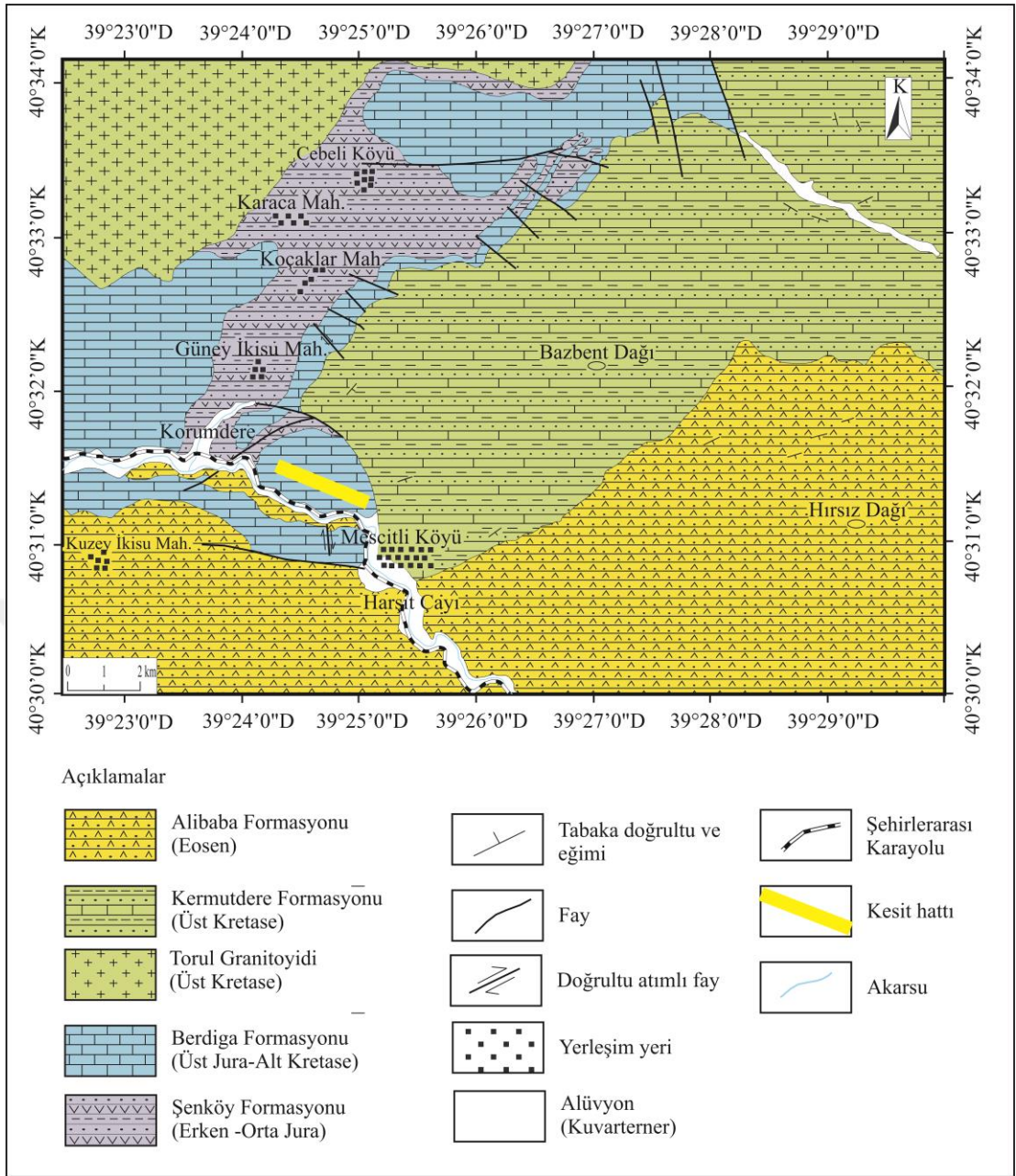
Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.24-0.63 (ortalama 0.36) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984), <2 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların hidrokarbon türetme ve kaynak kaya potansiyeli taşımadığını, 2-6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların orta derece kaynak kaya potansiyeli, >6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların ise iyi derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Akçakale ÖSK'ya ait kireçtaşı örnekleri Tissot ve Welte (1984)'e göre hidrokarbon türetme potansiyeline sahip değildir. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin S_1 ve S_2 değerlerinin de oldukça düşük olduğu ve hidrokarbon türetecek potansiyele sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 51b diyagramı bunu destekler niteliktedir (Chen vd., 2016), incelenen örneklerden sadece 2 adedinin petrol penceresi bölgesinde yer aldığı görülmektedir. Buna dayanarak Akçakale yöresine ait kireçtaşlarının az da olsa hidrokarbon türetme potansiyeli taşıdığı söylenebilmektedir.

3.4. Mescitli Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)

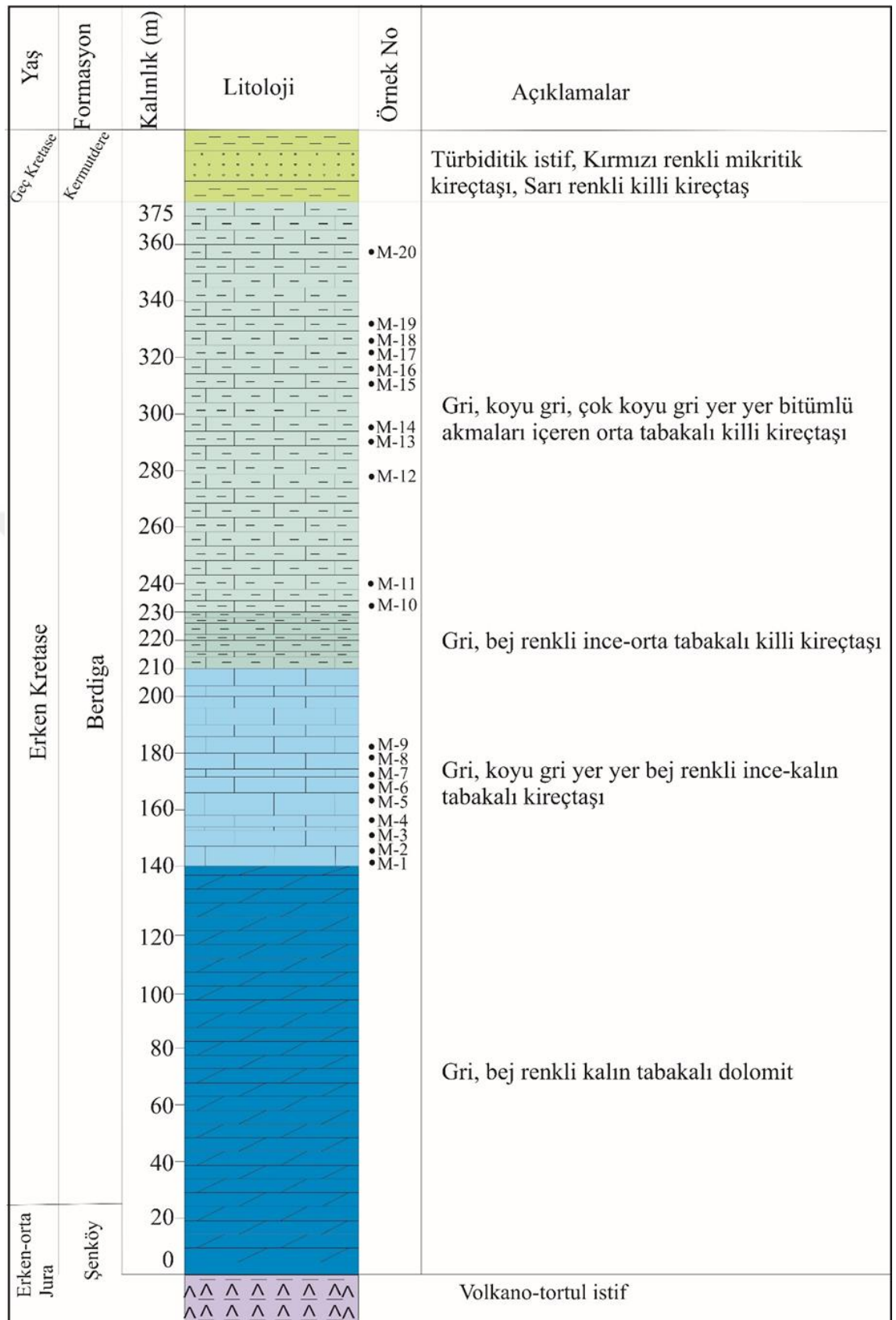
3.4.1. Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikler

Kesit Gümüşhane Merkez Mescitli Köyü civarından ölçülmüştür (pafta Trabzon G42-c3, başlangıç noktası: 40°31'7"K, 39°25'7"D ve bitiş noktası: 40°31'25"K, 39°24'49"D). Çalışma alanında Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları, Erken–Orta Jura yaşlı volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonfirmiti ile gelmekte ve Geç Kretase yaşlı sarı renkli killi kireçtaşı, kırmızı renkli mikritik kireçtaşı ve türbiditik seri karakterli tortul kayaçlarla uyumlu olarak örtülmektedir (Şekil 53).

Birim tabanda kalın tabakalı gri-bej renkli dolomitlerle başlamaktadır (yaklaşık 140 m). Birimin orta seviyelerinde ince-kalın tabakalı gri, koyu gri yer yer bej renkli yaklaşık 70 m kalınlıkta kireçtaşları ile devam etmektedir. Bunun üzerinde ince-orta tabakalı gri-bej renkli yaklaşık 20 m kalınlıkta killi kireçtaşları yer almaktadır. Birimin üst kısımlarında ise orta tabakalı yer yer bitüm ara seviyeleri (mercekleri) içeren gri, koyu gri, çok koyu gri renkli 145 m kalınlıklara varan killi kireçtaşları bulunmaktadır ve birimin yörede ölçülen toplam kalınlığı 375 m dir (Şekil 54, 55).



Şekil 53. Mescitli yöresine ait 1/25.000 ölçekli jeolojik harita (Güven, 1993'den değiştirilerek)



Şekil 54. Mescitli yöresinden ölçülen stratigrafik kesit



Şekil 55. Mescitli yöresinden çekilen bitüm seviyesi içeren kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü

Mescitli ÖSK'ya ait kireçtaşlarından alınan örneklerin ince kesitleri yapılmış ve mikroskop altında incelenmiştir. Stratigrafik kesitin alt kısmındaki kireçtaşı örneklerinde genellikle *Haplophragmoides globosus* (Lozo, 1944) *Cuneolina* sp. Ostracoda saptanmış (Şekil 56a), bu fosillerin yaş aralığı Barremiyen–Apsiyen (Erken Kretase) ve üst kısımlara ait bitümlü kireçtaşlarında ise genellikle Rudist kavkı parçaları gözlenmiştir (Şekil 56b).

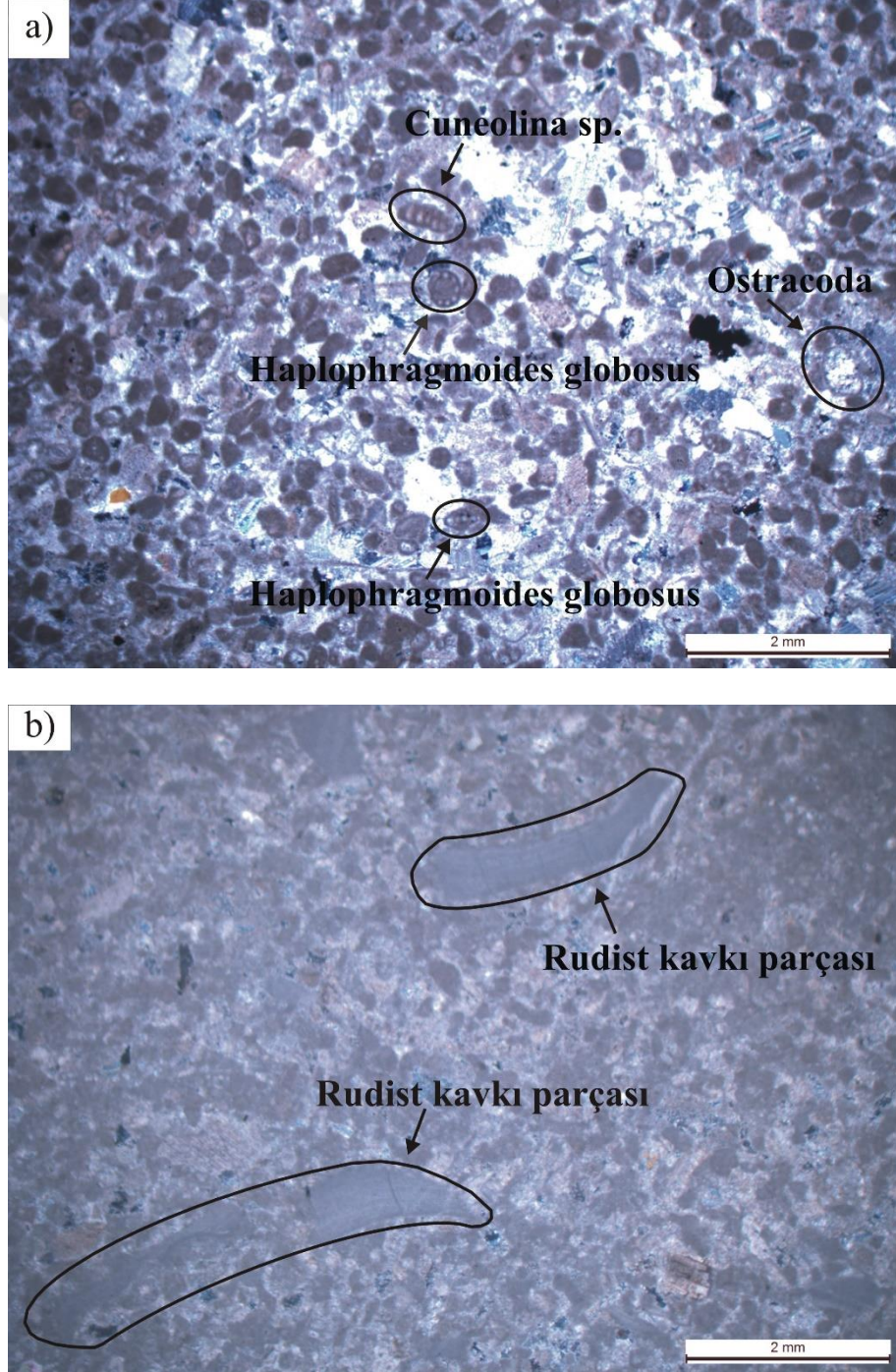
3.4.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler

3.4.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Mescitli yöresinde yüzeyleme veren Erken Kretase yaşlı mikritik ve bitümlü kireçtaşlarından seçilen 8 adet örneğin TOK ve piroliz analizleri yapılmış ve Tablo 28'de verilmiştir.

Mescitli ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.05 ile %0.24 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.12 olarak hesaplanmıştır. Mescitli yöresine ait örneklerin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), Hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.01-0.03, 0.08-0.31, 0.07-0.12 mg Hk/g

kaya, 104-238 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 430-447 °C arasında değişiklik göstermektedir. Potansiyel verim (PY), S_1 ve S_2 değerlerinin toplanmasıyla elde edilen bir parametredir ve incelenen örneklerin PY değerleri 0.09-0.33 arasında değişiklik göstermektedir. İncelenen örneklerin hesaplanan S_1/TOK değerleri 0.10-0.25, S_2/S_3 değerleri ise 0.31-0.54 arasında değişmektedir.



Şekil 56. Mescitli ÖSK'ya ait a) M-9 ve b) M-17 nolu örneklerin ince kesit fotoğrafı (Çift nikol)

Tablo 28. Mescitli ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

Mescitli Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	Ro %
M-6	0.10	0.01	0.13	0.33	444	130	330	0.14	0.10	0.10	0.39	0.07	0.03	10.40	0.83
M-9	0.10	0.02	0.17	0.43	443	170	430	0.19	0.11	0.20	0.40	0.06	0.04	10.34	0.81
M-10	0.13	0.02	0.31	0.57	444	238	438	0.33	0.07	0.15	0.54	0.08	0.05	10.65	0.83
M-12	0.24	0.03	0.25	0.54	442	104	225	0.28	0.10	0.13	0.46	0.19	0.05	9.99	0.8
M-15	0.08	0.02	0.17	0.41	445	212	512	0.19	0.10	0.25	0.41	0.05	0.03	10.32	0.85
M-17	0.05	0.01	0.08	0.26	440	160	520	0.09	0.12	0.20	0.31	0.03	0.02	10.16	0.76
M-19	0.12	0.02	0.18	0.37	430	150	308	0.20	0.09	0.17	0.49	0.09	0.03	9.65	0.58
M-20	0.13	0.02	0.15	0.30	447	115	231	0.17	0.12	0.15	0.50	0.10	0.03	9.62	0.89
Ortalama	0.12	0.02	0.18	0.40	441.88	159.88	374.25	0.20	0.10	0.17	0.44	0.08	0.04	10.14	0.79

3.4.2.2. Organik Madde Miktarı

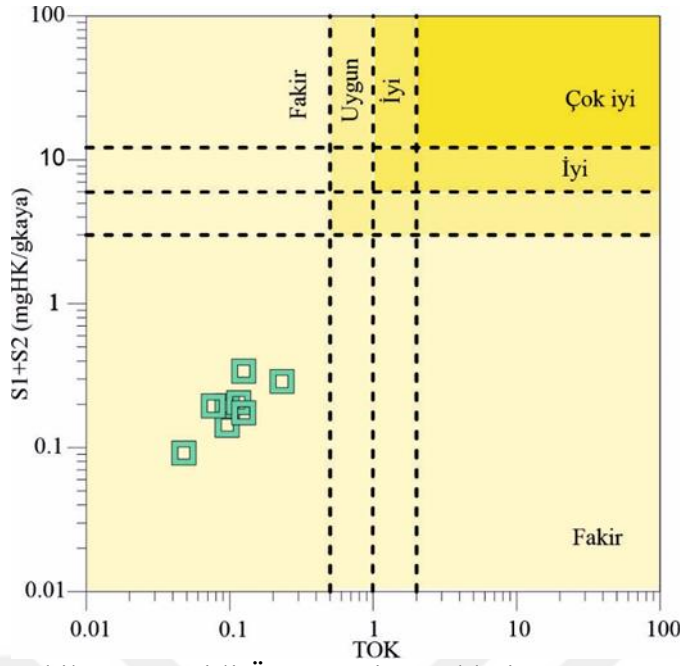
Mescitli ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin TOK değerleri oldukça düşük olup, Jarvie (1991)'nin yapmış olduğu kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre bütün örneklerin kaynak kaya potansiyeli bakımından zayıf, Beaumont ve Foster (1999)'e göre ise sadece M-12 örneğinin uygun seviyede TOK değeri içeriğine sahip olduğu diğer bütün örneklerin zayıf kaynak kaya potansiyeline işaret ettiğini göstermektedir (Tablo 29). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramı kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda incelenen örneklerin tamamı fakir kaynak kaya alanında yer almaktadır (Şekil 57). Bu veriler ışığında Mescitli ÖSK birimine ait kireçtaşlarının TOK içeriği bakımından kaynak kaya potansiyeli bulunmadığı söylenebilmektedir.

Tablo 29. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
M-6	0.10	Yetersiz	Zayıf
M-9	0.10	Yetersiz	Zayıf
M-10	0.13	Yetersiz	Zayıf
M-12	0.24	Yetersiz	Uygun
M-15	0.08	Yetersiz	Zayıf
M-17	0.05	Yetersiz	Zayıf
M-19	0.12	Yetersiz	Zayıf
M-20	0.13	Yetersiz	Zayıf

3.4.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı

Mescitli ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için HI, OI değerleri, S_2/S_3 oranı ve HI- T_{max} diyagramı kullanılmıştır. ÖSK'ya ait HI, OI ve S_2/S_3 oranı değerleri sırasıyla 104-238 mg Hk/g TOK (ortalama 159.88 mg Hk/g TOK), 231-520 mg CO₂/g TOK (ortalama 374.25 mg CO₂/g TOK) ve 0.31-0.54 (ortalama 0.44) aralığında değişim göstermektedir. Jones (1984) tarafından önerilen HI içeriklerine göre sınıflandırıldığında 2 örneğin Tip II/III kerojen karışık gaz/petrol eğilimine sahip, diğer örneklerin Tip III kerojen içeriğine ve gaz/petrol türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Peters (1986)'e göre ise 3 örnek gaz türetme potansiyeline sahipken, diğer örnekler gaz-petrol karışımı organik maddeye işaret etmektedir (Tablo 30).

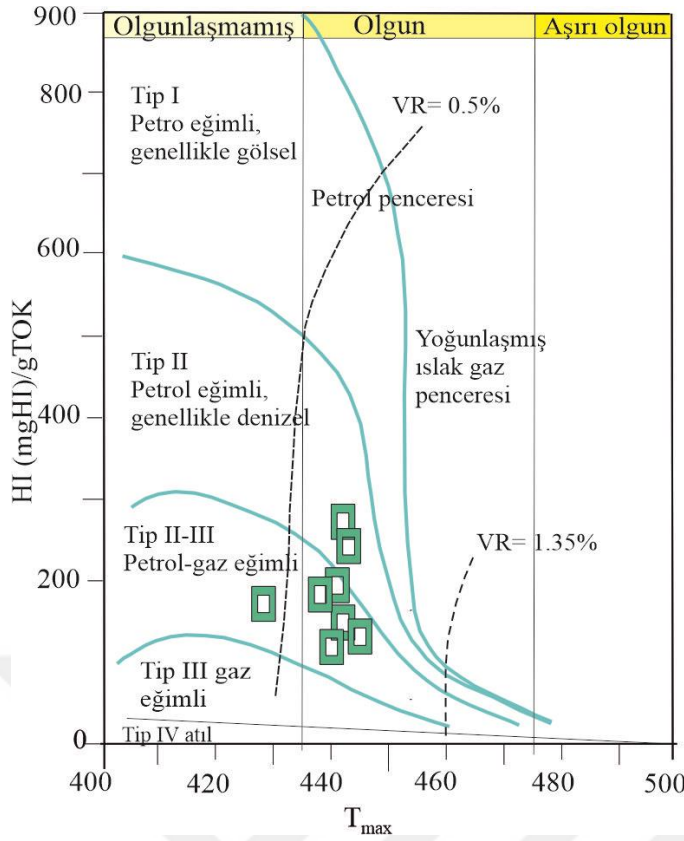


Şekil 57. Mescitli ÖSK'ya ait örneklerin TOK–S₁+S₂ diyagramındaki dağılımları

Tablo 30. Mescitli ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI Değeri	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Organik Madde Tipi (Peters, 1986)
M-6	130	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
M-9	170	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz-Petrol
M-10	238	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
M-12	104	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
M-15	212	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
M-17	160	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz-Petrol
M-19	150	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz-Petrol
M-20	115	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz

Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) dikkate alındığında, Mescitli ÖSK'ya ait kireçtaşı örnekleri Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre gaz türetme potansiyeline sahip Tip III kerojen, Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre ise 3 örnek gaz türetme potansiyeline sahip Tip III kerojen, diğer örnekler ise Tip IV kerojen içeriğine sahip organik maddeyi işaret etmektedir (Tablo 5). Ayrıca HI-T_{max} diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde 6 örneğin Tip II-III kerojen (petrol-gaz eğilimli), 2 örneğin ise Tip II kerojen petrol eğilimli, genellikle denizel alanda yer aldığı görülmektedir (Şekil 58).



Şekil 58. Mescitli ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021)

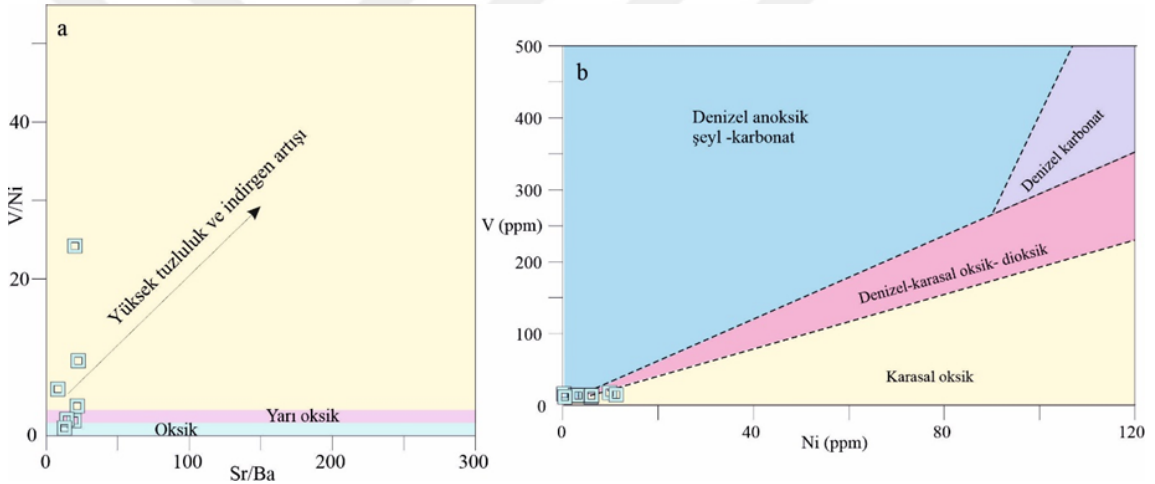
Kaynak kayacın ve içerdiği organik maddenin çökeldiği ortam ve şartları yorumlamak için ileri organik jeokimyasal (GC, GC-MS) ve inorganik jeokimyasal verilere ihtiyaç vardır. Mescitli ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden özüt elde edilmediği için ileri organik jeokimyasal analizlere gidilmemiştir. Dolayısıyla, söz konusu kesitin paleo-çökeltme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları kullanılmıştır (Tablo 31).

Mescitli ÖSK'ya ait örneklerin TS değeri %0.13–0.62 (ortalama %0.35) arasında değişmektedir, dolayısıyla hem %0.5'den büyük, hem de küçük değerler mevcuttur ve ortamın hem karasal hem de denizel etki altında olduğuna işaret etmektedir. Örneklerin Sr/Ba oranı 7.14–109.14 arasında değişmekte olup ortalama 27.14 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba'nın bu yüksek oranı ortamın yüksek tuzluluğuna işaret etmektedir, ancak incelenen örneklerin kireçtaşı olduğunu, yüksek oranda Sr içerdiği unutulmamalıdır. İncelenen örneklerin V/Ni oranları 1.27–53.33 arasında değişmekte olup ortalama 12.61 olarak hesaplanmıştır ve bu değerler yükseltgen–indirgen ortamları yansıtmaktadır. Elde edilen bu veriler, Mescitli ÖSK'ya ait kireçtaşlarının tuzlu, yükseltgen–indirgen bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Şekil 59a). Ayrıca Ni-V diyagramında örneklerin bir kısmı karasal oksik, bir kısmı denizel-karasal oksik-dioksik, bir kısmı ise denizel anoksik şeyl-

karbonat geçişinde yer almaktadırlar (Şekil 59b). Tüm bu veriler ışığında incelenen kireçtaşlarının karasal–denizel geçiş, oksik-yarı oksik, zaman zaman anoksik ortamlarda çökeldiği söylenebilir.

Tablo 31. Mescitli ÖSK’ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)

Mescitli Örnek no	TS %	V	Ni	Sr	Ba	V/Ni	Sr/Ba
				ppm			
M-6	0.13	11	5.80	183	12	1.90	15.25
M-9	0.16	13	3.60	192	11	3.61	17.45
M-10	0.51	18	3.20	178.50	25	5.63	7.14
M-12	0.42	14	11.00	186.90	17	1.27	10.99
M-15	0.23	17	9.70	197	11	1.75	17.91
M-17	0.13	15	1.60	271	13	9.38	20.85
M-19	0.57	12	0.50	165.80	9	24.00	18.42
M-20	0.62	16	0.30	545.70	5	53.33	109.14
Ortalama	0.35	14.5	4.46	239.99	12.88	12.61	27.14

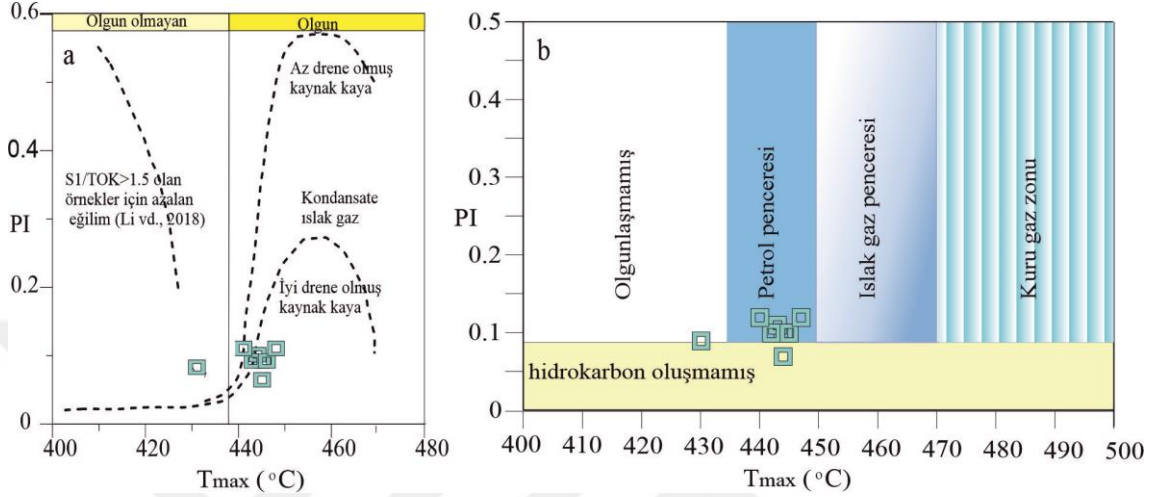


Şekil 59. Mescitli ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021’den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegok vd., 2015)

3.4.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen T_{max} ve T_{max} ’a dayalı vitrinit yansıması (R_o) (Jarvie vd., 2001) değerleri kullanılmıştır. Mescitli ÖSK’ya ait kireçtaşı örneklerinden 1 tanesinin T_{max} değeri 430 °C ve hesaplanan R_o değeri %0.58, diğer örneklerin tamamının T_{max} değeri >440 °C ve hesaplanan R_o değerleri ise >%0.70 dir (Tablo 28). Mukhopadyay vd. (1995) sınıflamasına göre, örneklerin tamamı ısısal olarak olgunlaşmıştır. Ancak, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamasında T_{max} değeri <435 °C olan örneklerin ısısal olarak olgun olmadığı dikkat çekmektedir. Dolayısıyla bu araştırmacıların yaptığı

sınıflandırmaya göre Mescitli ÖSK'ya ait örneklerden 1 adedi ısısal olarak olgunlaşmamış, diğerleri ise ısısal olarak olgundur (petrol penceresinde). Lafargue vd., (1998)'nin geliştirmiş olduğu T_{max} -PI (Şekil 60a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 1 adet örnek olgunlaşmamış lokasyonunda yer alırken, diğer örnekler ise diyagramın olgunlaşmış kısmına yerleşmiştir.



Şekil 60. Mescitli ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları

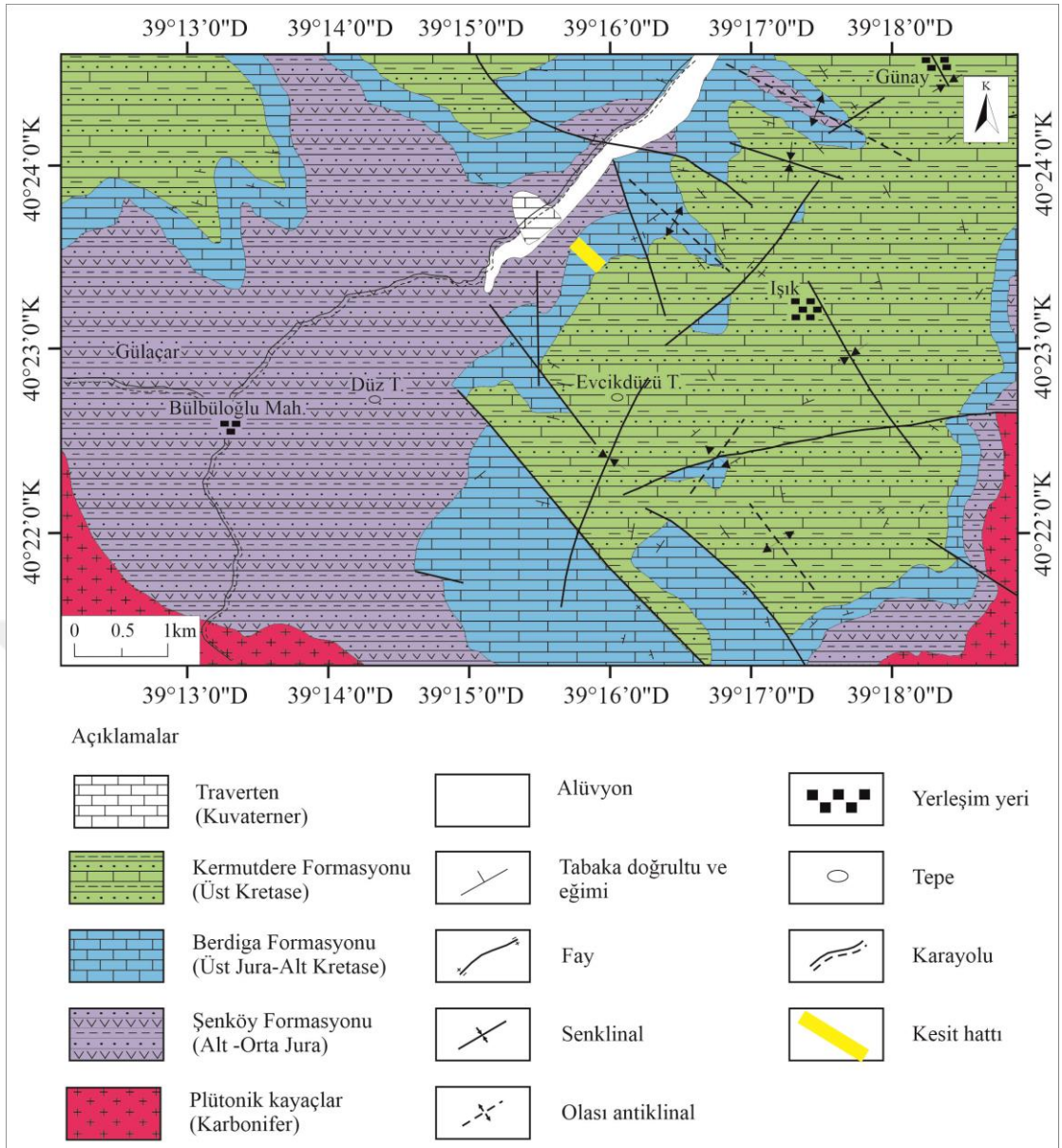
Mescitli ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.09-0.33 (ortalama 0.20) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984), <2 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların hidrokarbon türetme ve kaynak kaya potansiyeli taşımadığını, 2-6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların orta derece kaynak kaya potansiyeli, >6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların ise iyi derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Mescitli ÖSK'ya ait bütün kireçtaşı örnekleri Tissot ve Welte (1984)'e göre hidrokarbon türetme potansiyeline sahip değildir. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin S_1 ve S_2 değerlerinin de düşük olduğu ve hidrokarbon türetecek potansiyele sahip olmadığı görülmektedir. Buna rağmen, Şekil 60a diyagramına bakıldığında, ısısal olarak olgunlaşmış 7 örnekten 6 tanesinin iyi drene olmuş kaynak kaya bölgesinde, bir tanesinin ise az drene olmuş kaynak kaya sınırında yer aldığı görülmektedir. Şekil 60b (Chen vd., 2016) bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 6 adet örnek petrol penceresi bölgesinde, 1 adet örnek ise petrol penceresi sınırında yer almaktadır. Buna göre bu örnekler bir miktar hidrokarbon türetmiş, ancak kırık ve çatlaklardan türetilen petrol uzaklaşmış olabilir.

3.5. Gülaçar Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)

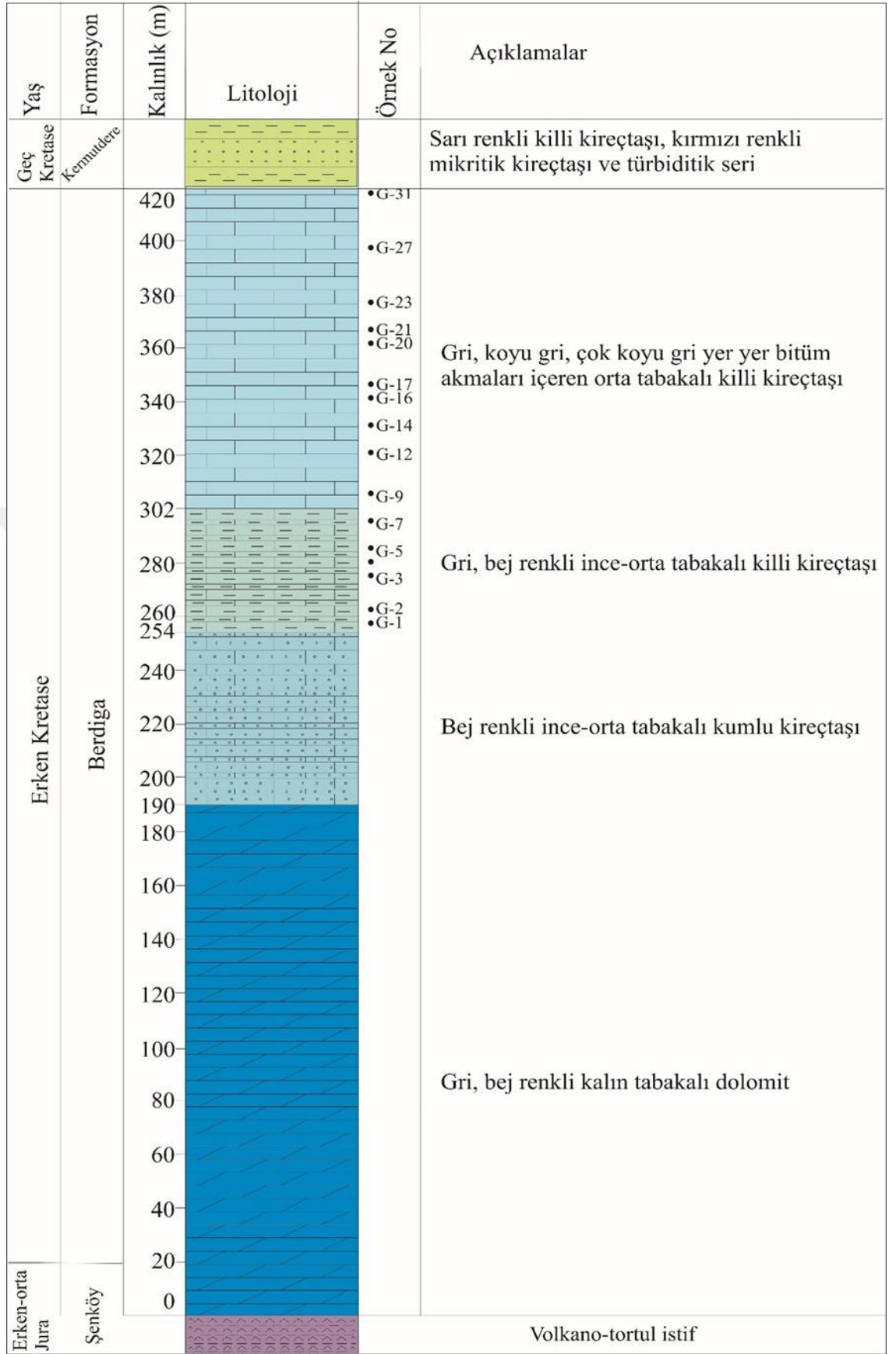
3.5.1. Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikler

Kesit Gümüşhane Merkez Gülaçar Köyü Yıldızlı Mahallesi civarından ölçülmüştür (pafta Trabzon H42-b1, başlangıç noktası: 40°23'46"K, 39°15'17"D bitiş noktası: 40°23'39"K, 39°15'24"D). Çalışma alanında Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları, Erken–Orta Jura yaşlı volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonformite olarak gelmekte ve Geç Kretase yaşlı sarı renkli killi kireçtaşı, kırmızı renkli mikritik kireçtaşı ve türbiditik seri karakterli tortul kayaçlarla uyumlu olarak örtülmektedir (Şekil 61).

Birim tabanda kalın tabakalı bej renkli dolomitlerle başlamakta ve yaklaşık 190 m kadar devam etmektedir. Bunun üzerine bej renkli, ince-orta tabakalı kumlu kireçtaşları gelmekte ve kumlu kireçtaşlarının yaklaşık kalınlığı 64 m dir. Bu seviyenin üzerine gri, bej renkli, ince, orta tabakalı killi kireçtaşları gelmekte ve 302. metreye kadar devam etmektedir. İstif üste doğru gri, koyu gri, siyahımsı renklerde genellikle orta tabakalı, yer yer bitümlü, killi kireçtaşları ile son bulmaktadır. İstifin yörede ölçülen toplam kalınlığı 420 m dir (Şekil 62, 63).



Şekil 61. Gülaçar yöresine ait 1/25.000 ölçekli jeolojik harita (MTA 2002'den değiştirilerek)



Şekil 62. Gülaçar yöresinden ölçülen stratigrafik kesit



Şekil 63. Gülaçar yöresinden çekilen bitümlü, killi kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü

Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşlarından alınan örneklerin ince kesitleri yapılmış ve mikroskop altında incelenmiştir. İncelenen örneklerde *Charentia cuvillieri* (Neumann, 1965), *Sabaudia minuta* (Hofker, 1965), *Quinqueloculina multicostata* (Neagu, 1984), *Dobrogeolina ovidi* (Neagu, 1984), *Decussoloculina barbui* (Neagu, 1984), *Montsalevia salevensis* (Charollais vd., 1966), *Neotrocholina molesta* (Gorbachik, 1959), *Neotrocholina* sp. (Şekil 64a, b) fosilleri tespit edilmiştir ve bu fosillerin yaşı Valanjiniyen (Erken Kretase) dir.

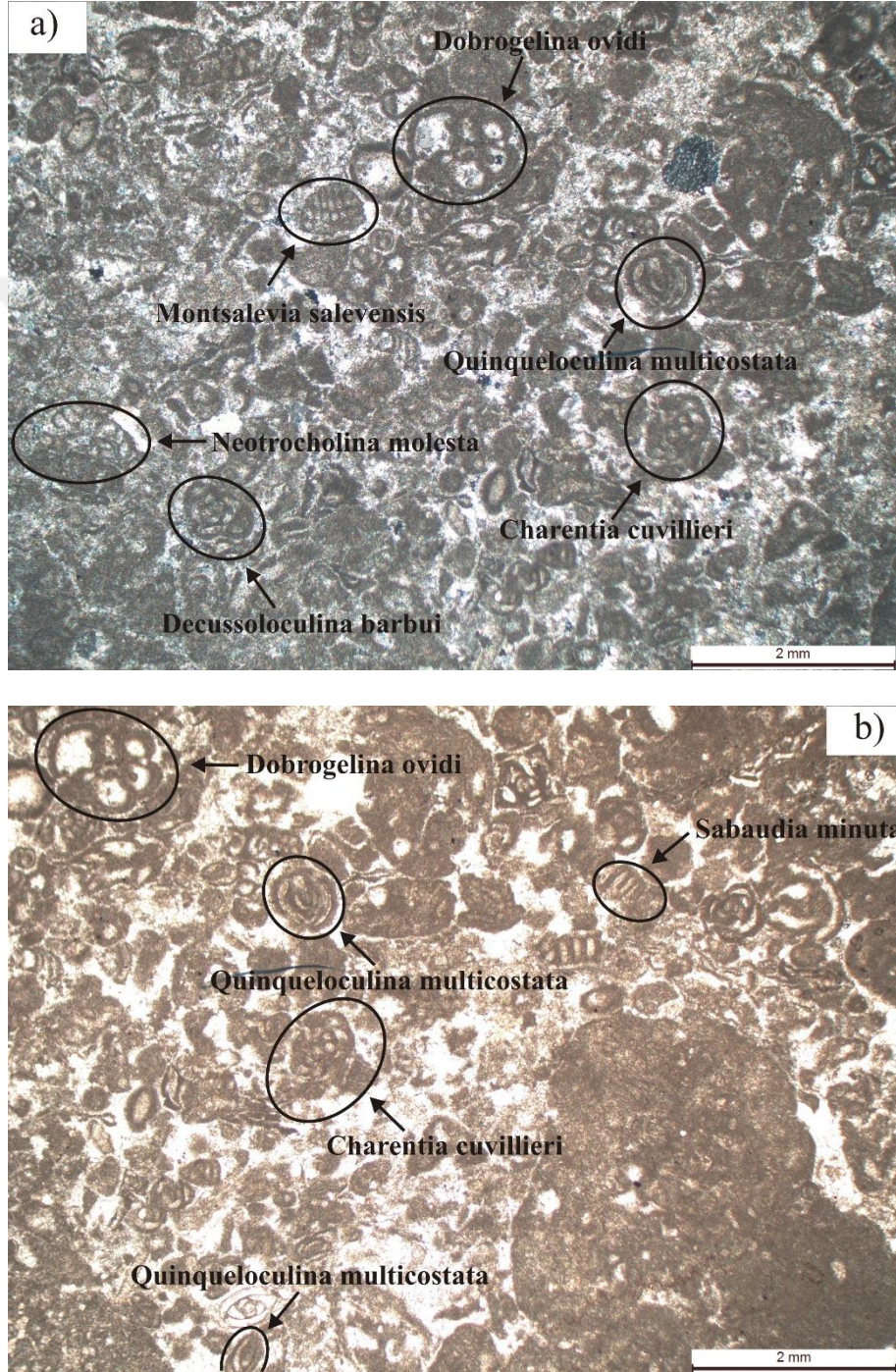
3.5.2. Organik Jeokimyasal Analizler

3.5.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Gülaçar yöresinde yüzeylenme veren Erken Kretase yaşlı mikritik ve bitümlü kireçtaşlarından seçilen 11 adet örneğin TOK ve piroliz analizleri yapılmış ve Tablo 32' de verilmiştir.

Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.09 ile %0.26 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.16 olarak hesaplanmıştır. Gülaçar yöresine ait örneklerin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), Hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.01-0.02, 0.08-0.25, 0.04-0.10 mg Hk/g

kaya, 50-122 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 437-452 °C arasında değişiklik göstermektedir. Potansiyel verim (PY), S_1 ve S_2 değerlerinin toplanmasıyla elde edilen bir parametredir ve incelenen örneklerin PY değerleri 0.09-0.27 arasında değişiklik göstermektedir. İncelenen örneklerin hesaplanan S_1/TOK değerleri 0.06-0.11, S_2/S_3 değerleri ise 0.24-0.35 arasında değişiklik göstermektedir.



Şekil 64. Gülaçar ÖSK'ya ait G-7 nolu örneğin (a- Çift nikol, b- Tek nikol) ince kesit fotoğrafları

Tablo 32. Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

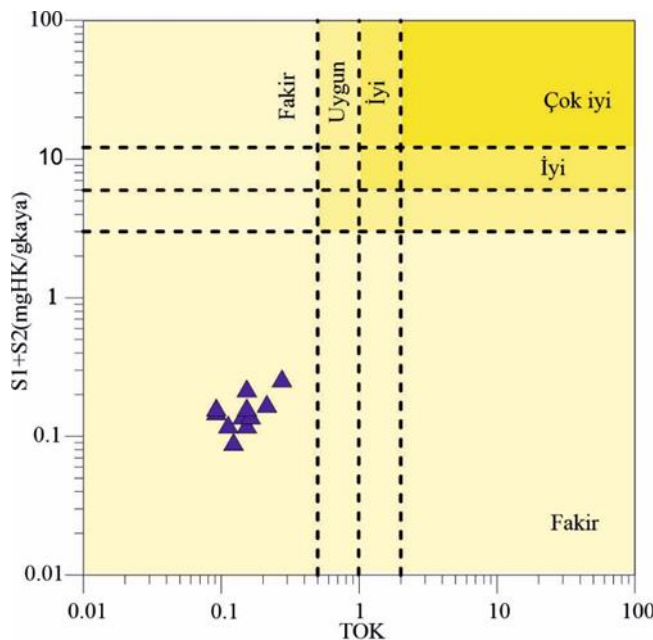
Gülaçar Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	R _o %
G-5	0.15	0.01	0.08	0.25	452	53	167	0.09	0.10	0.07	0.32	0.13	0.02	9.75	0.98
G-7	0.12	0.01	0.14	0.52	447	117	433	0.15	0.06	0.08	0.27	0.09	0.03	10.23	0.89
G-9	0.16	0.01	0.08	0.31	441	50	194	0.09	0.09	0.06	0.26	0.14	0.02	10.70	0.78
G-12	0.26	0.02	0.25	0.71	442	96	273	0.27	0.07	0.08	0.35	0.20	0.06	12.47	0.80
G-14	0.14	0.01	0.13	0.37	444	93	264	0.14	0.09	0.07	0.35	0.11	0.03	10.57	0.83
G-16	0.14	0.01	0.15	0.51	444	107	364	0.16	0.07	0.07	0.29	0.10	0.04	10.18	0.83
G-17	0.17	0.01	0.20	0.64	442	118	376	0.21	0.04	0.06	0.31	0.12	0.05	9.94	0.80
G-20	0.22	0.01	0.14	0.44	446	64	200	0.15	0.08	0.05	0.32	0.19	0.03	10.41	0.87
G-21	0.09	0.01	0.11	0.41	442	122	456	0.12	0.08	0.11	0.27	0.06	0.03	10.07	0.80
G-23	0.12	0.01	0.10	0.37	447	83	308	0.11	0.07	0.08	0.27	0.09	0.03	10.19	0.89
G-31	0.16	0.01	0.14	0.59	437	88	369	0.15	0.05	0.06	0.24	0.12	0.04	10.02	0.71
Ortalama	0.16	0.01	0.14	0.47	444	90.09	309.45	0.15	0.07	0.07	0.30	0.12	0.03	10.41	0.83

3.5.2.2. Organik Madde Miktarı

Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin TOK değerleri oldukça düşük olup, Jarvie (1991)'nin yapmış olduğu kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre bütün örneklerin kaynak kaya potansiyeli bakımından zayıf, Beaumont ve Foster (1999)'e göre ise sadece G-12 ve G-20 nolu örneklerin uygun seviyede TOK değeri içeriğine sahip olduğu, diğer bütün örneklerin zayıf kaynak kaya potansiyeline işaret ettiğini göstermektedir (Tablo 33). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramını kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça elverişli bir diyagramdır (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda incelenen örneklerin tamamı fakir kaynak kaya alanında yer almaktadır (Şekil 65). Bu veriler ışığında Gülaçar ÖSK birimine ait kireçtaşlarının TOK içeriği bakımından kaynak kaya potansiyeli bulunmadığı söylenebilmektedir.

Tablo 33. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
G-5	0.15	Yetersiz	Zayıf
G-7	0.12	Yetersiz	Zayıf
G-9	0.16	Yetersiz	Zayıf
G-12	0.26	Yetersiz	Uygun
G-14	0.14	Yetersiz	Zayıf
G-16	0.14	Yetersiz	Zayıf
G-17	0.17	Yetersiz	Zayıf
G-20	0.22	Yetersiz	Uygun
G-21	0.09	Yetersiz	Zayıf
G-23	0.12	Yetersiz	Zayıf
G-31	0.16	Yetersiz	Zayıf



Şekil 65. Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin TOK-S₁+S₂ diyagramındaki dağılımları

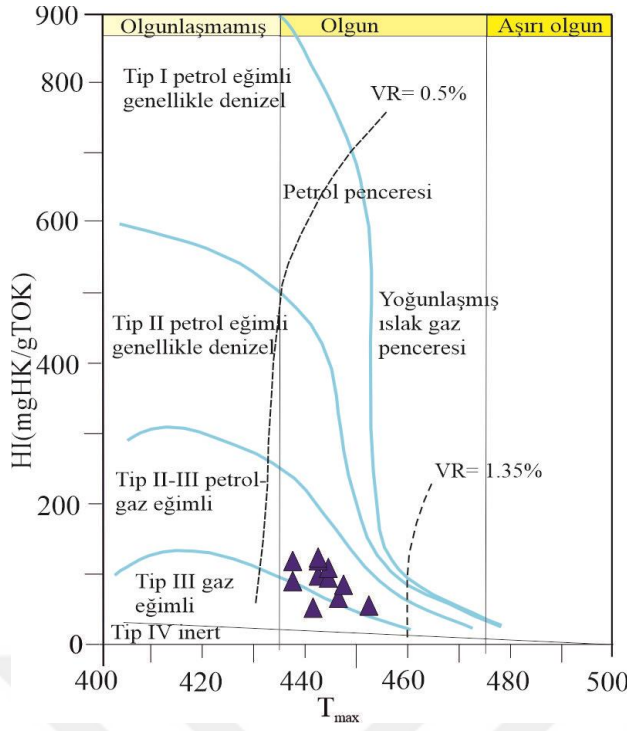
3.5.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı

Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için HI, OI değerleri, S_2/S_3 oranı ve HI- T_{max} diyagramı kullanılmıştır. ÖSK'ya ait HI, OI ve S_2/S_3 oranı değerleri sırasıyla 50-122 mg Hk/g TOK (ortalama 90.09 mg Hk/g TOK), 167-456 mg CO₂/g TOK (ortalama 309.45 mg CO₂/g TOK) ve 0.24-0.35 (ortalama 0.30) aralığında değişim göstermektedir. Jones (1984) tarafından önerilen HI içeriklerine göre sınıflandırıldığında tüm örneklerin Tip III kerojen içeriğine, gaz/petrol türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Peters (1986)'e göre ise örneklerin tamamının gaz türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir (Tablo 34).

Tablo 34. Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI Değeri	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Organik Madde Tipi (Peters, 1986)
G-5	53	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-7	117	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-9	50	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-12	96	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-14	93	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-16	107	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-17	118	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-20	64	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-21	122	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-23	83	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
G-31	88	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz

Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksidir (S_2/S_3) ve bu indeks dikkate alındığında, Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşı örnekleri Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre gaz türetme potansiyeline sahip Tip III kerojen, Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre ise Tip IV kerojen içeriğine sahip organik maddeyi işaret etmektedir (Tablo 5). Bunun yanı sıra HI- T_{max} diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde 9 örneğin Tip II-III kerojen (petrol-gaz eğilimli), 2 örneğin ise Tip III kerojen gaz eğilimli alanda yer aldığı görülmektedir (Şekil 66).



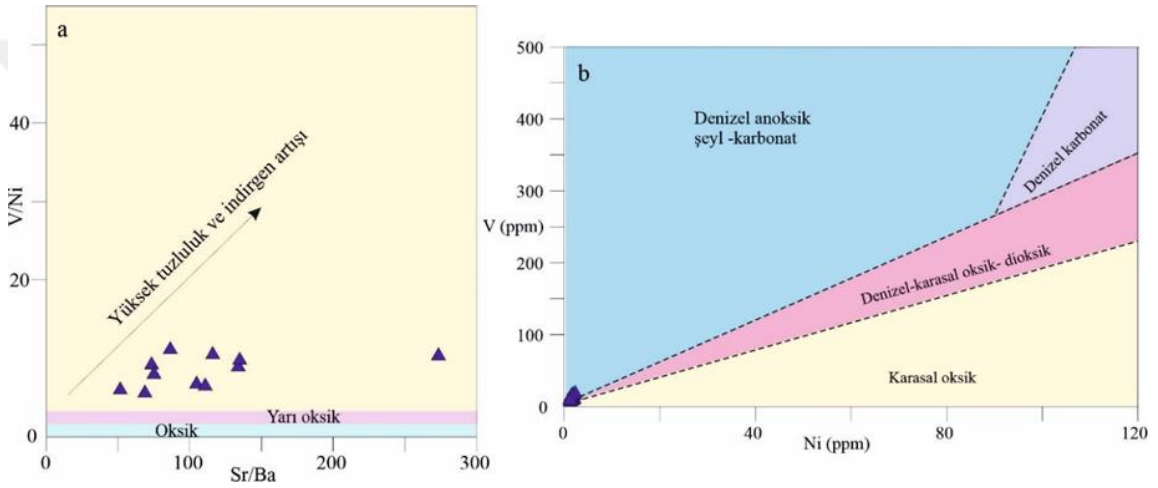
Şekil 66. Gülaçar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021)

Kaynak kayacın ve içerdiği organik maddenin çökeldiği ortam ve şartları yorumlamak için ileri organik jeokimyasal (GC, GC-MS) ve inorganik jeokimyasal verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden özüt elde edilemediği için ileri organik jeokimyasal analizlere gidilmemiştir. Dolayısıyla, söz konusu kesitin paleo-çökeltme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları kullanılmıştır (Tablo 35).

Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin TS değeri %0.09–0.26 (ortalama %0.16) arasında değişmektedir, dolayısıyla örneklerin tamamının TS değerleri %0.5'den küçüktür ve ortamın karasal etki altında olduğuna işaret etmektedir. Örneklerin Sr/Ba oranı 56.25–278.10 arasında değişmekte olup ortalama 116.35 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba'nın bu yüksek oranı ortamın yüksek tuzluluğuna işaret etmektedir, ancak incelenen örneklerin kireçtaşı olduğunu, yüksek oranda Sr içeriğinin Ca'dan gelmiş olabileceği de unutulmamalıdır. İncelenen örneklerin V/Ni oranları 5.79–11.33 arasında değişmekte olup ortalama 8.63 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler, Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşlarının tuzlu ve indirgen bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Şekil 67a). Ayrıca Ni-V diyagramında örneklerin bir kısmı karasal oksik, bir kısmı denizel-karasal oksik-dioksik, bir kısmı ise denizel anoksik şeyl-karbonat geçişinde yer almaktadırlar (Şekil 67b). Tüm bu veriler ışığında incelenen kireçtaşlarının karasal–denizel geçiş, oksik-anoksik ortamda çökeldiği söylenebilir.

Tablo 35. Gülaçar ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)

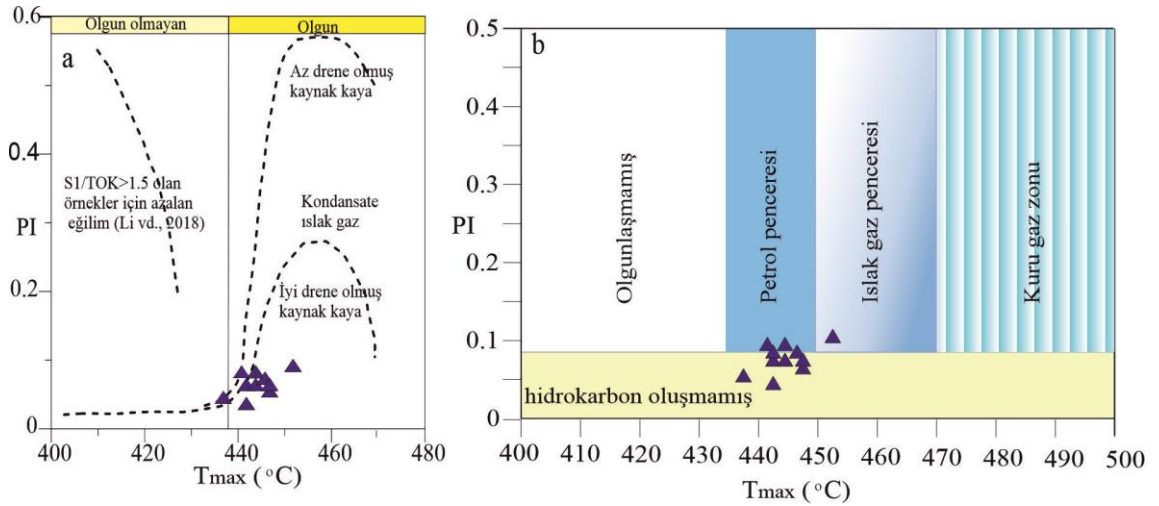
Gülaçar Örnek no	TS %	V	Ni	Sr	Ba	V/Ni	Sr/Ba
ppm							
G-5	0.15	11	1.90	220	3	5.79	73.33
G-7	0.12	9	1.30	219	2	6.92	109.50
G-9	0.16	13	2.10	225	4	6.19	56.25
G-12	0.26	10	1.50	231	2	6.67	115.50
G-14	0.14	16	1.70	234	3	9.41	78.00
G-16	0.14	18	2.20	239	3	8.18	79.67
G-17	0.17	15	1.40	241	2	10.71	120.50
G-20	0.22	19	1.80	278	1	10.56	278.10
G-21	0.09	21	2.30	277	2	9.13	138.50
G-23	0.12	17	1.50	273	3	11.33	91.00
G-31	0.16	12	1.20	279	2	10.00	139.50
Ortalama	0.16	14.63	1.72	246.91	2.45	8.63	116.35



Şekil 67. Gülaçar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015).

3.5.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen T_{max} ve T_{max} 'a dayalı vitrinit yansıması (R_o) (Jarvie vd., 2001) değerleri kullanılmıştır. Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin tamamının T_{max} değeri >437 °C ve hesaplanan R_o değerleri ise >0.70 dir (Tablo 32). Mukhopadhyay vd. (1995), Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre, örneklerin tamamı ısısal olarak olgunlaşmıştır (petrol penceresindedir). Lafargue vd. (1998)'nin geliştirmiş olduğu T_{max} -PI (Şekil 68a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 1 adet örnek olgunlaşmış sınırında yer alırken, diğer örnekler ise olgunlaşmış kısmına yerleşmiştir. Dolayısıyla incelenen kireçtaşı örnekleri ısısal anlamda olgunlaşmıştır.



Şekil 68. Gülaçar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları

Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.09-0.27 (ortalama 0.16) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984), <2 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların hidrokarbon türetme ve kaynak kaya potansiyeli taşımadığını, 2-6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların orta derece kaynak kaya potansiyeli, >6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların ise iyi derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Gülaçar ÖSK'ya ait kireçtaşı örnekleri Tissot ve Welte (1984)'e göre hidrokarbon türetme potansiyeline sahip değildir. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin S_1 ve S_2 değerlerinin de düşük olduğu ve hidrokarbon türetecek potansiyele sahip olmadığı görülmektedir. Buna rağmen, Şekil 68a diyagramına bakıldığında örneklerden 8 tanesinin iyi drene olmuş kaynak kaya bölgesinde, 2 tanesinin kondansate ıslak gaz ve 1 tanesinin de az drene olmuş kaynak kaya sınırında yer aldığı görülmektedir. Şekil 68b bunu yaklaşık destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 1 adet örnek ıslak gaz penceresi bölgesinde, 4 adet örneğinde petrol penceresi bölgesinde veya sınırında yer almaktadır. Buna göre bu örnekler bir miktar hidrokarbon türetmiş, ancak kırık ve çatlaklardan türetilen petrol uzaklaşmış olabilir.

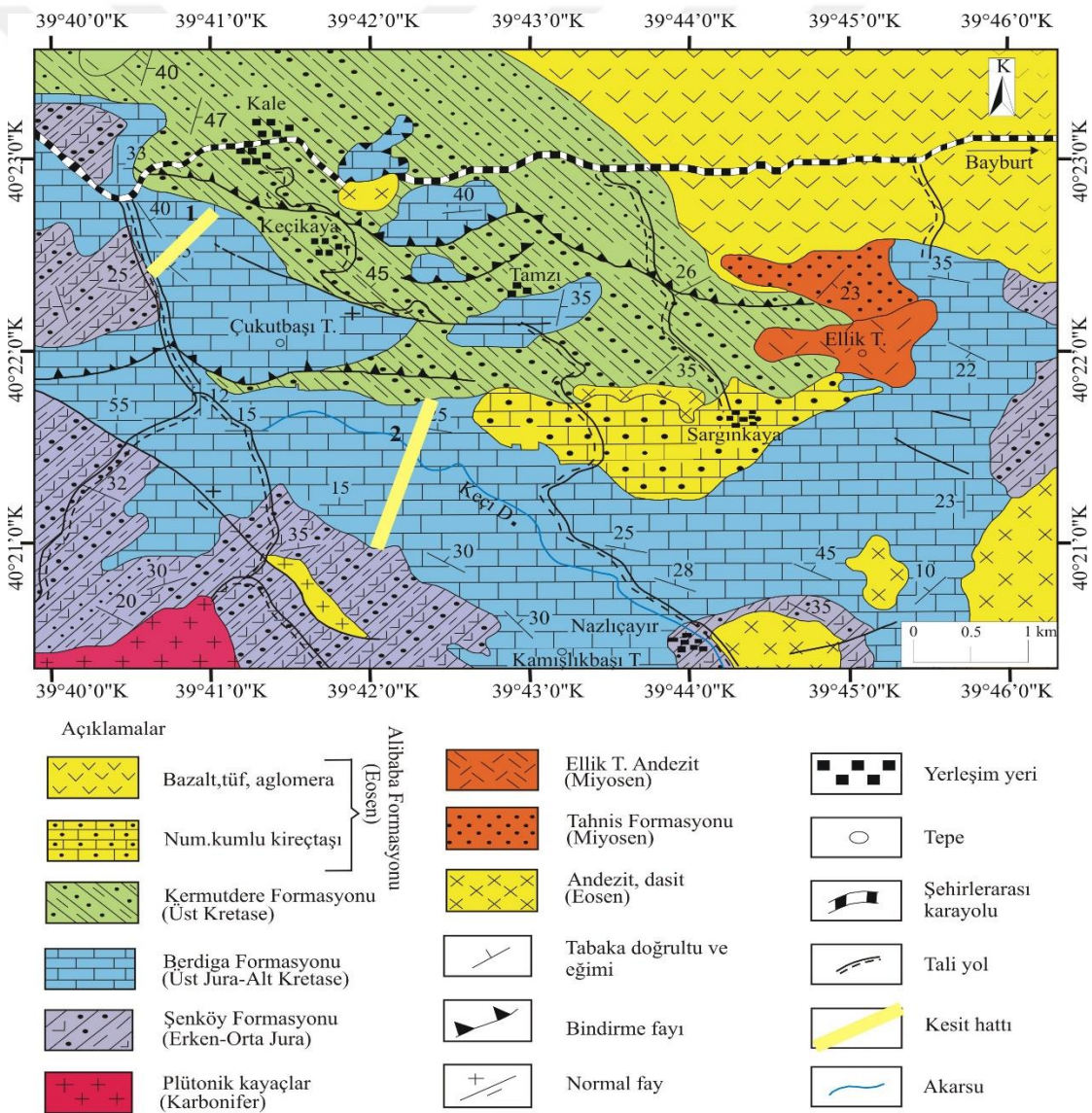
3.6. Keçikaya Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)

3.6.1. Litolojik, Sedimantolojik ve Paleontolojik Özellikler

Kesit Gümüşhane Merkez Keçikaya Köyü civarından ölçülmüştür (pafta Trabzon H43-a3, başlangıç noktası: 40°22'38"K, 39°40'44"D ve bitiş noktası 40°22'42"K, 39°40'52"D). Bu yörede, Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları Erken–Orta Jura yaşlı

volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonfirmiti ile gelmektedir ve üzerine Geç Kretase yaşlı sarı renkli killi kireçtaşı, kırmızı renkli mikritik kireçtaşı ve türbidit istiften oluşan Kermutdere Formasyonu uyumlulukla çökelmiştir (Şekil 69).

Birim tabanda orta-kalın tabakalı gri renkli dolomitlerle başlayıp yaklaşık 51 m devam etmektedir. İstif yukarıya doğru ince-orta tabakalı koyu gri-gri renkli kıltaşı, mikritik kireçtaşı ardalanmasıyla 135. metreye kadar devam etmektedir. Bu ardalanmanın üzerine yaklaşık 9 m kalınlıkta gri, koyu gri, siyah renkli orta tabakalı bitümlü kireçtaşı seviyesi gelmektedir. İstif üst seviyelere doğru bej, açık gri renkli, ince, orta tabakalı sparitik kireçtaşları ile devam ederek son bulmaktadır. Birimin yörede ölçülen toplam kalınlığı 250 m dir (Şekil 70, 71).



Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşlarından alınan örneklerin ince kesitleri yapılmış ve mikroskop altında incelenmiştir. İncelenen örneklerde *Calpionellopsis oblonga* (CADISCH), *Remaniella cadischiana* (Colom, 1948), *Calpionellopsis Zone (Oblonga Subzone)*, *Remaniella cf. Cadischiana*, *Tintinnopsella carpathica* (Murgeanu ve Filipescu, 1933), *Calpionellopsis Zone (base of Oblonga Subzone)*, *Tintinnopsella cf. longa* (Colom, 1939), *Calpionellopsis Zone (Oblonga Subzone)*, *Tintinnopsella sp.* (Şekil 72) fosilleri tespit edilmiştir ve bu fosiller Geç Berriyasiyen (Erken Kretase) zamanını temsil etmektedir.

3.6.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler

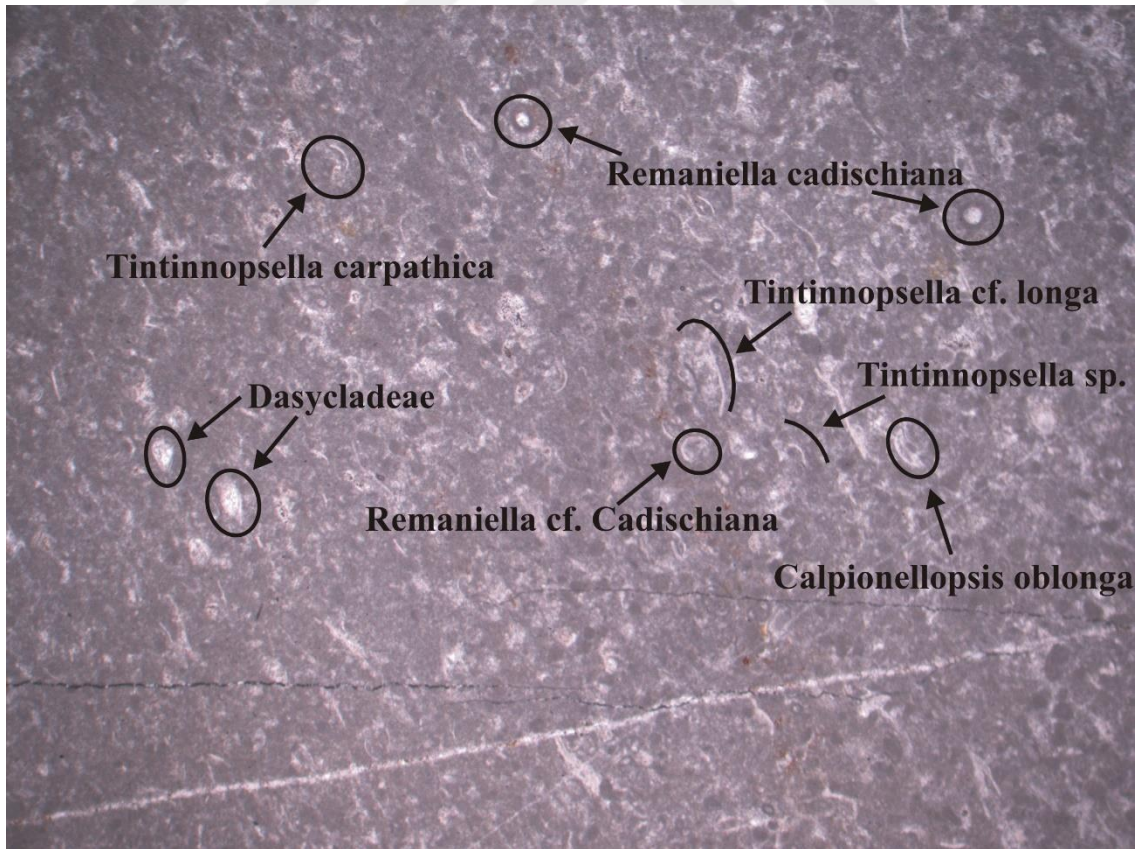
3.6.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Keçikaya ÖSK'dan seçilen 5 adet örneğin TOK ve piroliz analizleri yapılmış ve Tablo 36'da verilmiştir.

Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.07 ile %1.73 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.41 olarak hesaplanmıştır. Örneklerin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), Hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.01–0.16, 0.11–11.01, 0.01–0.07 mg Hk/g kaya, 127–636 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 440–446 °C arasında değişmektedir. İncelenen örneklerin PY değerleri 0.12–11.17 arasında değişirken, S_1/TOK ve S_2/S_3 değerleri sırasıyla 0.09–0.14 ve 0.27–45.88 arasında değişmektedir.



Şekil 71. Keçikaya yöresinden kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü



Şekil 72. Keçikaya ÖSK'ya ait KÇ-6 nolu örneğin ince kesit fotoğrafı (Çift nikol)

Tablo 36. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

Keçikaya Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	Ro %
KÇ-1	0.11	0.01	0.14	0.38	442	127	345	0.15	0.07	0.09	0.37	0.08	0.03	10.12	0.80
KÇ-3	0.07	0.01	0.15	0.46	446	214	657	0.16	0.05	0.14	0.33	0.04	0.03	10.63	0.87
KÇ-5	0.07	0.01	0.11	0.41	441	157	586	0.12	0.07	0.14	0.27	0.04	0.03	11.73	0.78
KÇ-7	0.08	0.01	0.22	0.45	440	275	562	0.23	0.04	0.13	0.49	0.04	0.04	9.52	0.76
KÇ-9	1.73	0.16	11.01	0.24	440	636	14	11.17	0.01	0.09	45.88	0.78	0.95	9.59	0.76
Ortalama	0.41	0.04	2.33	0.39	441.80	281.80	432.80	2.37	0.05	0.12	9.47	0.20	0.22	10.32	0.79

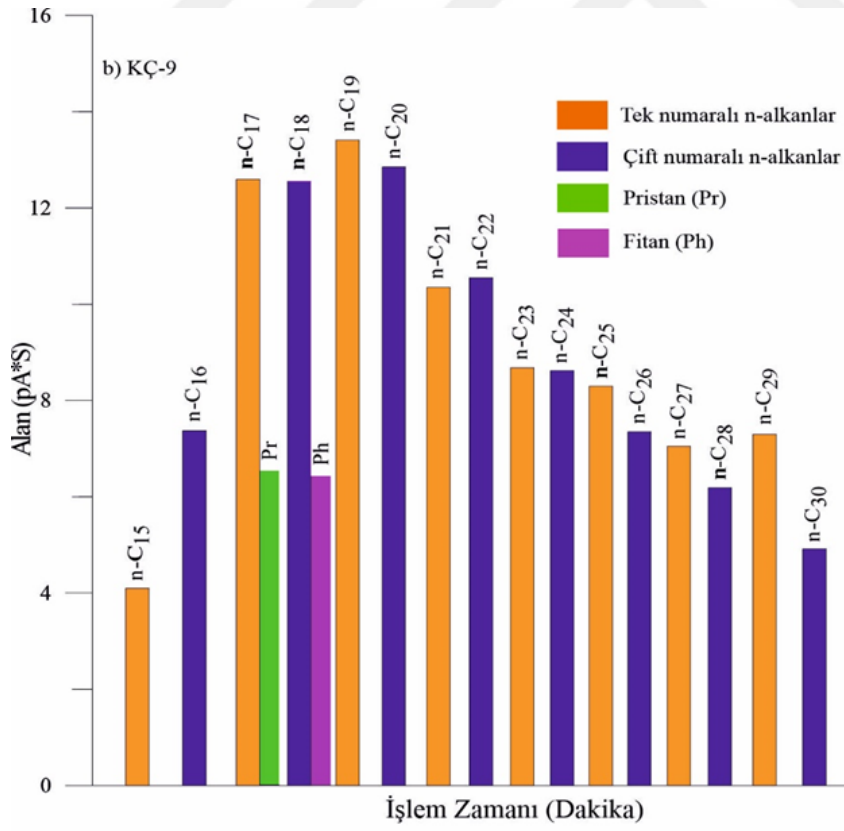
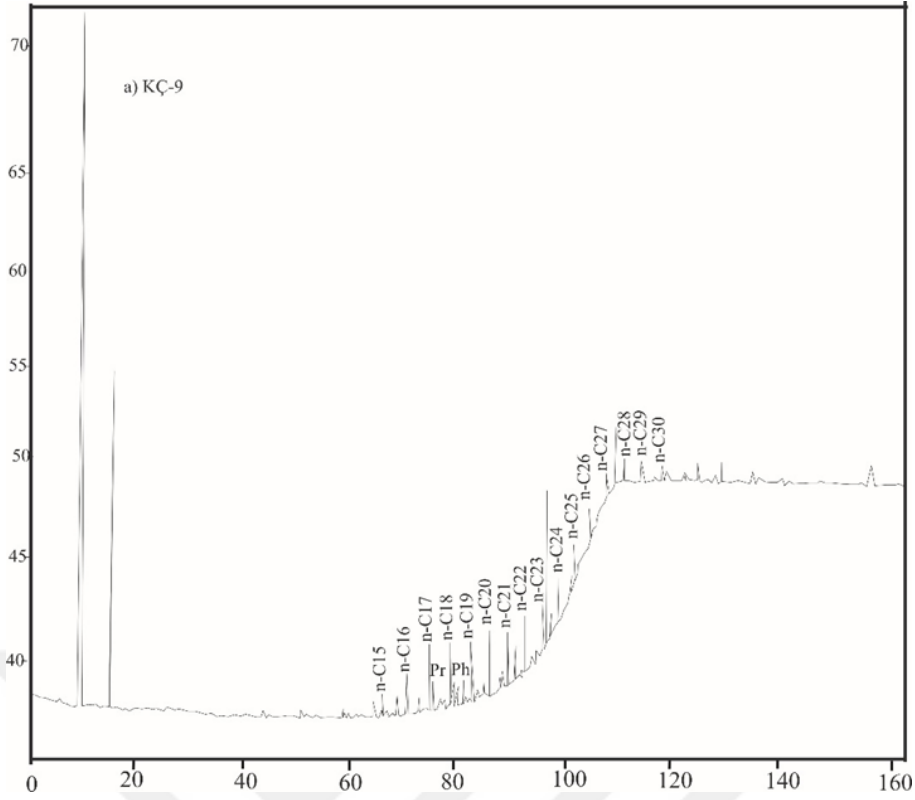
3.6.3. Moleküler jeokimya analizleri

TOK ve piroliz analiz sonuçlarına göre özüt alınabilecek 1 adet örnek (KÇ-9) seçilerek ileri jeokimyasal analizleri (Gaz kromatografi, Aromatik-Doymuş Biyomarker GC/MS analizi, Bulk-Aromatik-Doymuş Fraksiyonunun İzotop Analizi) yapılmıştır.

3.6.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Keçikaya kesitine ait KÇ-9 numaralı örneğin GC analizinden elde edilen doymuş hidrokarbonların fraksiyon dağılımları (n-alkan ve izoprenoidler) Şekil 73’de, hesaplanan parametreler ise Tablo 37’de verilmiştir.

KÇ-9 nolu örneğin gaz kromatogramında n-alkanlar C_{15} ve C_{30} aralığında dağılım göstermektedir, maksimum pik değeri n- C_{19} numaralı alkana aittir (Şekil 73a, b). Pristan (Pr) değeri n- C_{17} ’den ve Fitan (Ph) değeri ise n- C_{18} ’den düşüktür. Pr/Ph, Pr/n- C_{17} ve Ph/n- C_{18} oranları sırasıyla 1.02, 0.52 ve 0.51 olarak hesaplanmıştır. n- C_{17} /n- C_{27} oranı 1.79’dur ve denizel organik madde/karasal bitki oranını yansıttığı için (Eglinton ve Hamilton, 1967; Guenter vd., 2013; Rodrigues vd., 2016; Qiao vd., 2021), denizel organik madde oranının daha baskın olduğunu göstermektedir. Karbon tercih indeksi (CPI, Peters ve Moldowan, 1993) 1.05 ve tek-çift n-alkan baskınlık değeri (OEP, Peters ve Moldowan, 1993) 0.92 olarak hesaplanmıştır. Karasal/sucul organik madde oranı (TAR, Bourbonniere ve Meyers, 1996) 0.48 olarak hesaplanmıştır ve karasal organik maddenin, sucul organik maddeye kıyasla daha az olduğuna işaret etmektedir (Tablo 36).



Şekil 73. a) Keçikaya ÖSK'ya ait KÇ-9 nolu örneğin gaz kromatogramı, b) Keçikaya ÖSK'ya ait Gaz Kromatografi Analizine göre n-alkan, Pr ve Ph frekans dağılım grafiği

Tablo 37. KÇ-9 nolu örneğin GC'den hesaplanan parametreler

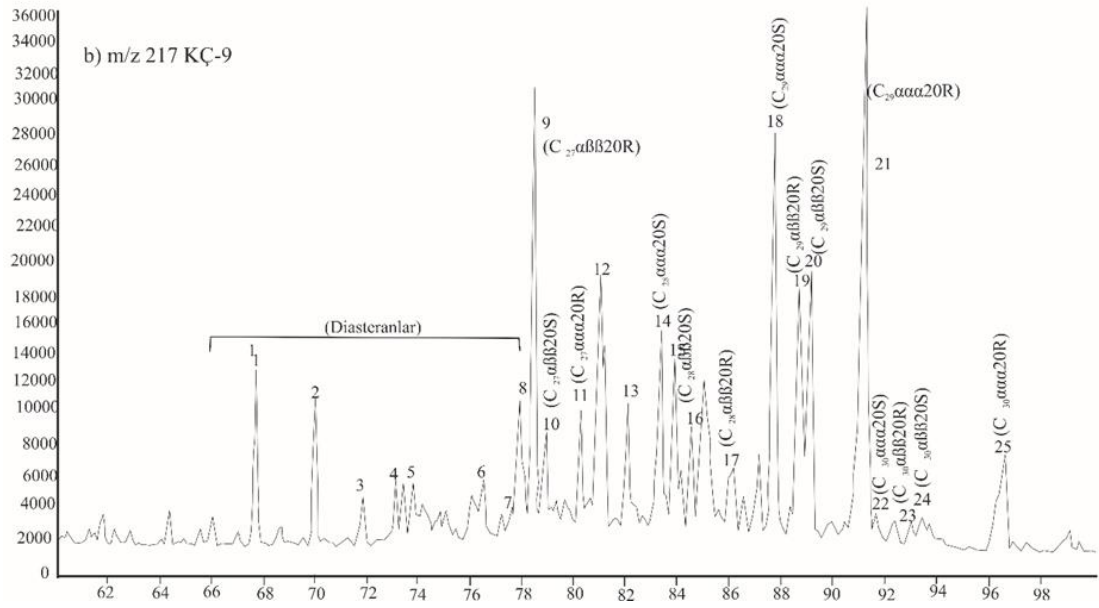
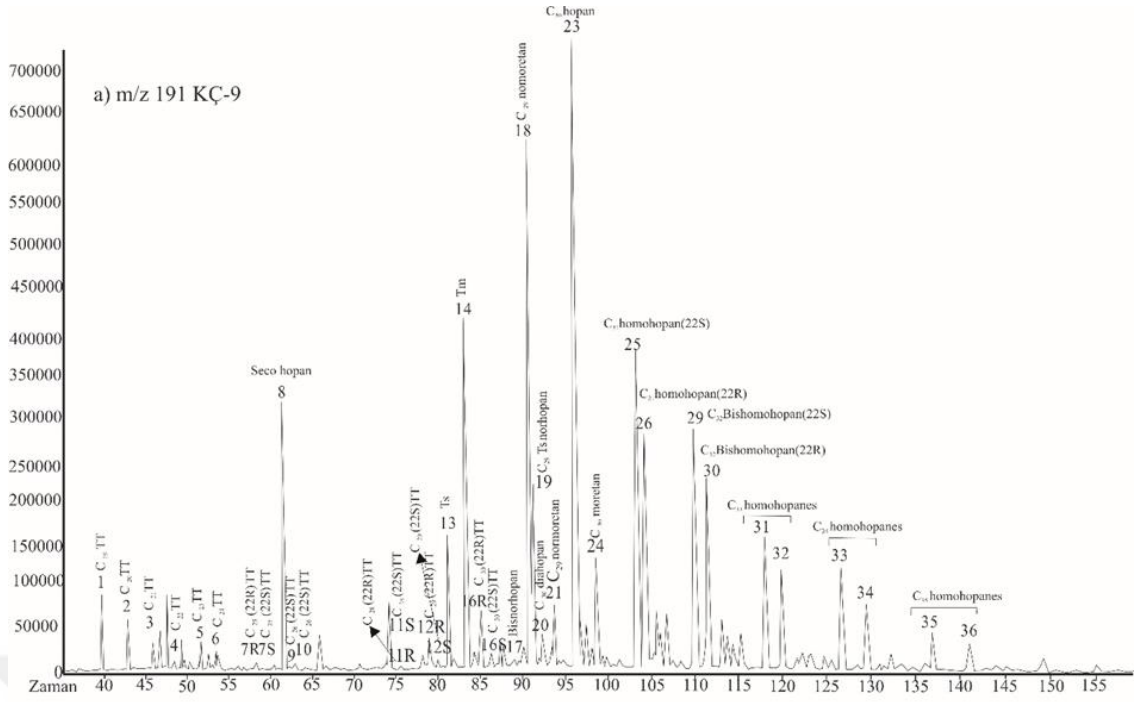
Örnek No	Mak. Pik	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	n-C ₁₇ /n-C ₂₇	CPI	OEP	TAR
KÇ-9	n-C ₂₉	1.02	0.52	0.51	1.79	1.05	0.92	0.48

3.6.3.2. Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

Keçikaya ÖSK'dan KÇ-9 nolu örneğin GC-MS analizi yapılmış terpan ve steran kromatogramları Şekil 74a, b'de, piklerden yola çıkarak hesaplanan parametreler ise Tablo 38'de verilmiştir.

KÇ-9 nolu örneğin m/z 191 kütle kromatogramında genel olarak hopanlar, trisiklik terpanlara (TT) göre daha yüksek bollukta ölçülmüştür (Şekil 74a). Örneğin hopan dağılımında C₃₁'den C₃₅ homologa doğru düzenli bir azalışın olduğu dikkat çekmektedir. İncelenen örneğin C₁₉/C₂₃ TT, C₂₄/C₂₃ TT ve C₂₄Tet/(C₂₄Tet+C₂₃TT) oranları sırasıyla 2.79, 0.65 ve 0.91 olarak hesaplanmıştır. KÇ-9 nolu örneğin Ts (18 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopan) miktarı, Tm (17 α (H)-22, 29, 30-trisnorhopan) miktarına göre daha düşük kaydedilmiştir ve Ts/(Ts+Tm) oranı 0.27 olarak hesaplanmıştır. C₂₉NH/(C₂₉NH+C₂₉NM) ve C₃₀H/(C₃₀H+C₃₀M) oranları sırasıyla 0.90 ve 0.85 olarak belirlenmiştir. C₂₉ norhopan C₃₀ hopana göre daha düşük bollukta kaydedilmiştir ve hesaplanan C₂₉/C₃₀ hopan oranı da düşük olup 0.84 olarak belirlenmiştir. Yüksek miktarda gamaseran genellikle yüksek tuzlu ve evaporitik çökelme ortamlarının temsilcisi olurken, olenean da deltaik ve kırıntılı çökelme ortamlarını temsil eder, söz konusu örnekte gamaseran ve olenean ölçülmemiştir. KÇ-9 nolu örneğin C₃₁22R/C₃₀H oranı <1 dir (0.37), dolayısıyla örnekteki C₃₀ hopan bolluğu, C₃₁22R hopan bolluğuna göre daha fazladır. C₃₁ ve C₃₂ homohopanın 22S/(22S +22R) oranları sırasıyla 0.58 ve 0.56 olarak hesaplanmıştır. C₃₅/C₃₄ HH oranı 0.37 olarak hesaplanırken, homohopan indeksi (HHI) oldukça düşük olup 0.04 olarak hesaplanmıştır (Tablo 38).

Analiz edilen örneğin steran bolluğu diasterana göre daha yüksektir. C₂₇Dia/(Dia+Reg) steran oranı 0.79 olarak hesaplanmıştır ve C₂₇ diasteranların bolluğu, C₂₁-C₂₂ steran (homopregnan ve pregnan) gibi kısa zincirli steranları gösterir. C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R) steran ve C₂₉ $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$) steran oranları sırasıyla 0.44 ve 0.36 olarak tespit edilmiştir. Steranlar 20R konfigürasyonuna $\alpha\alpha\alpha$ formunda bulunmakta ve organik maddenin ısısal olgunlaşması ile 20R'den 20S konfigürasyonuna dönüşmektedir.



Şekil 74. Keçikaya ÖSK'ya ait KÇ-9 nolu örneğin a) m/z 191 ve b) m/z 217 kütle kromatogram pikleri

Olgunlaşmanın artmaya başlaması ile 0 değerinden uzaklaşarak 0.52–0.55 denge değerine ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1980) ve analiz edilen örnekte $C_{29}\alpha\alpha S/(S+R)$ steran oranı denge değerinde olmadığı görülmektedir. Isısal olgunluğun artmasıyla birlikte 0.67–0.71 denge aralığına ulaşan $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranının KÇ-9 örneğinde denge aralığına ulaşmadığı dikkat çekmektedir. İncelenen örneğin, C_{29} (stigmastan) steranı, C_{27} (kolestan) steran ve C_{28} (ergostan) steranlara kıyasla daha çok yüksek bolluğuyla öne çıkmaktadır (Şekil 74). C_{27} , C_{28} ve C_{29} değerleri sırasıyla %16, %9 ve %75 ($C_{29}>C_{27}>C_{28}$) olarak hesaplanmıştır. C_{27} steranın bolluğu denizel organik

maddenin bolluğunu gösterir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987). Söz konusu örneğin Steran/hopan oranı 0.06 olarak tespit edilmiştir, bu değere göre kayacın hopan konsantrasyonunun sterana göre oldukça baskın olduğu söylenebilir (Tablo 38).

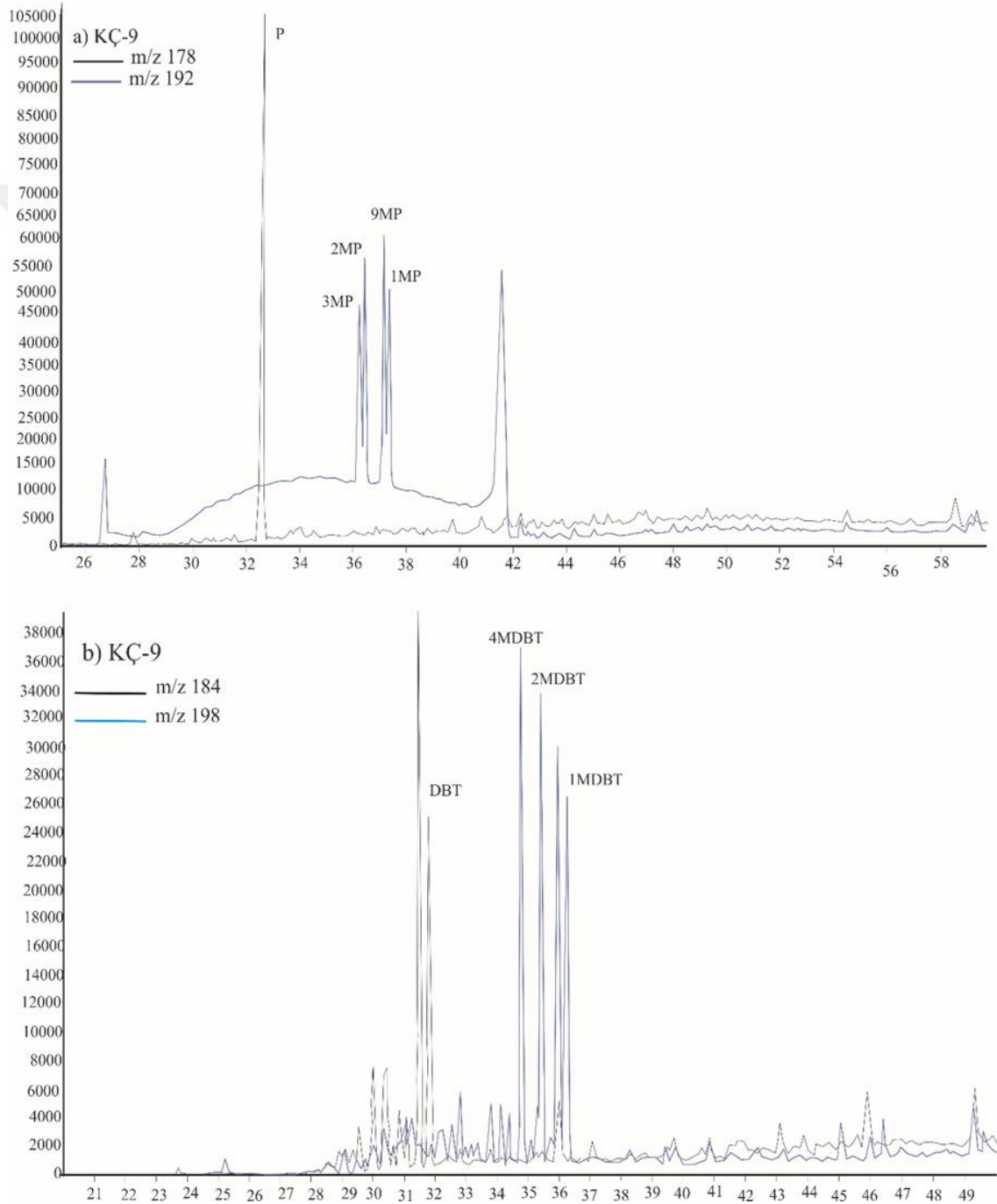
Tablo 38. KÇ-9 nolu örneğe ait GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri

Keçikaya ÖSK KÇ-9 nolu örnek			
Terpan		Phenanthren	
C ₁₉ /C ₂₃ TT	2.79	MPI1	0.62
C ₂₄ /C ₂₃ TT	0.65	MPI2	0.88
C ₂₆ /C ₂₅ TT	0.69	MPI3	0.90
C ₂₄ Tet/(C ₂₄ Tet + C ₂₃ TT)	0.91	MPR	1.14
Ts/(Ts+Tm)	0.27	MPR1	0.38
C ₂₉ NH/(C ₂₉ NH+C ₂₉ NM)	0.90	MPR2	0.43
C ₃₀ H/(C ₃₀ H+C ₃₀ M)	0.85	MPR3	0.33
C ₂₉ /C ₃₀ hopan	0.84	MPR9	0.47
C ₃₁ H22R/C ₃₀ H	0.37	Log(1MP/9MP)	-0.09
C ₃₁ H22S/22(S+R)	0.58	Dibenzotiyofen	
C ₃₂ H22S/22(S+R)	0.56	DBT/P	0.45
Gamaseran/C ₃₀ hopan	N.D.	MDR	1.39
C ₃₅ /C ₃₄ HH	0.37	MDR'	0.58
HHI	0.04	Steroid	
Steran/Hopan	0.06	TA(I)/TA(I+II)	0.12
Steran		MA(I)/MA(I+II)	0.16
		C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ MA str. (%)	22, 12, 66
C ₂₇ Dia/(Dia+Reg) steran	0.79	C ₂₉ /C ₂₇	3.11
C ₂₉ αααS/(S+R) steran	0.44		
C ₂₉ ββ/(ββ+αα) steran	0.36		
C ₂₇ , C ₂₈ , C ₂₉ steran (%)	16, 9, 75		

TT = trisiklik terpanlar, Tet = tetrasiklik terpanlar, H = hopan, M= Moretan, NH= Norhopan, NM= Normoretan, HHI = homohopan indeksi ((HHI. C₃₅/ΣC₃₁₋₃₅ 22S ve 22R homohopanlar; Peters ve Moldowan 1991), Steran/hopan= C₂₇-C₂₉ regular steranlar/C₂₉-C₃₅ 17α-hopanlar. Dia: diasteran; Reg: regular steran; Ts: 17α- 22.29.30-trisnorhopan; Tm: 18α-22.29.30-trisnorhopan, MPI=(2MP+3MP)/(1MP+9MP), TAI/(TAI+TAII)=(C₂₀+C₂₁)/(C₂₀+C₂₁+C₂₆+C₂₇+C₂₈), MA(I)/(MAI+MAII)= (C₂₁+C₂₂)/(C₂₁+C₂₂+C₂₇+C₂₈+C₂₉)

KÇ-9 nolu örneğin m/z 178 ve 192 kütle kromatogramlarında Fenantren (P) Metil-fenantrenlara (MP) göre oldukça yüksektir. Metil-fenantrenların dağılımlarında en yüksek değer 9MP'de ölçülmüştür, bunu sırasıyla 2MP, 1MP takip etmektedir ve en düşük değer 3MP'de ölçülmüştür (Şekil 75a). m/z 184 ve 198 kütle kromatogramlarında en yüksek değer 4Metil-dibenzotiyofen (4MDBT)'e aittir. Bunu sırasıyla 2MDBT, 1MDBT takip etmektedir ve Dibenzotiyofen (DBT) bolluk değeri tüm MDBT bolluk değerlerinden daha düşüktür (Şekil 75b). Örneğin DBT/P ve MDR (4MDBT/1MDBT) oranları sırasıyla 0.45 ve 1.39 olarak hesaplanmıştır (Tablo 38). m/z 231 kütle kromatogramında en yüksek değer C₂₈ triaromatik steroidde ait iken en düşük değer C₂₇ triaromatik steroidde kaydedilmiştir (Şekil 76a), TAI/(TAI+TAII) oranı 0.12 olarak

hesaplanmıştır (Tablo 38). m/z 253 kütle kromatogramında en yüksek değer $C_{29}20S5B+C_{29}20S5B$ DIA-MA monoaromatik steroide aittir ve bunu $C_{29}20R5B+C_{29}20R5B$ DIA-MA monoaromatik steroidi takip etmektedir (Şekil 76b). C_{29} monoaromatik steroid en yüksek değere sahipken, en düşük değer C_{27} monoaromatik steroide ait olup, sıralama monoaromatik steroid $C_{29}>C_{27}>C_{28}$ (%66, %22, %12) şeklindedir ve C_{29}/C_{27} oranı 3.11 olarak hesaplanmıştır. MAI/(MAI+MAII) oranı çok yüksek olmayıp 0.16 olarak hesaplanmıştır (Tablo 38).



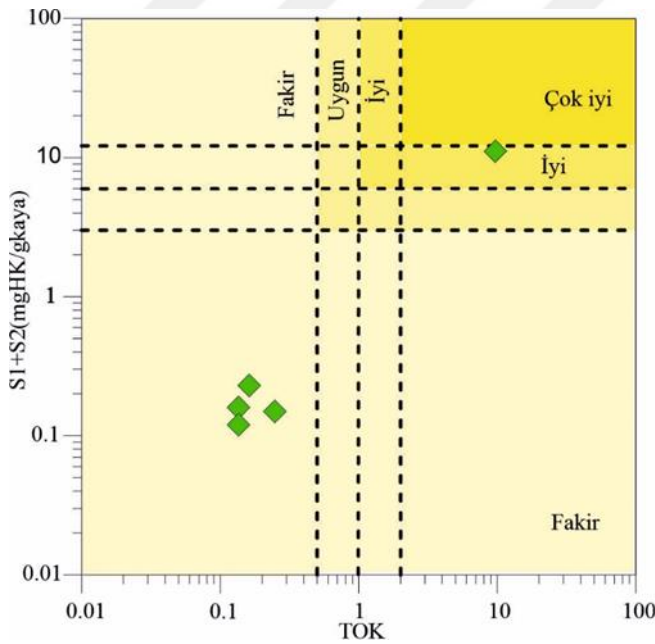
Şekil 75. KÇ-9 nolu örneğin a) m/z 178 ve 192, b) 184 ve 198 kütle kromatogramları

3.6.4. Organik Madde Miktarı

Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin TOK içerikleri dikkate alındığında, Jarvie (1991)'nin yapmış olduğu kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre KÇ-9 nolu örnek yeterli, diğer örnekler ise yetersiz, Beaumont ve Foster (1999)'e göre ise yine KÇ-9 nolu örnek çok iyi, diğer örnekler ise zayıf kaynak kaya potansiyeline sahiptir (Tablo 40). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramı kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda 1 örnek (KÇ-9) çok iyi-iyi sınırında yer alırken diğer örnekler kaynak kaya potansiyeli olma açısından fakir alana yerleşmişlerdir.

Tablo 40. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin TOK değerleri dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre kaynak kaya potansiyeli

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
KÇ-1	0,11	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
KÇ-3	0,07	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
KÇ-5	0,07	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
KÇ-7	0,08	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
KÇ-9	1,73	Yeterli	Çok İyi



Şekil 77. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin TOK ve S_1+S_2 diyagramında dağılımları (Kostova vd., 2022)

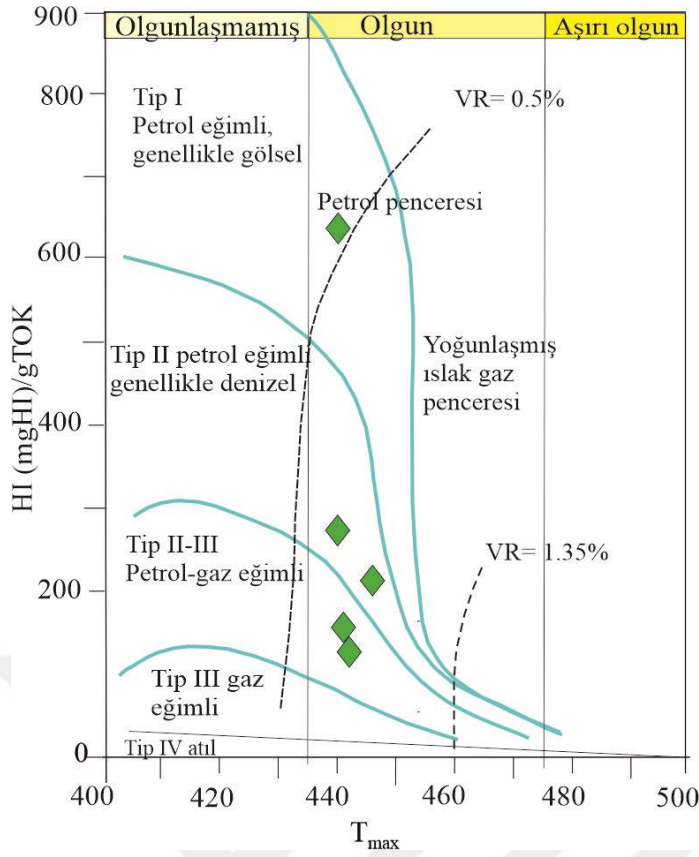
3.6.5. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı

Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için öncelikle TOK ve piroliz analiz sonuçlarından elde edilen HI, OI değerleri, S_2/S_3 oranı ve $HI-T_{max}$ diyagramı kullanılmıştır. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin HI, OI değerleri ve S_2/S_3 oranları sırasıyla 127-636 mg Hk/g TOK (ortalama 281.80 mg Hk/g TOK), 14-657 mg CO_2 /g TOK (ortalama 432.80 mg CO_2 /g TOK) ve 0.27-45.88 (ortalama 9.47) aralığında değişim göstermekte olup (Tablo 36), orta-yüksek HI ve düşük-yüksek OI değerlerine ve düşük-yüksek S_2/S_3 değerlerine sahiptir. Örnekler HI değerlerine göre sınıflandırıldığında incelenen örneklerden 1 adedi Tip II kerojen içeriğine ve petrol eğilimine sahip/genellikle denizel, 2 adedi Tip II/III kerojen içeriğine ve karışık gaz/petrol eğilimine sahip ve 2 adedi de Tip III kerojen gaz/petrol eğilimine sahiptir (Jones, 1984). Peters (1986) sınıflamasına göre 1 örnek petrol, 3 örnek gaz-petrol karışımı, 1 örnekte sadece gaz türetme potansiyeline sahiptir (Tablo 41).

Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) dikkate alındığında, Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre, Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden 1 adedi Tip I veya Tip II kerojen içeriğine ve petrol potansiyeline sahipken, diğer örnekler Tip III kerojen içeriğine ve gaz türetme potansiyeline sahiptirler. Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre 1 örnek Tip I kerojen içeriğine ve petrol türetme potansiyeline sahipken, diğer örnekler Tip IV kerojen içeriğine sahiptir (Tablo 5). Ayrıca $HI-T_{max}$ diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde incelenen örneklerden 1 adedi Tip I kerojen, petrol eğimli, genellikle gölsel organik madde, 2 adedi Tip II kerojen, petrol eğimli ve genellikle denizel organik madde, 2 adedi Tip II-III kerojen, petrol-gaz eğimli alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 78).

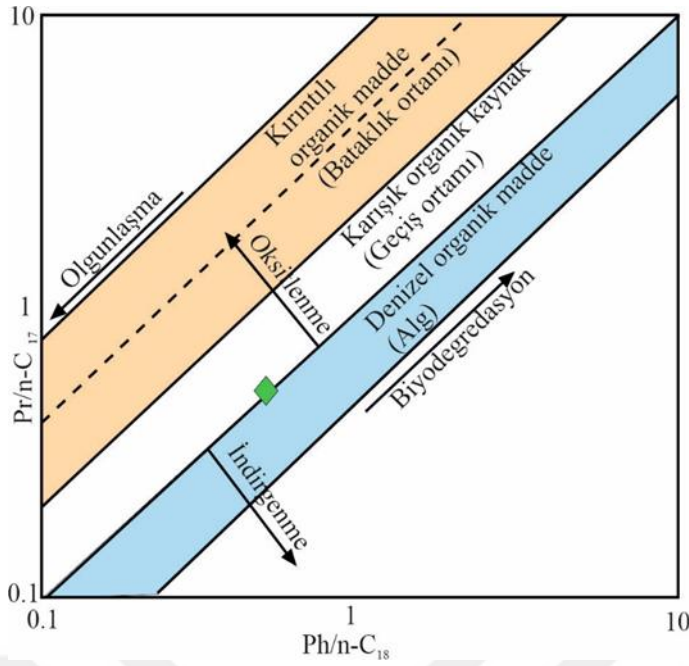
Tablo 41. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI Değeri	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Organik Madde Tipi (Peters, 1986)
KÇ-1	127	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz
KÇ-3	214	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KÇ-5	157	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KÇ-7	275	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KÇ-9	636	Tip II (Petrol eğilimine sahip/Genellikle denizel)	Petrol



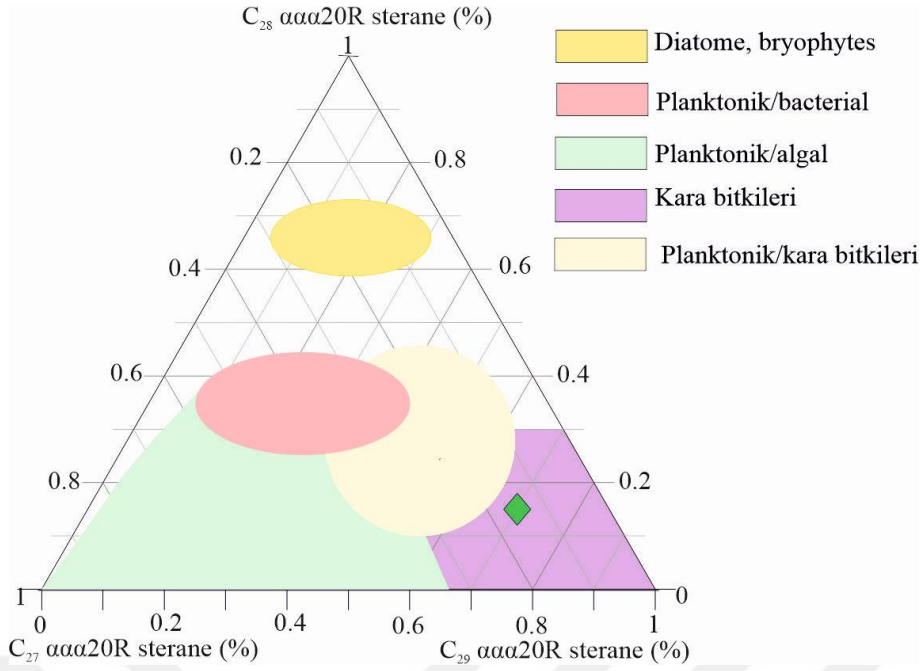
Şekil 78. Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021)

Keçikaya ÖSK'dan seçilen KÇ-9 nolu örneğin gaz kromatogramları düşük–yüksek ağırlıklı n-alkanlara sahiptir ve n-alkan dağılımı n-C₁₅–C₃₀ aralığında değişim göstermektedir. Bu dağılım alg/bakteri (Hunt, 1996) ve yüksek karasal bitki karışımını yansıtmaktadır (Eglinton ve Hamilton, 1967; Killops ve Killops, 2005; Qiao vd., 2021). n-C₁₇/n-C₂₇ oranı 1.79 olarak hesaplanmıştır (>1) ve bu oran denizel organik maddenin, karasal organik maddeye olan oranını yansıttığı için söz konusu alanda denizel organik maddenin daha baskın olduğunu göstermektedir. Hesaplanan TAR (Karasal organik maddenin, sucul organik maddeye oranı) değerleri de bunu destekler niteliktedir, çünkü TAR değeri 0.48 (<1) olarak hesaplanmıştır. Yukarda bahsedilen bu değerler ortamda hem karasal hem de denizel organik maddenin mevcut olduğunu, ancak denizel organik maddenin daha baskın olduğunu yansıtmaktadır. Pr/n-C₁₇ ve Ph/n-C₁₈ diyagramı (Shanmugam, 1985) çökelme ortamını yorumlamak için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Söz konusu diyagramda incelenen örnek denizel organik madde–karışık organik kaynak geçişinde yer alarak yukardaki yorumu desteklemektedir (Şekil 79).



Şekil 79. KÇ-9 örneğinin $Pr/n-C_{17}$ ve $Ph/n-C_{18}$ diyagramındaki yeri (Shanmugam, 1985)

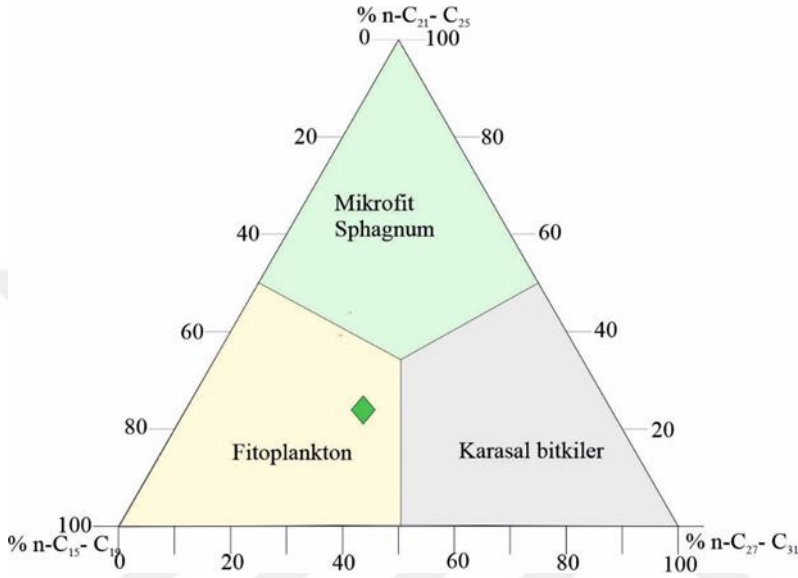
KÇ-9 nolu örneğin C_{19}/C_{23} TT oranı >1 olarak hesaplanmış ve yukarıda anlatılanlara tezat olarak karasal organik madde hakimiyetine işaret etmektedir. Yüksek $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$ oranı organik maddenin karasal ve sucul algal-bakterial organik madde karışımından ibaret olduğunu göstermektedir (Alexander vd., 1983; Connan vd., 1986; Peters vd., 2005). Analizi yapılan örneğin $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$ oranı >0.5 olarak hesaplanmıştır (Tablo 38) ve organik maddenin hem karasal hem de sucul alg ve bakterilerden türediğini teyit etmektedir. İncelenen örneğin steran/hopan oranı çok düşük olup 0.06 olarak hesaplanmıştır, bu oran organik maddenin bakteri hakimiyetine işaret etmektedir. C_{29} steranlar kıtasal yüksek bitkilerden türerken, C_{27} steranlar ise genellikle alg kökenlidirler (Huang ve Meinschein, 1979; Moldowan vd., 1986; Volkman, 2003), incelenen örnekte $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{28}\alpha\alpha\alpha 20R$ sıralaması görülmektedir. Buna göre örnekte $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R$ steranın $C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R$ ve $C_{28}\alpha\alpha\alpha 20R$ steranlara olan yüksek baskınlığı organik maddenin karasal bitkilerden geldiğini göstermektedir (Şekil 80).



Şekil 80. KÇ-9 nolu örneğin C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ ααα20R steranları diyagramındaki yeri (Huang ve Meinschein, 1979; Qiao vd., 2021)

1MP gibi aromatik bileşenler, iğne yapraklı bitkilerden türer ve direkt karasal kökenli organik maddeyi gösterirler, dolayısıyla Log (1MP/9MP) oranı karasal organik madde göstergesi olarak kullanılır (Alexander vd., 1988). Log (1MP/9MP) oranı incelenen örnekte oldukça düşük olup, -0.09 olarak hesaplanmıştır (Tablo 38) ve organik maddenin karışık olmakla birlikte denizel organik maddenin hakim olduğuna işaret etmektedir. Bazı fitoplankton ve mikroalgler aromatik bileşen olan C₂₉ sterol üretse de bu sterolün asıl kaynağını karasal bitkiler oluşturmaktadır (Volkman vd., 1999; Volkman, 2003; Kostova vd., 2022). C₂₈ steroller denizel mikroalglerde (Diyatomalar; Barrett vd., 1995; Volkman vd., 1998; Volkman, 2003) daha bol iken, C₂₇ steroller ise tipik olarak denizel fitoplanktonlardan türerler (Brassell ve Eglinton, 1981; Volkman, 1986). Bundan dolayıdır ki C₂₉/C₂₇ sterol oranı ortamdaki karasal/fitoplankton organik maddenin nispi oranını belirlemek için kullanılır. C₂₉/C₂₇ sterol <1 ise çökelme ortamında fitoplankton/algal girdinin daha hâkim olduğunu göstermektedir. İncelenen örneğin C₂₉/C₂₇ oranı >1 olup, ortamdaki karasal organik madde hakimiyetine işaret etmektedir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi C₂₉ steroller, sitosterolden (Kimyasal yapısı kolesterole benzeyen fitosterollerden biri) ziyade stigmasterol (Birçok bitkilerde bulunan kimyasal bileşik) ile temsil edilirler, bu da aneorobik ortamlarda kısa zincirli n-alkanlarda çift numaralı n-alkan bolluğunun gözlenmesi demektir (Welte ve Ebhardt, 1968; Welte ve Waples, 1973). Bu bağlamda yüksek C₂₉/C₂₇ oranının sadece karasal bitki hakimiyetini değil aynı zamanda sucul bitkilerinde varlığına işaret edeceği akıldan çıkarılmamalıdır.

Bu çalışmada % n-C₁₅-C₁₉, % n-C₂₁-C₂₅ ve %n-C₂₇-C₃₁ üçgen diyagramı ve yüksek C₂₉/C₂₇ oranı hem karasal hem de sucul bitkilerden kaynaklandığını doğrulamaktadır (Şekil 81). Ayrıca KÇ-9 nolu örneğin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değeri, karasal damarlı bitkilerin izotop değerleri (‰ -22 - -33) ile sucul bitkilerin izotop değerleri (‰ -13 - -27) arasında yer almaktadır. Dolayısıyla incelenen organik maddenin karasal damarlı bitkilerle, sucul organizmanın karışımı olduğu ortaya çıkmaktadır.

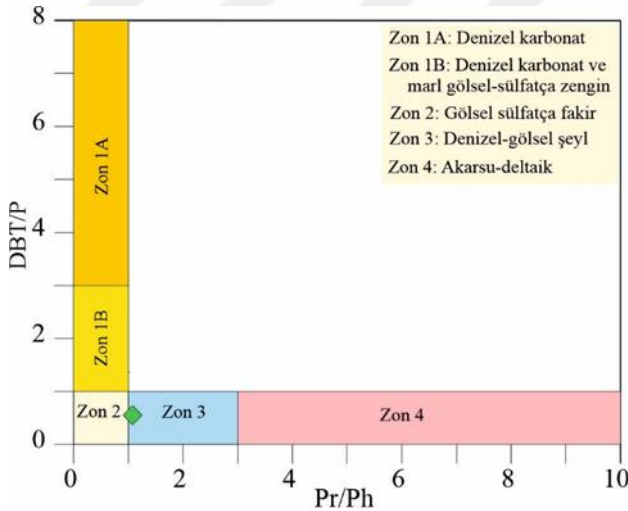


Şekil 81. KÇ-9 nolu örneğin n-C₁₅-C₁₉, n-C₂₁-C₂₅ ve n-C₂₇-C₃₁ üçgen diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)

Denizel ortamlarda C₂₄/C₂₃ TT oranının düşük olması beklenmektedir (Peters vd., 2005), KÇ-9 nolu örneğin C₂₄/C₂₃ TT oranı <1 olarak hesaplanmıştır. Örnekten elde edilen tüm veriler hem denizel hem de karasal organik madde girdisine işaret etmektedir. İncelenen örnekte ortamdaki tuzluluk derecesine işaret eden gamaseran ölçülmemiştir. C₃₁22R/C₃₀H oranı denizel ortamlar için >0.25, gölsel ortamlar için ise <0.25 dir (Peters vd., 2005). Bu çalışmada, Keçikaya kesiti için 0.37 olarak hesaplanmıştır (Tablo 38), bu oran incelenen kireçtaşı örneğinin denizel bir ortamda çökeldiğini göstermektedir. Yüksek C₃₅ homohopan oranı, evaporitik ve oksijensiz ortamların en önemli göstergelerinden biridir (Boon vd., 1983; Connan vd., 1986), bu bağlamda C₃₅/C₃₄ homohopan oranı çökeltme ortamlarının redoks şartlarını yorumlamak için kullanılmaktadır ve düşük oranlar (<1) kaynak kaya için oksik-dioksik şartları işaret etmektedir (Curiale vd., 1985). C₃₅/C₃₄ 22S ve 22R homohopan oranı incelenen örnek için 0.37 olarak hesaplanmıştır ve çökeltme ortamının oksik-dioksik olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca düşük HHI değerleri oksijenli ve/veya sülfatça fakir, aynı zamanda

kırıntılı çökelme ortamlarını göstermektedir (Köster vd., 1997; Peters vd., 2005). İncelenen kesite ait örneğin HHI değeri 0.04 olarak hesaplanmıştır, dolayısıyla oksijenli karasal-denizel geçişi işaret etmektedir. Bunun yanısıra, düşük C_{29}/C_{30} hopan oranı (<0.75) şeyilli veya kırıntılı kaynak kayacı gösterirken, yüksek C_{29}/C_{30} hopan oranı (>0.75) ise evaporitik ve karbonat kaynak kayacın temsilcisidir (Zumberge, 1984; Connan vd., 1986; Ten Haven vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993; Safaei-Farouji vd., 2021). İncelenen örneğin C_{29}/C_{30} hopan oranı 0.84 olarak hesaplanmıştır ve kayacın karbonat olduğunu göstermektedir. Yüksek C_{27} steran miktarı denizel ortamı, yüksek C_{29} steran miktarı ise karasal ortamı temsil etmektedir (Peters vd., 2005). KÇ-9 nolu örnekte $C_{29} > C_{27} > C_{28}$, sıralaması gözlenmektedir ve buna göre ortamın deniz-kara geçişi olduğu düşünülmektedir.

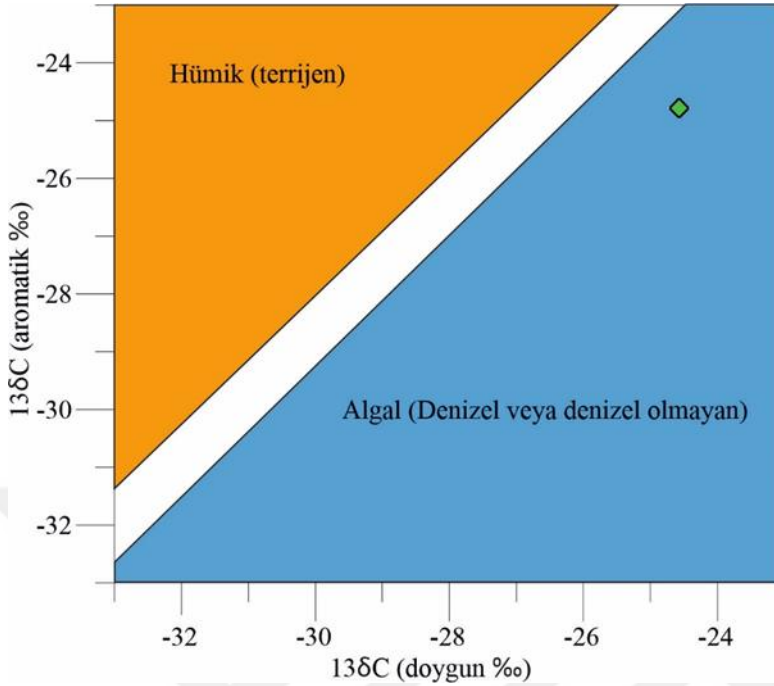
Dibenzotiyofenin (DBT), Fenantren (P) oranı (DBT/P) daha çok kaynak kayanın litolojisi ve ortamını yorumlamak için kullanılmaktadır (Hughes vd., 1995), ve yüksek DBT/P oranı kaynak kayanın karbonat olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada, DBT/P oranı KÇ-9 nolu örnek için 0.45 olarak hesaplanmıştır (Tablo 38) ve Pr/Ph ve DBT/P diyagramında örnek gölsel sülfatça fakir-denizel-gölsel şeyl alanına yerleşmiştir (Şekil 82).



Şekil 82. KÇ-9 nolu örneğin Pr/Ph–DPT/P diyagramındaki yeri (Hughes vd., 1995)

Deniz suyunun çözünen organik karbon (DOC) $\delta^{13}C$ izotop değerleri (‰ -22 ile -25), tatlı suyun çözünen organik karbon $\delta^{13}C$ izotop değerlerine göre (‰ -26 ile -28) daha yüksektir. İncelenen örneklerin bulk $\delta^{13}C$ izotop değerleri -24.05 olarak ölçülmüştür ve bu da deniz suyu organik karbon $\delta^{13}C$ izotop değerleri arasında yer almaktadır. Ayrıca, Sofer (1984) tarafından geliştirilen $\delta^{13}C$ aromatik izotop değerlerinin ve $\delta^{13}C$ doygun

izotop değerlerine karşı çizilen diyagramda incelenen örnek algal (denizel veya denizel olmayan) bölgede yer almıştır (Şekil 83).



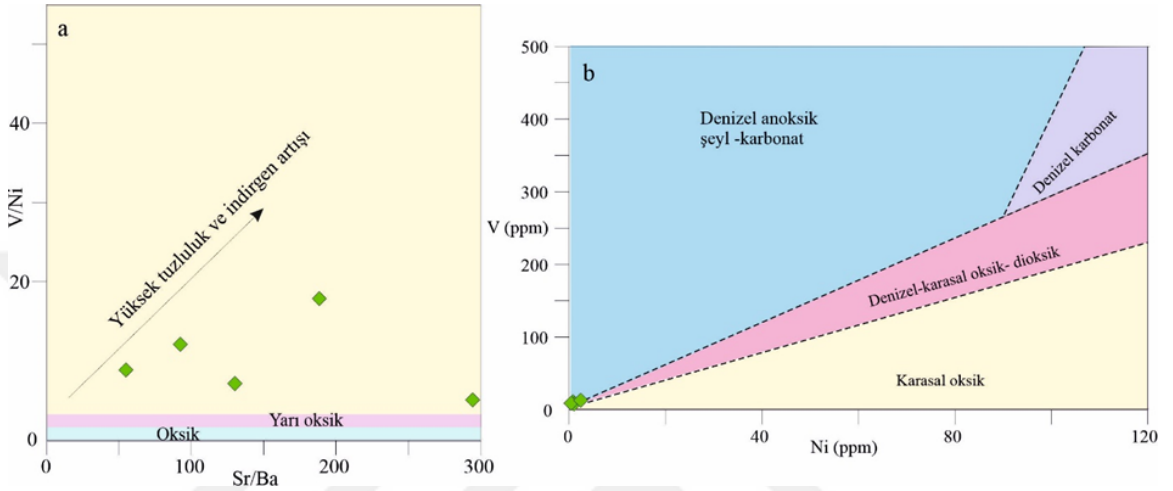
Şekil 83. KÇ-9 nolu örneğin $\delta^{13}\text{C}_{\text{doygun}}-\delta^{13}\text{C}_{\text{aromatik}}$ diyagramındaki yeri (Sofer, 1984)

Ayrıca, Keçikaya kireçtaşı örneklerinin paleo-çökme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları da kullanılmıştır (Tablo 42).

Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin TS değeri oldukça düşük olup %0.02–0.03 (ortalama %0.02) arasında değişmektedir, dolayısıyla değerler <0.5 dir ve ortamın denizel olmadığına işaret etmektedir. Ancak ortamın geçiş ortamı olduğu göz önünde bulundurulursa, tatlı su girdisinin fazla olduğu ve TS miktarını azalttığı söz konusu olabilir. Örneklerin Sr/Ba oranı 18.14–97.97 arasında değişmekte olup ortalama 50.53 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba'nın bu yüksek oranı ortamın yüksek tuzluluğuna işaret etmektedir, ancak incelenen örneklerin kireçtaşı olduğunu, yüksek oranda Sr içerdiği göz önünde bulundurulmalıdır ve Sr/Ba oranına dayalı yorum yapılmamalıdır. İncelenen örneklerin V/Ni oranları 5.20–18.00 arasında değişmekte olup ortalama 10.34 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler, Keçikaya yöresine ait kireçtaşlarının az tuzlu ve indirgen bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Şekil 84a). Ayrıca Ni-V diyagramında örnekler denizel-karasal oksik-dioksik, denizel anoksik şeyl-karbonat geçişinde yer almaktadırlar (Şekil 84b).

Tablo 42. Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri

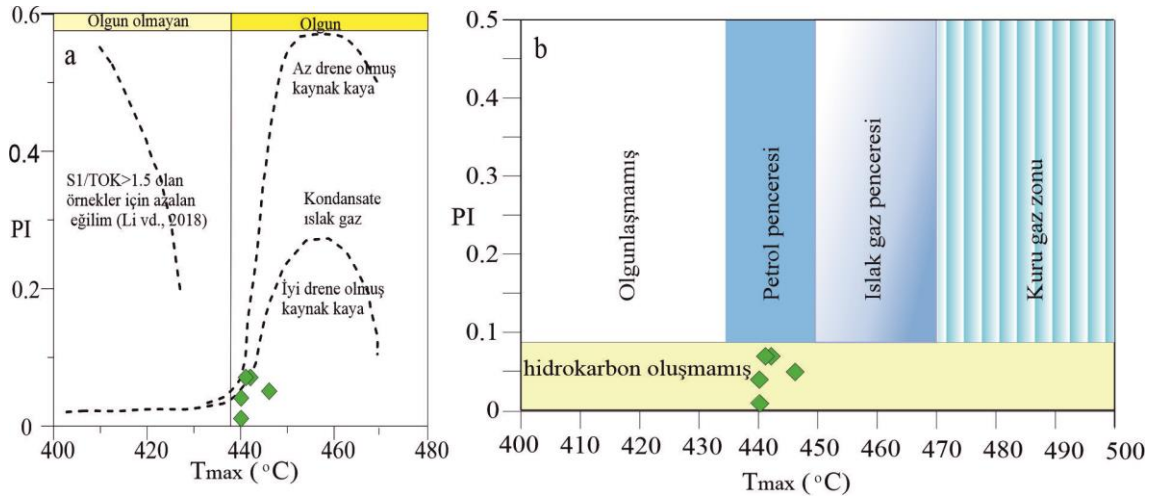
Keçikaya Örnek no	TS %	V	Ni	Sr	Ba	V/Ni	Sr/Ba
				ppm			
KÇ-1	0.02	9	1.00	127.00	7	9.00	18.14
KÇ-3	0.03	11	0.90	153.20	5	12.22	30.64
KÇ-5	0.02	8	1.10	173.00	4	7.27	43.25
KÇ-7	0.02	9	0.50	188.00	3	18.00	62.67
KÇ-9	0.03	13	2.50	293.90	3	5.20	97.97
Ortalama	0.02	10	1.20	187.02	4.40	10.34	50.53



Şekil 84. Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015).

3.6.6. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Bu çalışmada, organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen T_{max} ve T_{max} 'a dayalı hesaplanan vitrinit yansıması (R_o) değerleri (Jarvie vd., 2001), alifatik ve aromatik bileşenler kullanılmıştır. Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin tamamının T_{max} değeri >440 °C ve hesaplanan R_o değerleri >0.76 olarak kaydedilmiştir, dolayısıyla incelenen 5 adet örnek Mukhopadhyay vd. (1995), Espitalié vd., (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre ısısal olarak olgunlaşmıştır. Lafargue vd. (1998)'nin geliştirmiş olduğu T_{max} -PI (Şekil 85a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda örnekler ısısal olarak olgunlaşmış bölgesinde dağılım göstermektedir.

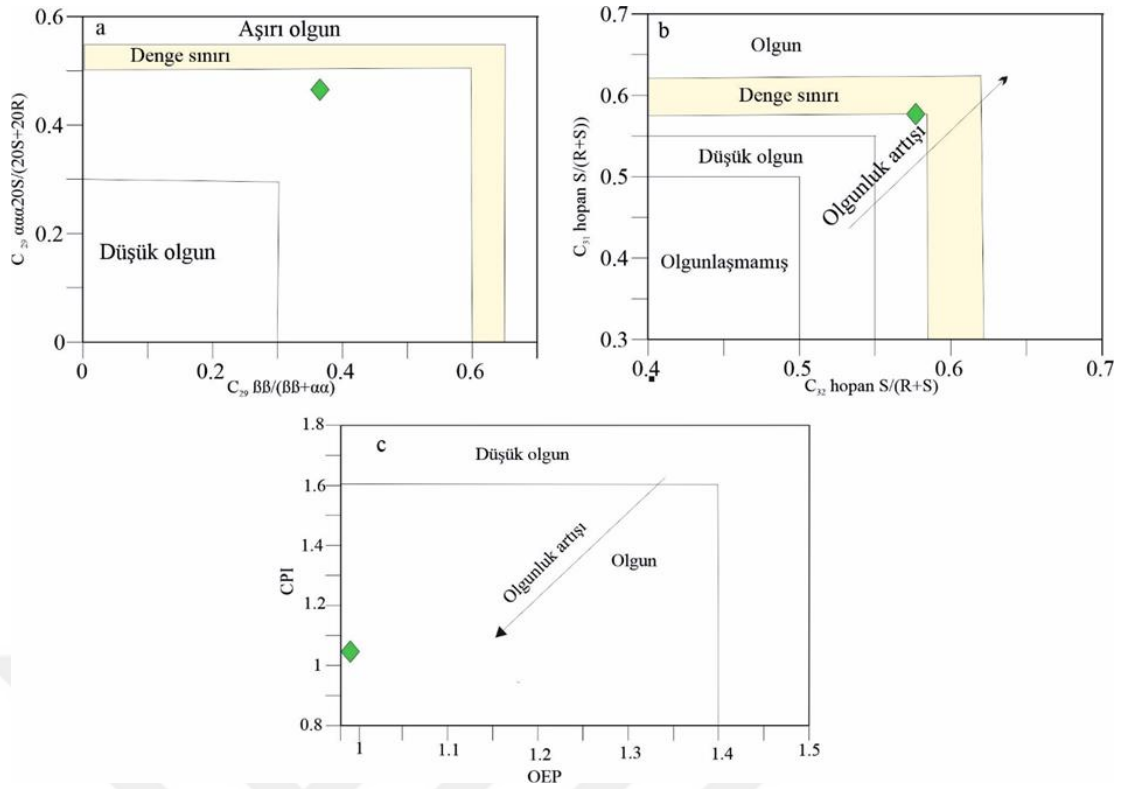


Şekil 85. Keçikaya ÖSK' ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları

Ancak, $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran ve $C_{29}\alpha\alpha\alpha20S/(20S+20R)$ steran diyagramında KÇ-9 nolu örnek ısısal olarak denge sınırı içinde yer almazken, C_{32} hopan S(S+R) vs C_{31} hopan S(S+R) diyagramında denge sınırında olduğu görülmektedir (Şekil 86a, b), OEP ve CPI diyagramında söz konusu örnek olgun bölgesinde yer almaktadır (Şekil 86c), bu değerler söz konusu örneğin T_{max} ve hesaplanan R_o değerleri ile de uyumluluk göstermektedir.

Olgunluk göstergelerinden olan $TA(I)/(TA(I+II))$ ve $MA(I)/MA(I+II)$ oranları incelenen örnekte düşük olarak hesaplanmıştır. MPI3 değeri KÇ-9 nolu örnek için 0.90 olarak hesaplanmıştır (Tablo 38) ve olgun seviyesine denk gelmektedir.

Termal olgunlaşma parametrelerine göre Keçikaya ÖSK'ya ait olan kireçtaşı örnekleri genel olarak ısısal anlamda olgundur.



Şekil 86. KÇ-9 nolu örneğin termal olgunluk diyagramları a) $C_{29} \alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$ ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (George vd., 2001), b) $C_{31} \text{hopan } S/(S+R)$ ve $C_{32} \text{hopan } S/(S+R)$, c) CPI ve OEP, (George vd., 2001, Peters vd., 2005)

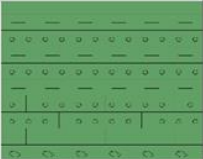
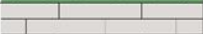
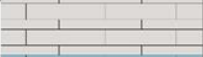
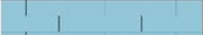
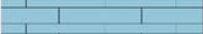
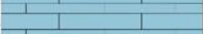
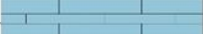
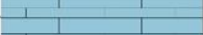
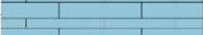
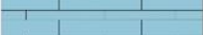
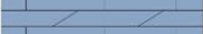
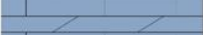
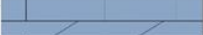
Keçikaya ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.12-11.17 (ortalama 2.37) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984), <2 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların hidrokarbon türetme ve kaynak kaya potansiyeli taşımadığını, 2-6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların orta derece kaynak kaya potansiyeli, >6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların ise iyi derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Tissot ve Welte (1984)'e göre KÇ-9 nolu örnek hariç incelenen kayaç örnekleri hidrokarbon türetme potansiyeline sahip değildir. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin (KÇ-9 hariç) S_1 ve S_2 değerlerinin de oldukça düşük olduğu ve hidrokarbon türetecek potansiyele sahip olmadığı görülmektedir. Buna rağmen, Şekil 85a'da 3 adet örnek iyi drene olmuş kaynak kaya alanı ve sınırında yer almaktadır. Fakat Şekil 85b diyagramına bakıldığında incelenen örneklerin tamamı hidrokarbon oluşmamış bölgesine yerleşmiştir. Keçikaya ÖSK'ya ait tüm veriler göz önünde bulundurulduğunda bazı seviyelerin hidrokarbon üretmiş olup, kırık ve çatlaklardan uzaklaşmış olabileceği düşünülmektedir.

3.7. Çukutbaşı Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)

3.7.1. Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikler

Kesit Gümüşhane Merkez Tamzı Köyü sınırları içerisinde ölçülmüştür (pafta Trabzon H43-a3, başlangıç noktası: 40°21'30"K, 39°42'32"D ve bitiş noktası 40°21'35"K, 39°42'39"D). Bu yörede, Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları Erken–Orta Jura yaşlı volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonfirmiti ile gelmektedir ve üzerine Geç Kretase yaşlı sarı renkli killi kireçtaşı, kırmızı renkli mikritik kireçtaşı ve türbidit istiften oluşan birim uyumlulukla gelmektedir (Şekil 69).

Birim tabanda orta-kalın tabakalı gri-bej renkli oolitlik kireçtaşlarıyla başlayıp, yaklaşık 100 metreye kadar devam etmektedir. Üstüne orta-kalın tabakalı gri-bej renkli dolomitler gelmektedir ve bu seviyenin kalınlığı yaklaşık 90 m olarak ölçülmüştür. Birim bej, gri, koyu gri renkli ince-orta tabakalı sparitik ve mikritik özellikli kireçtaşları ile 430. metreye kadar devam etmektedir. Bunun üzerinde yaklaşık 50 m kalınlıkta bej renkli, orta tabakalı çörtlü kireçtaşı seviyesi gözlenmektedir. Bu seviyeden sonra gri, koyu gri renkli, ince-orta tabakalı mikritik seviye gelmekte ve 545. metreye kadar devam etmektedir. İstif üste doğru gri, koyu gri, siyah renkli, ince-orta tabakalı bitümlü kireçtaşları ile devam ederek son bulmaktadır. Birimin yörede ölçülen toplam kalınlığı 600 m dir (Şekil 87, 88).

Yaş	Formasyon	Kalınlık (m)	Litoloji	Örnek No	Açıklamalar
Geç kretase					Konglomera, kırmızı kireçtaşı, kumlu kireçtaşı ve türbiditik seri
Erken Kretase	Berdiga	600		•KB-27 •KB-24 •KB-22 •KB-21 •KB-20 •KB-13 •KB-11 •KB-8	Gri-koyu gri, siyah renkli ince-orta tabakalı bitümlü kireçtaşı
		570			
		545		•KM-23 •KM-22 •KM-21	Koyu gri-gri renkli ince-orta tabakalı mikritik kireçtaşı
		510		•KM-20	
		480		•KM-19	
		470		•KM-18	
		450			Bej renkli orta tabakalı çörtlü kireçtaşı
		430			
		420		•KM-17	
		390		•KM-16 •KM-15 •KM-14 •KM-13	
		360		•KM-12	
		330		•KM-11 •KM-10	
		300		•KM-9 •KM-8 •KM-7 •KM-6 •KM-5 •KM-4 •KM-3 •KM-2 •KM-1	Bej, gri-koyu gri renkli ince-orta tabakalı sparitik ve mikritik kireçtaşı
		270			
		240			
		210			
		190			
		180			
Erken Jura		150			Gri, bej renkli orta-kalın tabakalı dolomit
		120			
		100			
		90			
		60			Gri, bej renkli orta-kalın tabakalı oolitik kireçtaşı
		30			
		0			
					
					
					
Erken Jura					Kumtaşı, silttaşı, marn, aglomera, tuf ar dalanması

Şekil 87. Çukutbaşı yöresinden ölçülen stratigrafik kesit



Şekil 88. Çukutbaşı yöresinden çekilen bitümlü kireçtaşının arazi görünümü

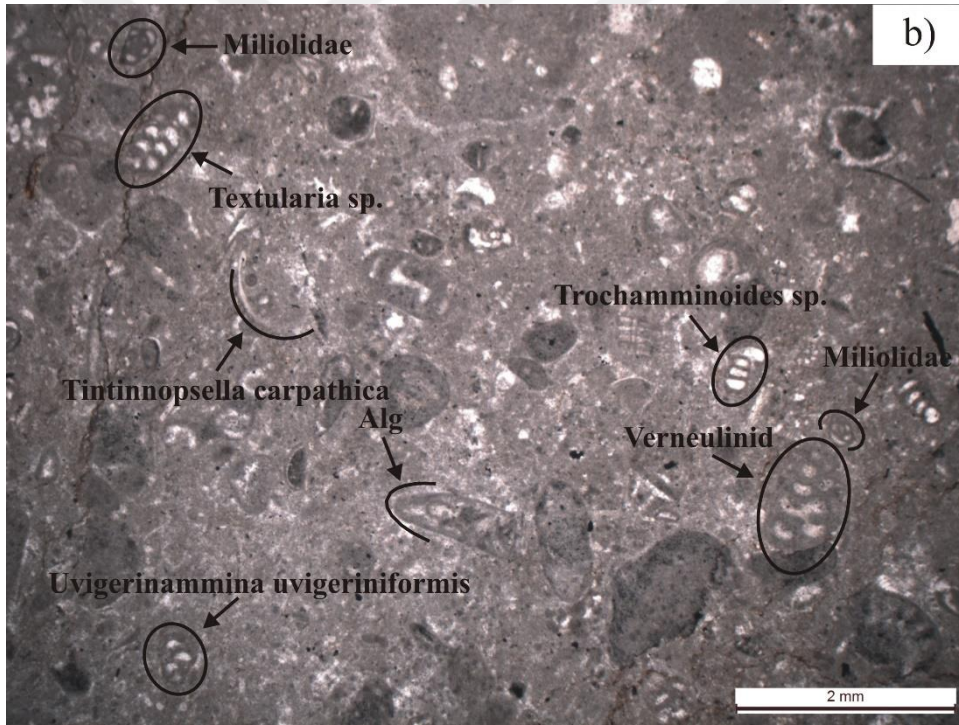
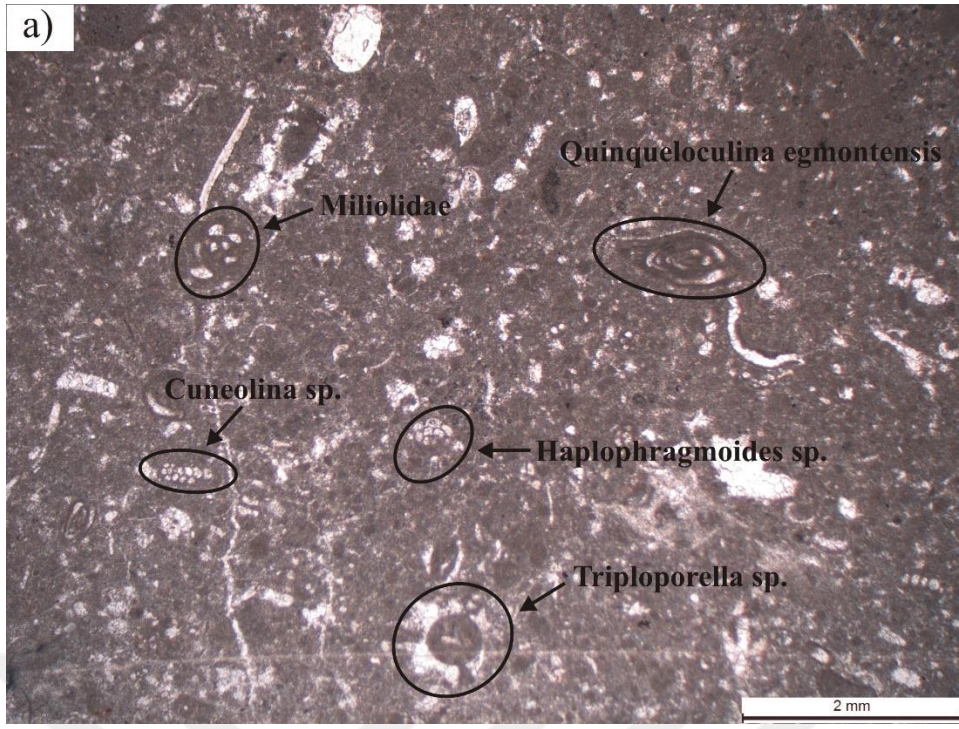
Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarından alınan örneklerin ince kesitleri yapılmış ve mikroskop altında incelenmiştir. İncelenen örneklerde *Dasycladalean* algae; *Triploporella* sp., *Cuneolina* sp., *Haplophragmoides* sp., *Quinqueloculina egmontensis* (LLOYD, 1962), *vigerinammina uvigeriniformis* (Seibold ve Seibold), *Tintinnopsella carpathica* Murgeanui ve Filipescu *Trochamminoides* sp., *Textularia* sp., Verneulinid foraminifera, Miliolidae, Alg (Şekil 89a, b) fosilleri tespit edilmiştir ve bu fosiller Berriyasiyen (Erken Kretase) zamanını temsil etmektedir.

3.7.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler

3.7.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Çukutbaşı ÖSK'dan seçilen 11 adet örneğin TOK ve piroliz analizleri yapılmış ve sonuçları Tablo 43'de verilmiştir.

Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.11 ile %2.91 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.76 olarak hesaplanmıştır. Örneklerin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), Hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.07–0.18, 0.24–7.94, 0.02–0.08 mg Hk/g kaya, 126–526 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 434–444 °C arasında değişmektedir. İncelenen örneklerin PY değerleri 0.12–11.17 arasında değişirken, S_1/TOK ve S_2/S_3 değerleri sırasıyla 0.02–0.22 ve 0.26–8.12 arasında değişmektedir.



Şekil 89. Çukutbaşı ÖSK'ya ait a) KB-11, b) KB-18 nolu örneklerin ince kesit fotoğrafı (Çift nikol)

Tablo 43. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

Çukutbaşı Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	Ro %
KB-3	0.11	0.02	0.26	0.62	441	236	564	0.28	0.06	0.18	0.42	0.06	0.05	10.39	0.78
KB-8	1.51	0.18	7.94	0.49	438	526	32	8.12	0.02	0.12	16.20	0.80	0.71	10.49	0.72
KB-11	0.81	0.06	2.21	0.40	438	273	49	2.27	0.03	0.07	5.53	0.59	0.22	8.90	0.72
KB-13	0.56	0.07	1.80	0.51	436	321	91	1.87	0.04	0.13	3.53	0.37	0.19	9.13	0.69
KB-18	0.18	0.04	0.56	0.32	439	311	178	0.60	0.06	0.22	1.75	0.11	0.07	10.34	0.74
KB-20	0.60	0.09	1.84	0.48	435	307	80	1.93	0.05	0.15	3.83	0.41	0.19	9.19	0.67
KB-21	2.91	0.07	3.67	0.43	444	126	15	3.74	0.02	0.02	8.53	2.56	0.35	1.12	0.83
KB-22	0.81	0.10	2.52	0.33	434	311	41	2.62	0.04	0.12	7.64	0.57	0.24	8.02	0.65
KB-23	0.1	0.02	0.24	0.30	444	240	300	0.26	0.08	0.20	0.80	0.06	0.04	10.01	0.83
KB-24	0.31	0.04	0.78	0.27	440	252	87	0.82	0.05	0.13	2.89	0.22	0.09	10.28	0.76
KB-27	0.47	0.06	1.50	0.33	440	319	70	1.56	0.04	0.13	4.55	0.31	0.16	9.53	0.76
Ortalama	0.76	0.07	2.12	0.41	439	292.91	137	2.19	0.04	0.13	5.06	0.55	0.21	8.85	0.74

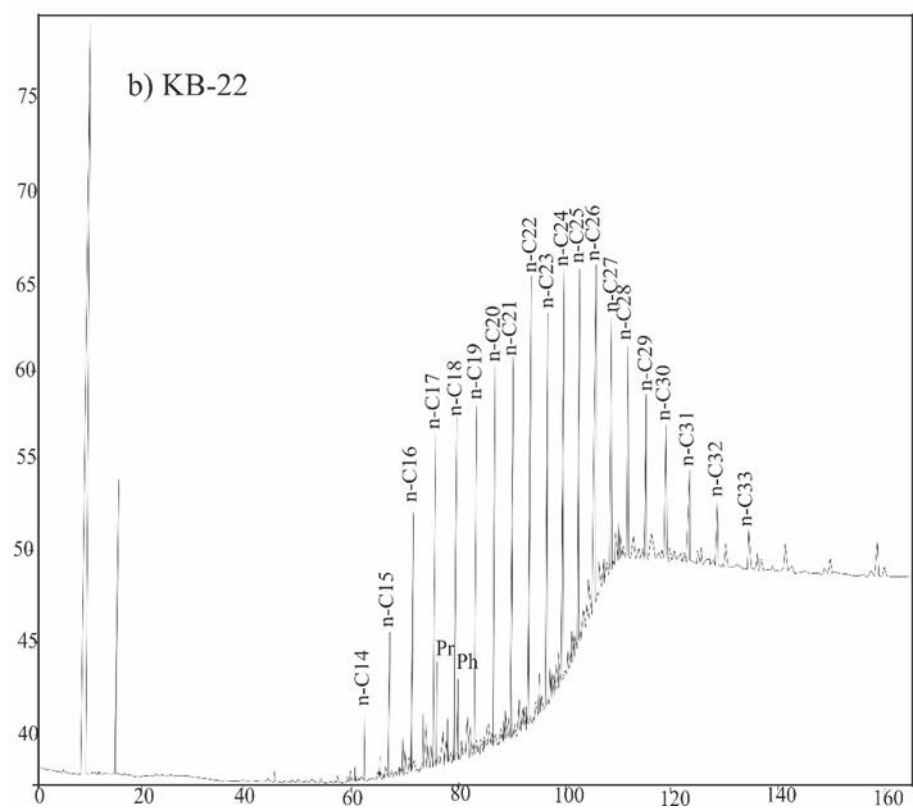
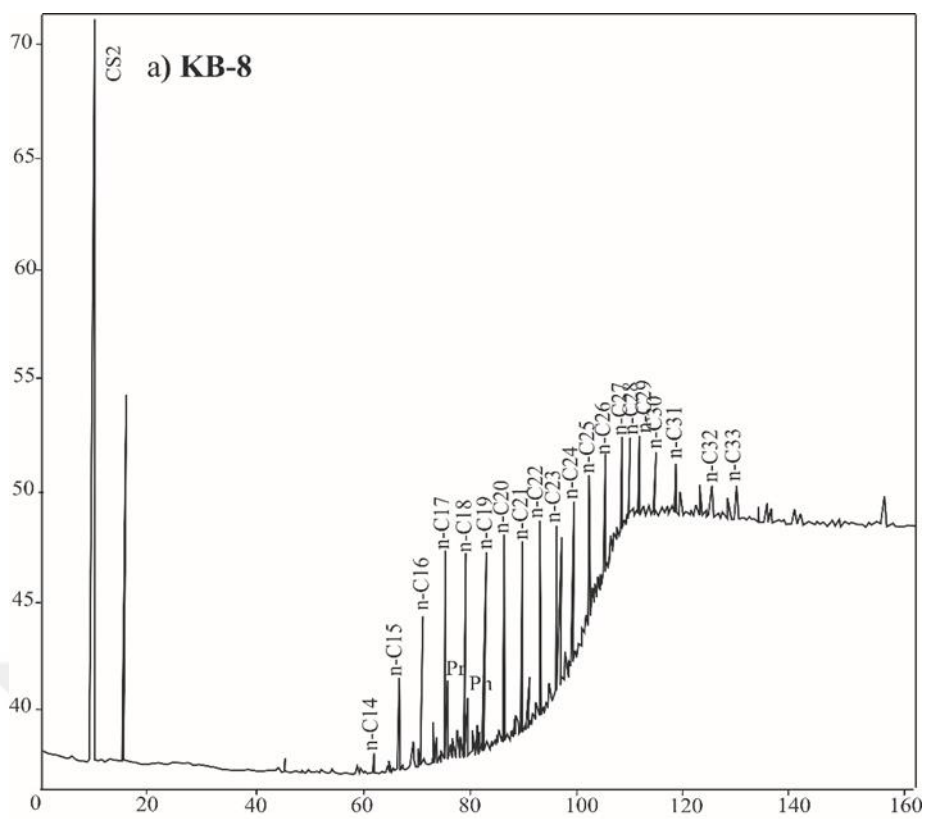
3.7.3. Moleküler Jeokimya Analizleri

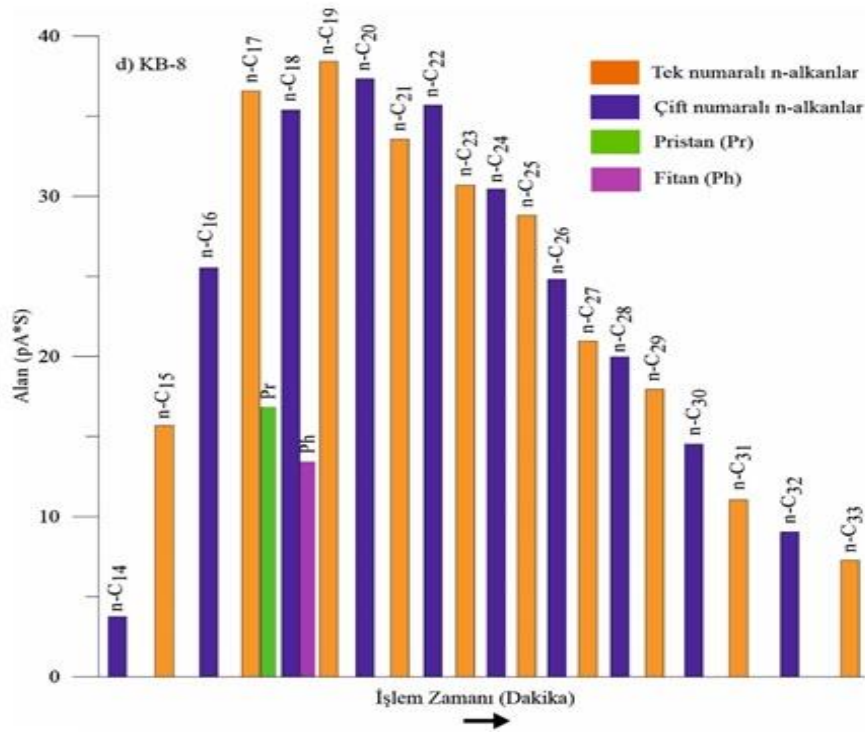
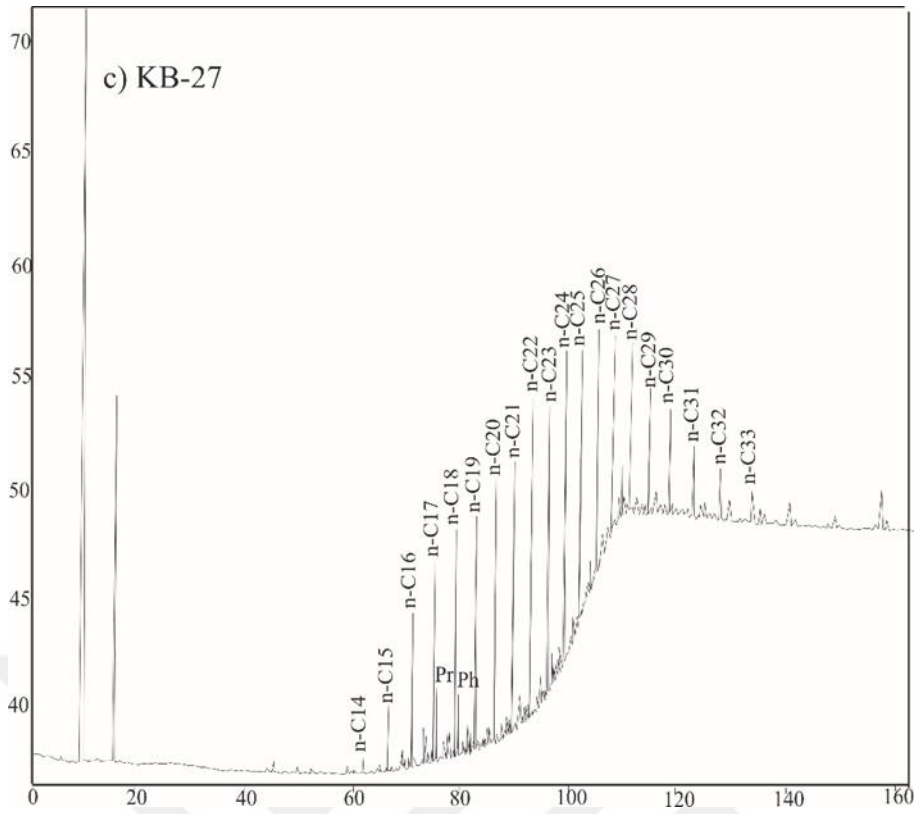
TOK ve piroliz analiz sonuçlarına göre özüt alınabilecek 3 adet örnek (KB-8, KB-22, KB-27) seçilerek ileri jeokimyasal analizleri (Gaz kromatografi, Aromatik-Doymuş Biyomarker GC/MS analizi, Bulk-Aromatik-Doymuş Fraksiyonunun İzotop Analizi) yapılmıştır.

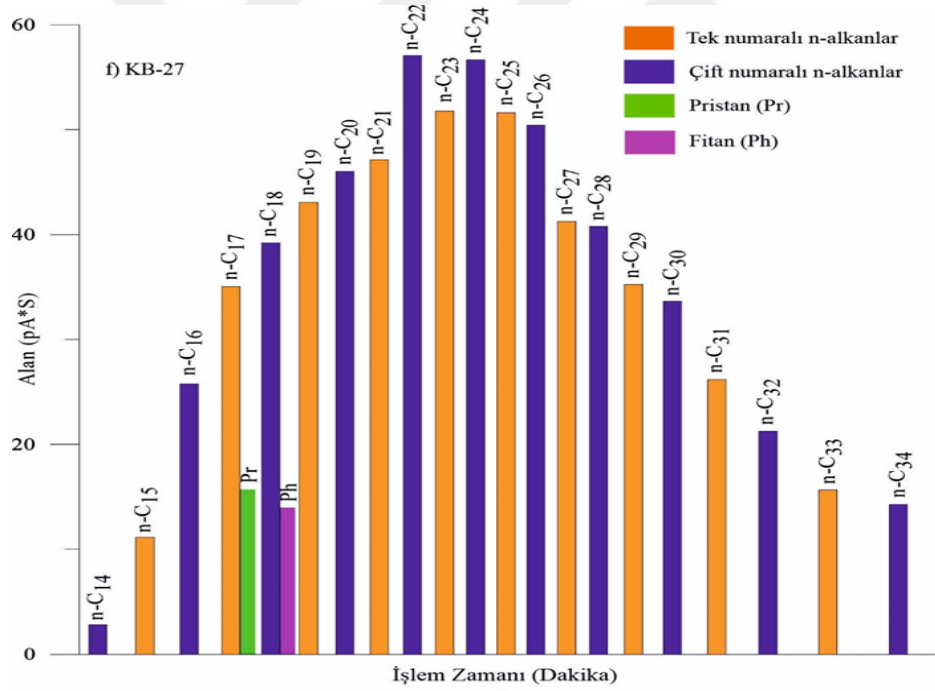
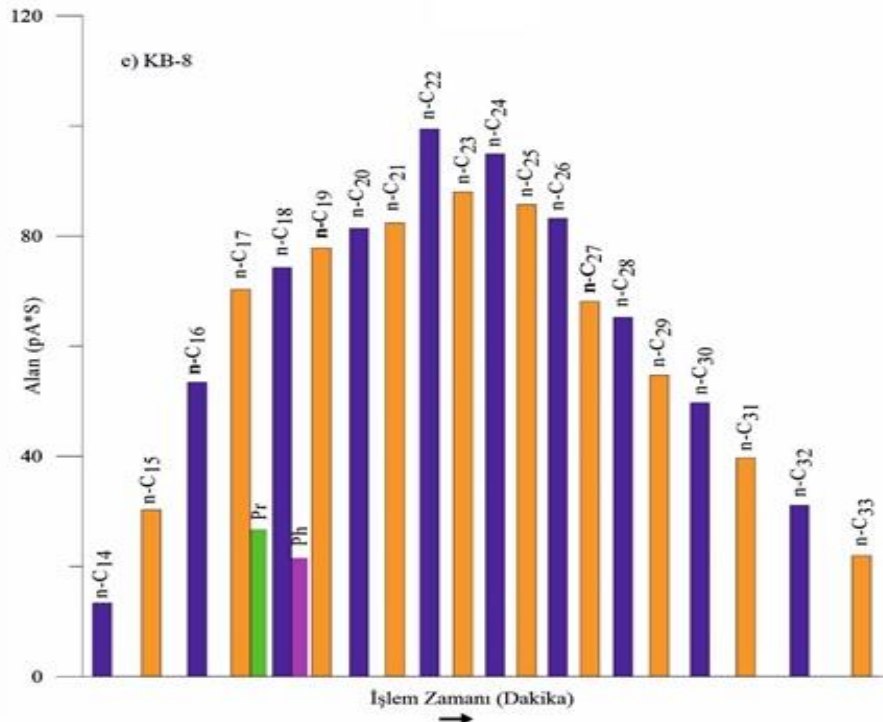
3.7.3.1. Gaz Kromatografi (GC) Analizi

Çukutbaşı kesitine ait KB-8, KB-22 ve KB-27 numaralı örneklerin GC analizinden elde edilen doymuş hidrokarbonların fraksiyon dağılımları (n-alkan ve izprenoidler) Şekil 90a, b, c’de, hesaplanan parametreler ise Tablo 44’de verilmiştir.

Çukutbaşı kesitine ait KB-8, KB-22 numaralı örneklerin gaz kromatogramlarında n-alkanlar C_{14} ve C_{33} , KB-27 numaralı örneğin ise C_{14} ve C_{34} aralıklarında dağılımlar göstermektedirler. Maksimum pik değeri KB-8 örneği için n- C_{19} (Şekil 90a), KB-22 ve KB-27 örnekleri için n- C_{22} (Şekil 90b, 90c) numaralı alkana aittir. Çukutbaşı kireçtaşlarında Pristan (Pr) değeri n- C_{17} ’den ve Fitan (Ph) değeri ise n- C_{18} ’den düşüktür. Pr/Ph, Pr/n- C_{17} ve Ph/n- C_{18} oranları sırasıyla tüm örnekler için 1.12-1.26, 0.38-0.46 ve 0.29-0.38 arasında değişmektedir. n- C_{17} /n- C_{27} oranı KB-8, KB-22 ve KB-27 örnekleri için sırasıyla 1.75, 1.03 ve 0.85 olarak hesaplanmıştır ve denizel organik madde/karasal bitki oranını yansıttığı için (Eglinton ve Hamilton, 1967; Guenter vd., 2013; Rodrigues vd., 2016; Qiao vd., 2021), denizel organik madde oranının daha baskın olduğunu göstermektedir. Örneklerin karbon tercih indeksi (CPI, Peters ve Moldowan, 1993) değerleri birbirine yakın olup 0.93-0.98 arasında ve tek-çift n-alkan baskınlık değeri (OEP, Peters ve Moldowan, 1993) 0.90-0.93 arasında değişmektedir. Karasal/sucul organik madde oranı (TAR, Bourbonniere ve Meyers, 1996) 0.55-1.15 arasında değişmektedir ve zaman zaman karasal organik maddenin, zaman zaman da sucul organik maddenin daha baskın olduğuna işaret etmektedir (Tablo 44).







Şekil 90. Çukutbaşı ÖSK'ya ait Gaz Kromatografi Analizine göre a) KB-8, b) KB-22, c) KB-27 nolu örneklerin gaz kromatogramları ile d) KB-8, e) KB-22, f) KB-27 nolu örnekler için n-alkan, Pr ve Ph frekans dağılım grafiği

Tablo 44. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarının GC'den hesaplanan parametreler

Örnek No	Mak. Pik	Pr/Ph	Pr/n-C ₁₇	Ph/n-C ₁₈	n-C ₁₇ /n-C ₂₇	CPI	OEP	TAR
KB-8	n-C ₁₉	1.26	0.46	0.38	1.75	0.98	0.93	0.55
KB-22	n-C ₂₂	1.24	0.38	0.29	1.03	0.93	0.90	0.91
KB-27	n-C ₂₂	1.12	0.45	0.36	0.85	0.93	0.90	1.15

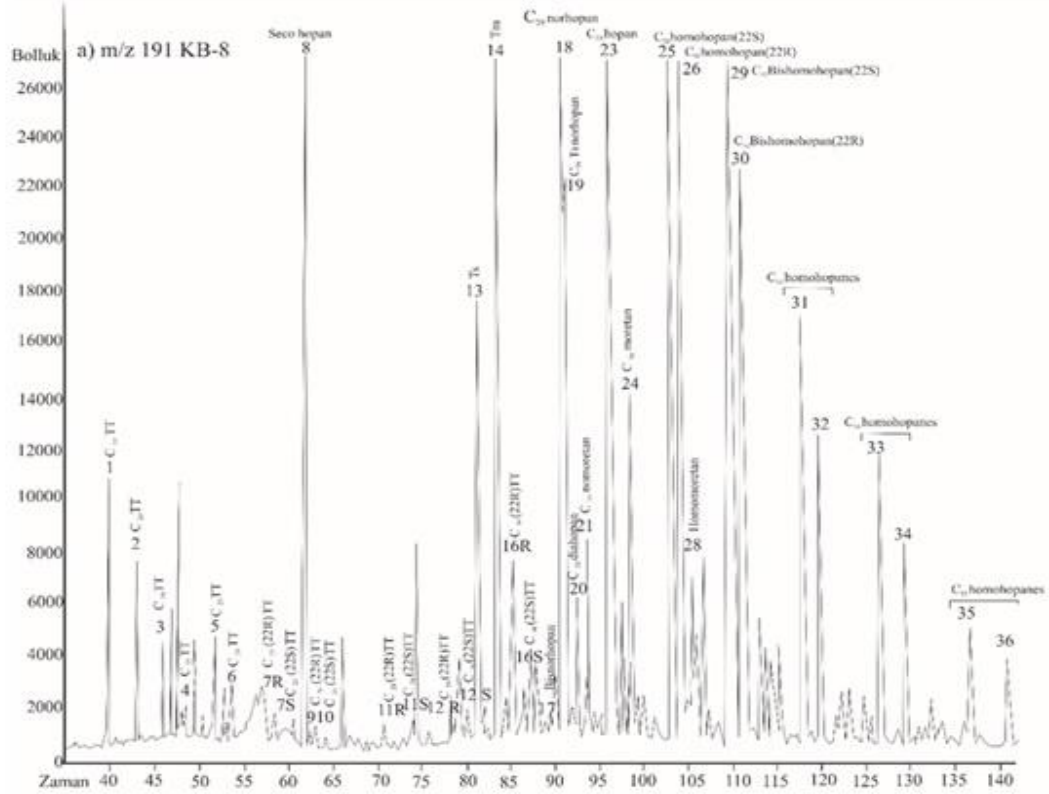
3.7.3.2. Gaz Kromatografi–Kütle Spektrometresi (GC-MS) Analizi

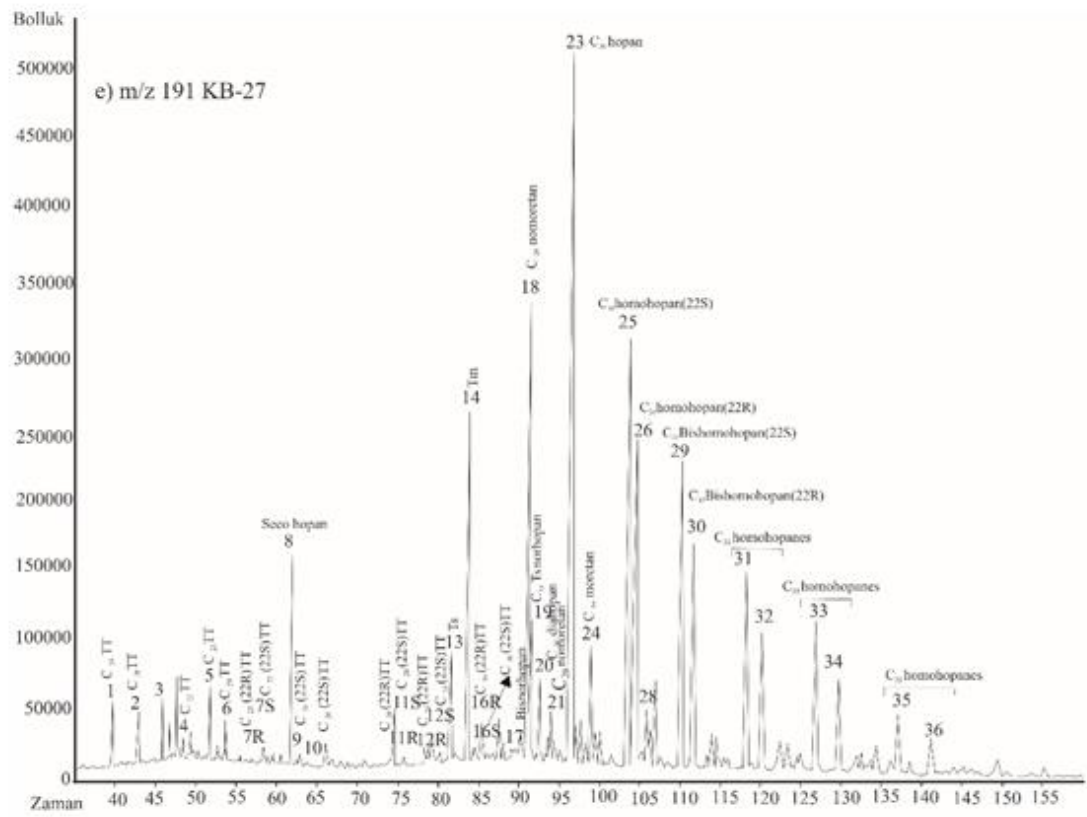
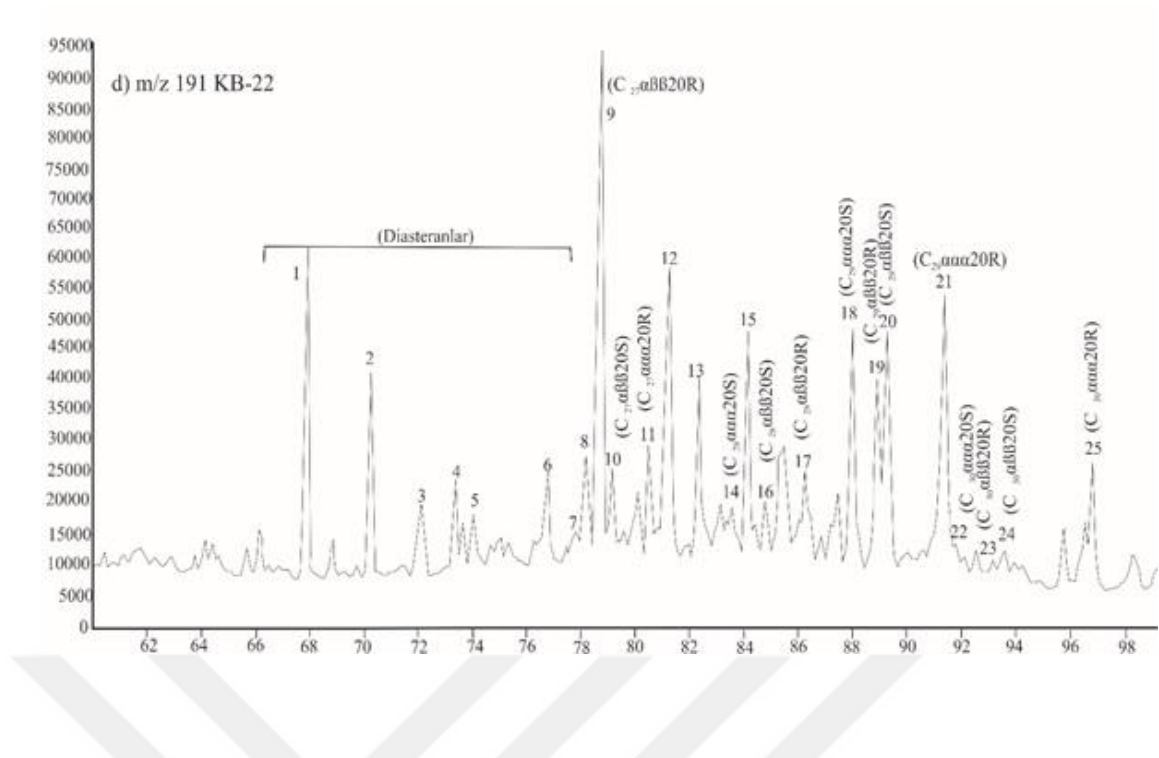
Çukutbaşı ÖSK'dan 3 adet örneğin (KB-8, KB-22, KB-27) GC-MS analizi yapılmış terpan ve steran kromatogramları Şekil 91'de ve piklerden yola çıkarak hesaplanan parametreler ise Tablo 45'de verilmiştir.

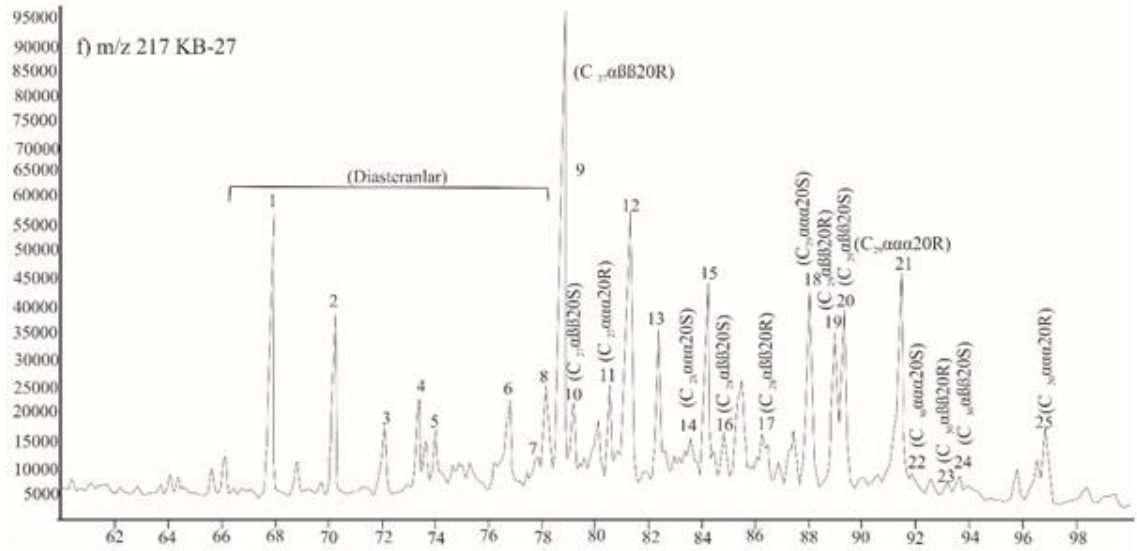
Çukutbaşı ÖSK'da m/z 191 kütle kromatogramında genel olarak hopanlar, trisiklik terpanlara (TT) göre daha yüksek bollukta ölçülmüştür (Şekil 91a, c, e). Örneğin hopan dağılımında C₃₁'den C₃₅ homologa doğru düzenli bir azalışın olduğu görülmektedir. İncelenen kireçtaşlarının C₁₉/C₂₃ TT, C₂₄/C₂₃ TT ve C₂₄Tet/(C₂₄Tet+C₂₃TT) oranları sırasıyla 0.91-2.51, 0.51-0.55 ve 0.47-0.61 arasında değişmektedir. Analizi yapılan örneklerin Ts (18 α (H)-22, 29, 30-trisnorneohopan) miktarı, Tm (17 α (H)- 22, 29, 30-trisnorhopan) miktarına göre daha düşük kaydedilmiştir ve Ts/(Ts+Tm) oranları 0.21-0.26 arasında değişmektedir. Kayacın C₂₉NH/(C₂₉NH+C₂₉NM) oranları 0.89-0.91 arasında değişirken C₃₀H/(C₃₀H+C₃₀M) oranları ise eşit olup 0.86 olarak hesaplanmıştır. C₂₉ norhopan C₃₀ hopana göre daha düşük bollukta kaydedilmiştir ve hesaplanan C₂₉/C₃₀ hopan oranları da düşük olup 0.45-0.76 arasında değişmektedir. Yüksek miktarda gamaseran genellikle yüksek tuzlu ve evaporitik çökelme ortamlarının temsilcisi olurken, olenean da deltaik ve kırıntılı çökelme ortamlarını temsil eder, söz konusu örneklerde gamaseran ve olenean ölçülmemiştir. Örneklerin C₃₁22R/C₃₀H oranı <1 olup, 0.38-0.46 arasında değişmektedir, dolayısıyla örneklerdeki C₃₀ hopan bolluğu, C₃₁22R hopan bolluğuna göre daha fazladır. C₃₁ ve C₃₂ homohopanın 22S/(22S + 22R) oranları kendi içlerinde benzerlik göstermekte olup, sırasıyla 0.55-0.57 ve 0.57-0.58 arasında değişmektedir. C₃₅/C₃₄ HH oranı 3 örnekte eşit olup 0.40 olarak hesaplanırken, homohopan indeksi (HHI) oldukça düşük olup 0.04–0.05 arasında değişmektedir (Tablo 45).

Analiz edilen örneğin steran bolluğu diasterana göre daha yüksektir. C₂₇Dia/(Dia+Reg) steran oranları 0.82-0.86 arasında değişmektedir ve C₂₇ diasteranların bolluğu, C₂₁-C₂₂ steran (homopregnan ve pregnan) gibi kısa zincirli steranları gösterir. C₂₉ $\alpha\alpha\alpha$ S/(S+R) steran ve C₂₉ $\beta\beta$ /($\beta\beta$ + $\alpha\alpha$) steran oranları sırasıyla 0.46-0.49 ve 0.39-0.45 arasında değişmektedir. Olgunlaşmanın artmaya başlaması ile 0 değerinden uzaklaşarak 0.52–0.55 denge değerine ulaşmaktadır (Seifert ve Moldowan, 1980) ve analiz edilen

örnekte $C_{29}\alpha\alpha\alpha S/(S+R)$ steran oranı denge değerinde olmadığı görülmektedir. Isısal olgunluğun artmasıyla birlikte 0.67–0.71 denge aralığına ulaşan $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran oranının Çukutbaşı kireçtaşlarında denge aralığına ulaşmadığı dikkat çekmektedir. İncelenen kireçtaşlarında, en düşük değerler C_{28} (ergostan) steranlara ait olup, en yüksek değerler C_{29} (stigmastan) steranlara aittir (Şekil 91b, d, f). C_{27} , C_{28} ve C_{29} değerleri sırasıyla KB-8 nolu örnek için %22, %12 ve %66 ($C_{29}>C_{27}>C_{28}$), KB-22 nolu örnek için %25, %20 ve %55 ($C_{29}>C_{27}>C_{28}$) ve KB-27 nolu örnek için %28, %15 ve %57 ($C_{29}>C_{27}>C_{28}$) olarak hesaplanmıştır. C_{27} steranın bolluğu denizel organik maddenin bolluğunu gösterir (Huang ve Meinschein, 1979; Robinson, 1987). Söz konusu örneklerin Steran/hopan oran 0.09-0.16 arasında değişmektedir, bu değere göre kayacın hopan konsantrasyonunun sterana göre oldukça baskın olduğu söylenebilir (Tablo 45).







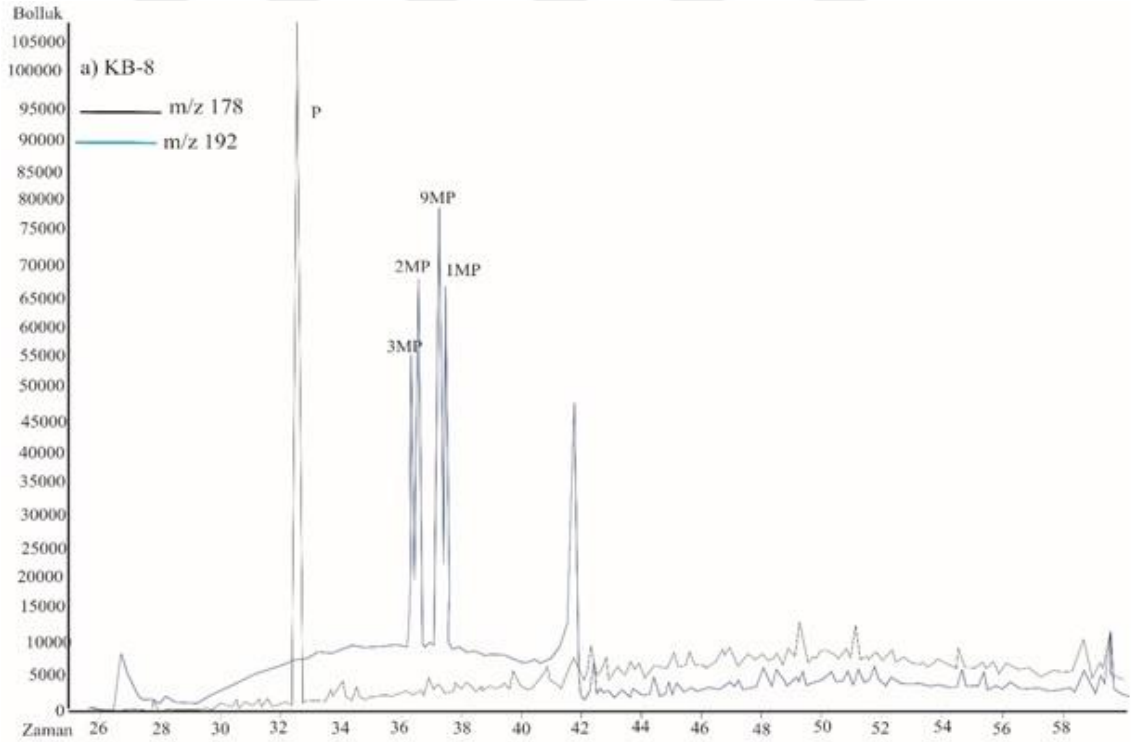
Şekil 91. Çukutbaşı ÖSK'ya ait a) KB-8 nolu örneğin m/z 191, b) KB-8 nolu örneğin m/z 217, c) KB-22 nolu örneğin m/z 191, d) KB-8 nolu örneğin m/z 217, e) KB-27 nolu örneğin m/z 191 ve f) KB-27 nolu örneğin m/z 217 kütle kromotogram pikleri

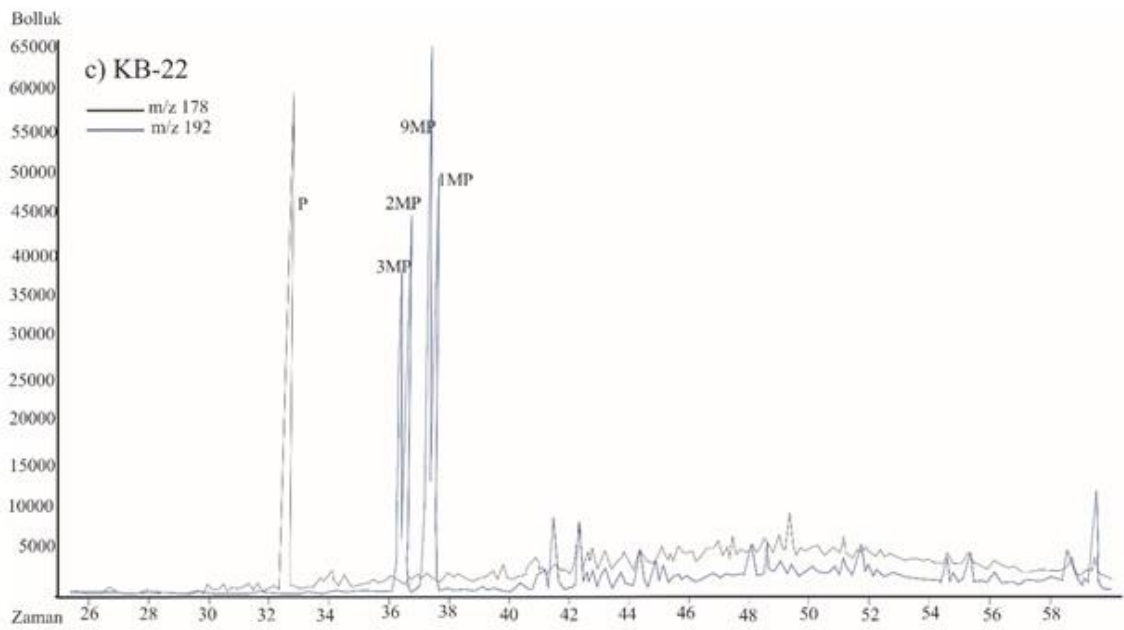
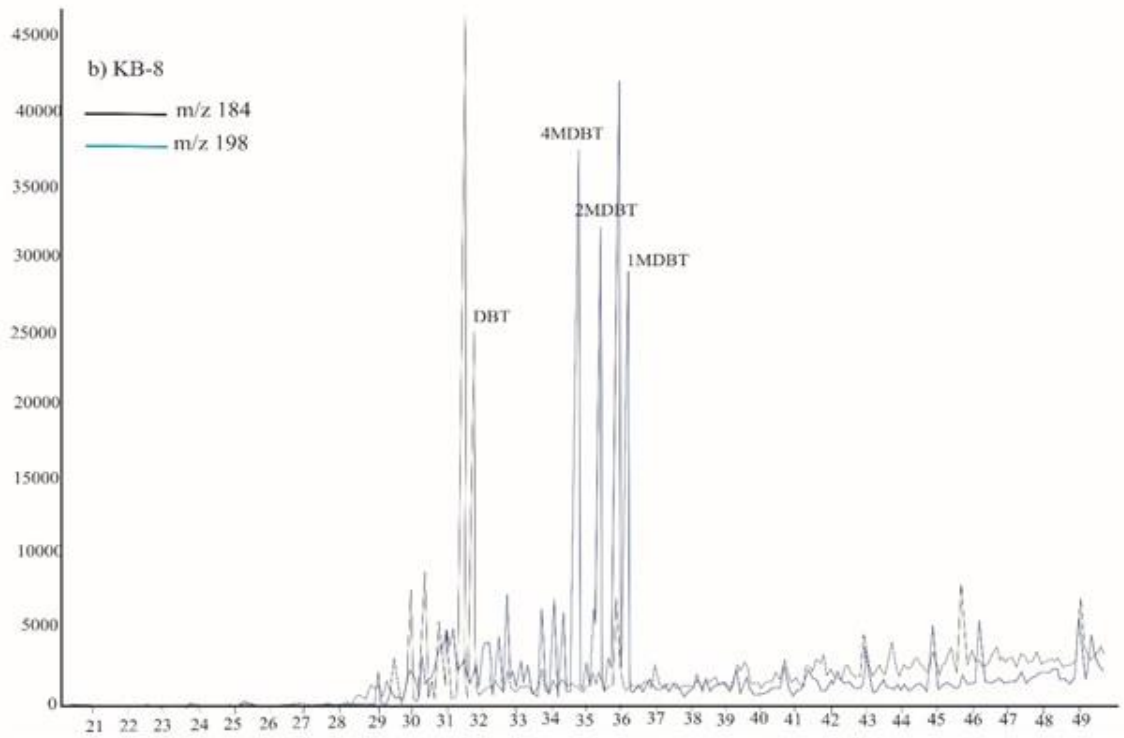
Tablo 45. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarının GC-MS kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri

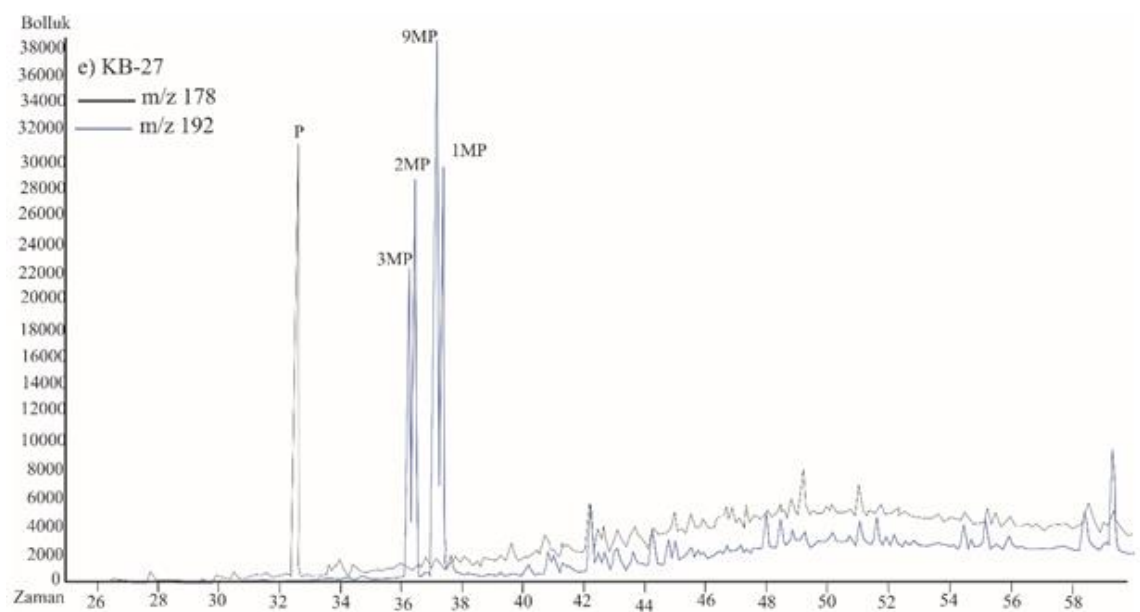
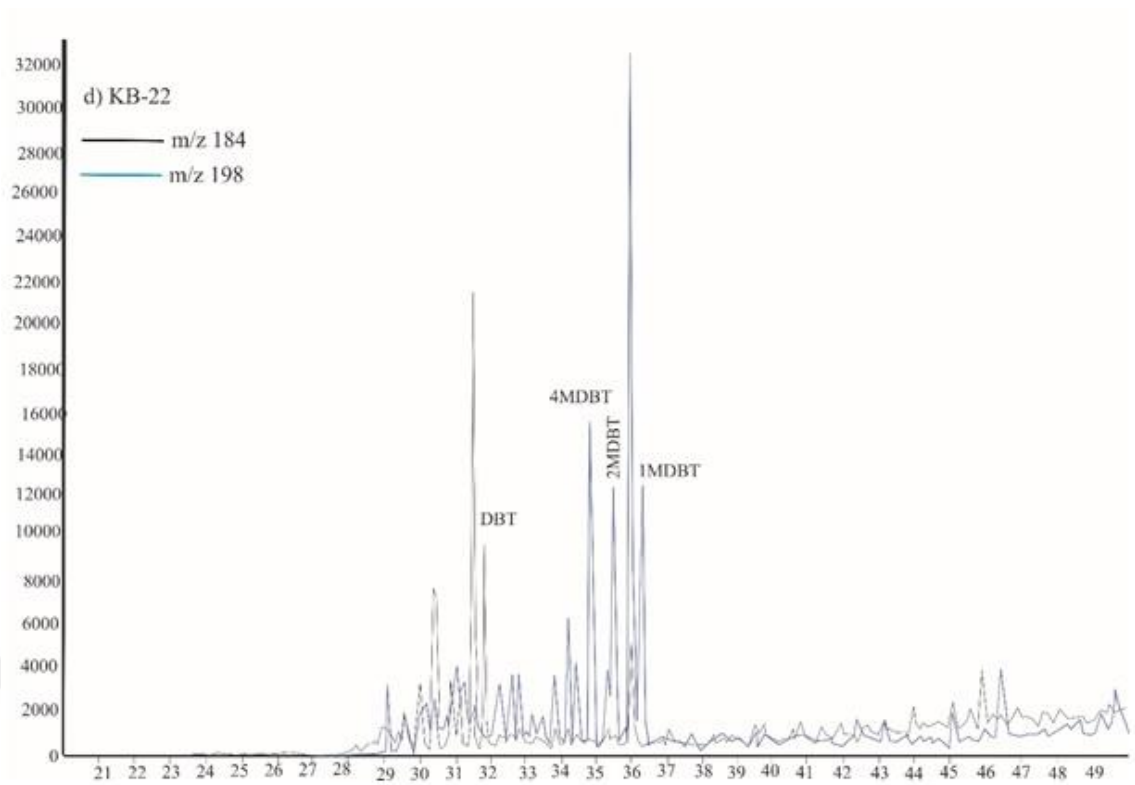
Çukutbaşı ÖSK KB-8, KB-22 ve KB-27 nolu örnekler							
Terpan	KB-8	KB-22	KB-27	Fenantren	KB-8	KB-22	KB-27
C ₁₉ /C ₂₃ TT	2.51	1.36	0.91	MPI1	0.66	0.72	0.79
C ₂₄ /C ₂₃ TT	0.55	0.51	0.54	MPI2	0.98	1.11	1.30
C ₂₆ /C ₂₅ TT	0.47	0.61	0.60	MPI3	0.82	0.73	0.76
C ₂₄ Tet/(C ₂₄ Tet + C ₂₃ TT)	0.89	0.75	0.74	MPR	1.01	0.92	1.00
Ts/(Ts+Tm)	0.26	0.21	0.24	MPR1	0.53	0.84	0.99
C ₂₉ NH/(C ₂₉ NH+C ₂₉ M)	0.89	0.91	0.90	MPR2	0.53	0.77	1.00
C ₃₀ H/(C ₃₀ H+C ₃₀ M)	0.86	0.86	0.86	MPR3	0.42	0.64	0.74
C ₂₉ /C ₃₀ hopan	0.76	0.45	0.65	MPR9	0.64	1.08	1.30
C ₃₁ H22R/C ₃₀ H	0.38	0.38	0.46	Log(1MP/9MP)	-0.09	-0.11	-0.12
C ₃₁ H22S/22(S+R)	0.55	0.55	0.57	Dibenzotiyofen			
C ₃₂ H22S/22(S+R)	0.57	0.57	0.58	DBT/P	0.23	0.16	0.16
Gamaseran/C ₃₀ hopan	ND	ND	ND	MDR	1.30	1.21	1.01
C ₃₅ /C ₃₄ HH	0.40	0.40	0.40	MDR'	0.56	0.55	0.50
HHI	0.04	0.04	0.05	Steroid			
Steran/Hopan	0.09	0.13	0.16	TA(I)/TA(I+II)	0.15	0.19	0.13
Steran				MA(I)/MA(I+II)	0.16	0.15	0.09
C ₂₇ Dia/(Dia+Reg) steran	0.82	0.85	0.86	C ₂₇ ,C ₂₈ ,C ₂₉ MA(%)	24,11,65	29,21,50	29,21,48
C ₂₉ αααS/(S+R) steran	0.46	0.47	0.49	C ₂₉ /C ₂₇	2.66	1.76	1.66
C ₂₉ ββ/(ββ+αα) steran	0.39	0.45	0.45				
C ₂₇ ,C ₂₈ ,C ₂₉ steran (%)	22,12,66	25,20,55	28,15,57				

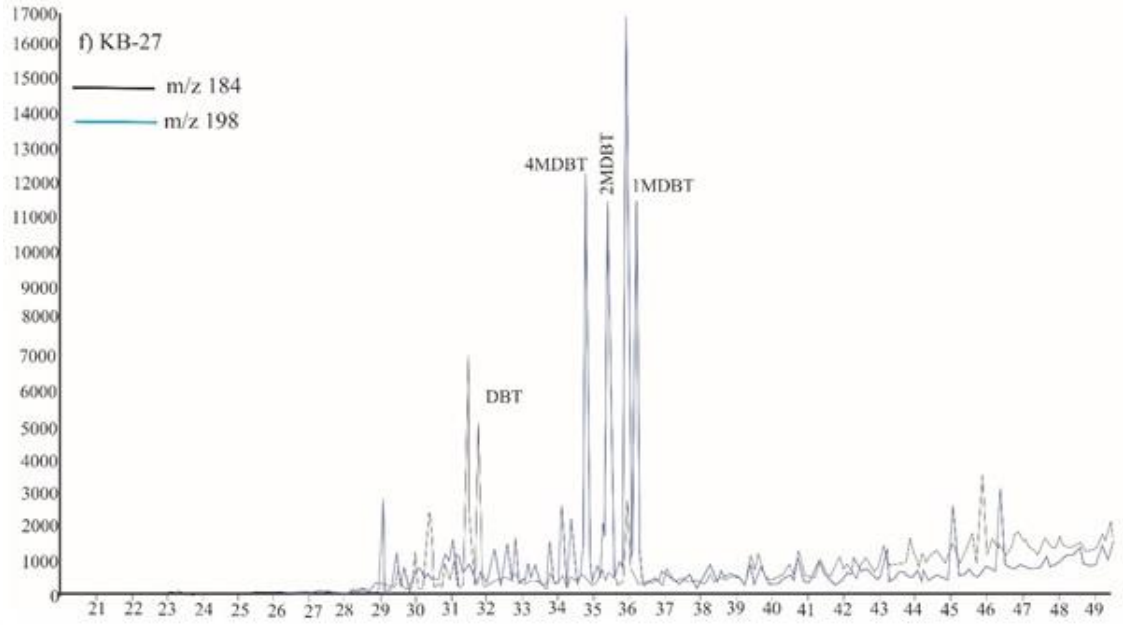
TT = trisiklik terpanlar, Tet = tetrasiklik terpanlar, H = hopan, M= Moretan, NH=Norhopan, NM= Normoretan, HHI = homohopan indeksi ((HHI. C₃₅/ΣC₃₁₋₃₅ 22S ve 22R homohopanlar; Peters ve Moldowan 1991), Steran/hopan= C₂₇-C₂₉ regular steranlar/C₂₉-C₃₅ 17α-hopanlar. Dia: diasteran; Reg: regular steran; Ts: 17α- 22.29.30-trisnorhopan; Tm: 18α-22.29.30- trisnorhopan, MPI= (2MP+3MP)/(1MP+9MP), TAI/(TAI+TAII)= (C₂₀+C₂₁)/(C₂₀+C₂₁+C₂₆+C₂₇+C₂₈), MA(I)/(MAI+MAII)= (C₂₁+C₂₂)/(C₂₁+C₂₂+C₂₇+C₂₈+C₂₉).

Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarının m/z 178 ve 192 kütle kromatogramlarında KB-8 nolu örneğin Fenantren (P) değeri Metil-fenantrenlerden (MP) oldukça yüksektir. Metil-fenantrenlerin dağılımlarında en yüksek değer 9MP'de ölçülmüştür, bunu sırasıyla 2MP, 1MP takip etmektedir ve en düşük değer 3MP'de ölçülmüştür (Şekil 92a). KB-22 ve KB-27 nolu örnekler birbirine benzerlik göstermekte olup, en yüksek dağılım 9MP'de ölçülmüş olup, bunu P, 1MP, 2MP takip etmektedir, her iki örnekte de en düşük değer 3MP'ye aittir (Şekil 92c, e). m/z 184 ve 198 kütle kromatogramlarında KB-8 nolu örnek için en yüksek değer 4Metil-dibenzotiyofen (4MDBT)'de ölçülmüştür. Bunu sırasıyla 2MDBT, 1MDBT takip etmektedir ve Dibenzotiyofen (DBT) bolluk değeri tüm MDBT bolluk değerlerinden daha düşüktür (Şekil 92b). m/z 184 ve 198 kütle kromatogramlarında da KB-22 ve KB-27 nolu örnekler benzerlik göstermekte olup, her iki örnekte de en yüksek değer 4MDBT'e ait iken en düşük değer DBT'de ölçülmüştür ve 2MDBT ve 1MDBT yaklaşık olarak eşit değerlerdedir (92d, f). KB-8, KB-22 ve KB-27 nolu örneklerin DBT/P ve MDR (4MDBT/1MDBT) oranları sırasıyla 0.23, 0.16, 0.16 ve 1.30, 1.21, 1.01 olarak hesaplanmıştır (Tablo 45).





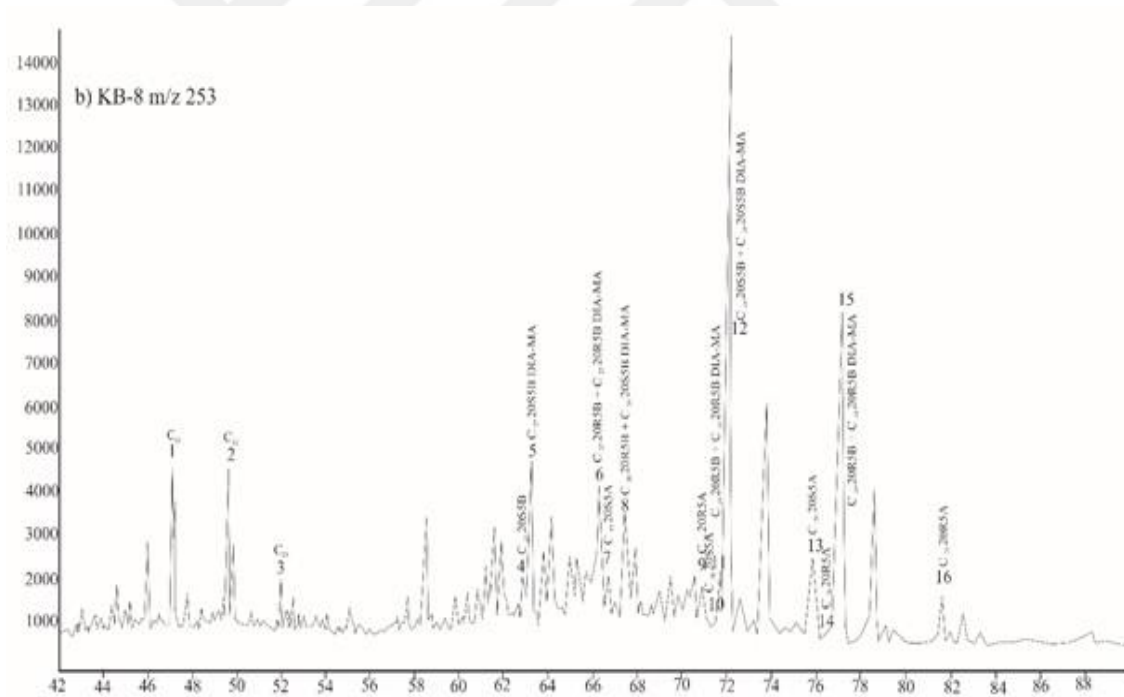
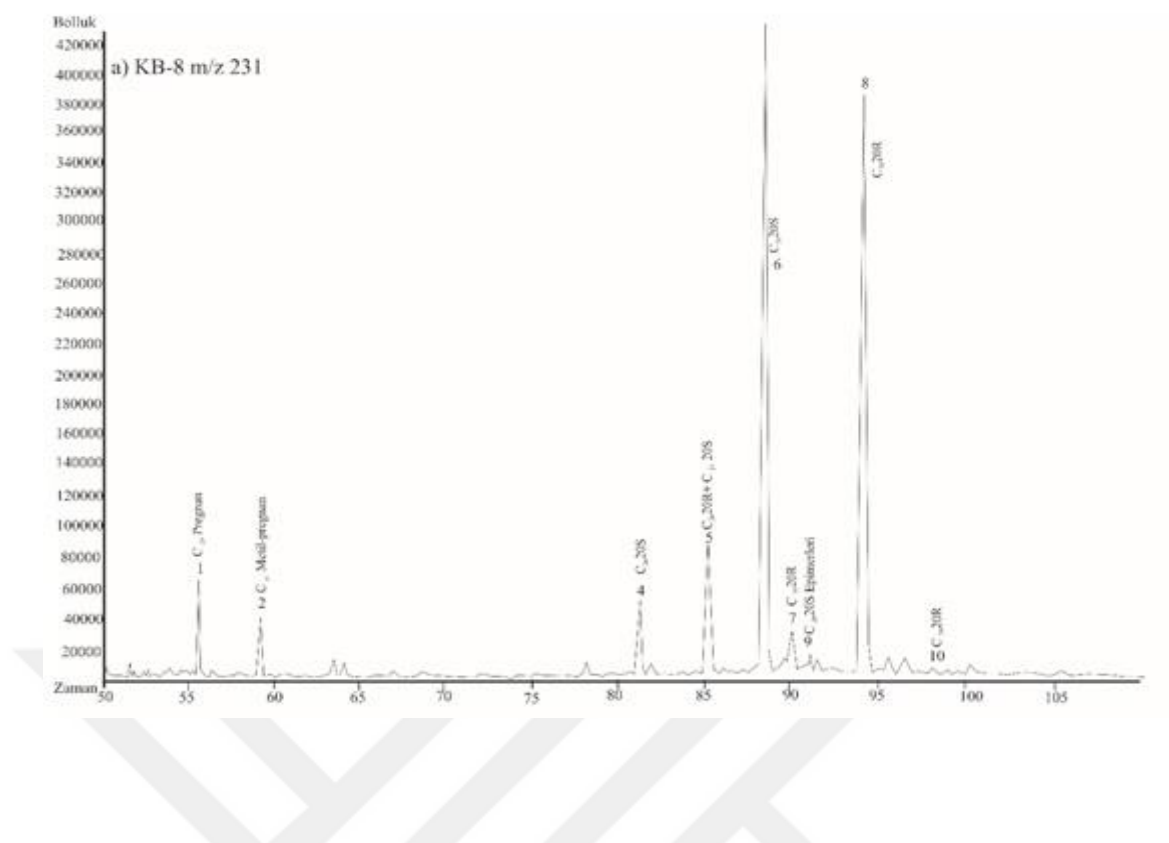


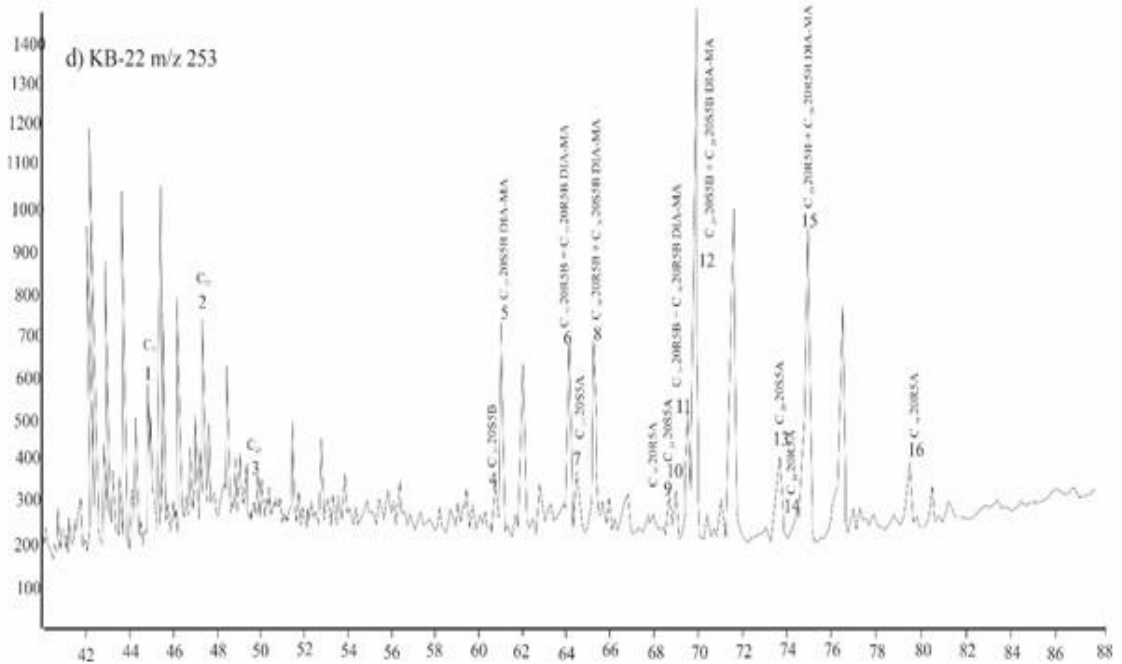
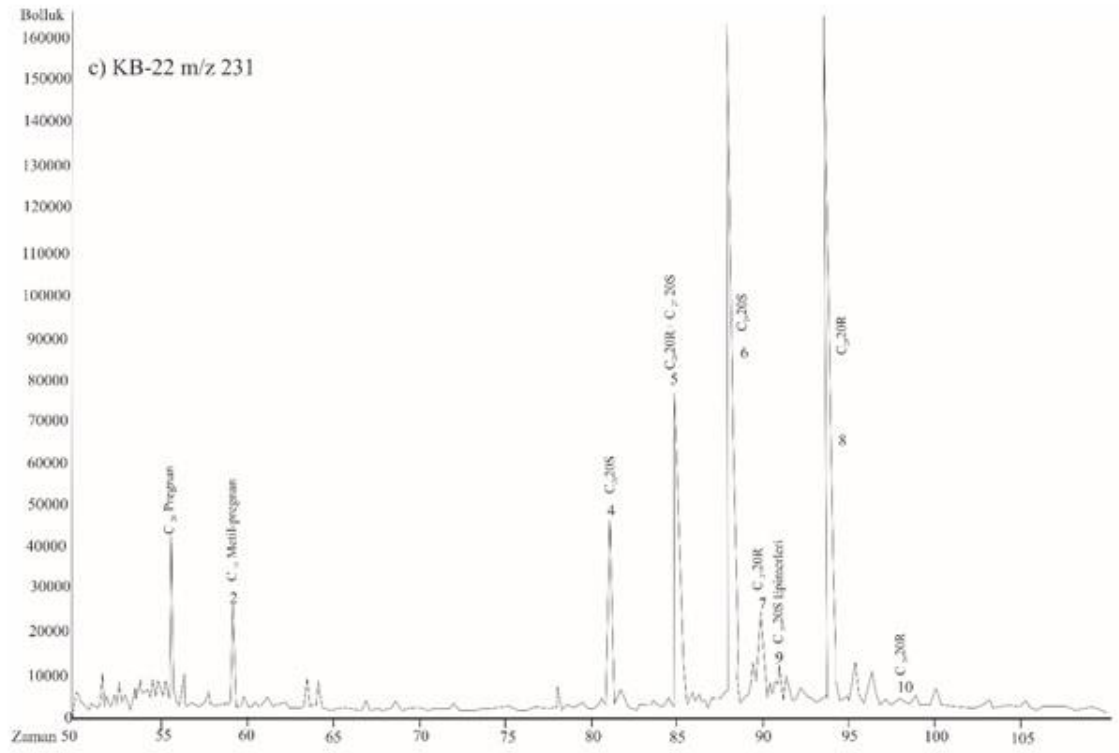


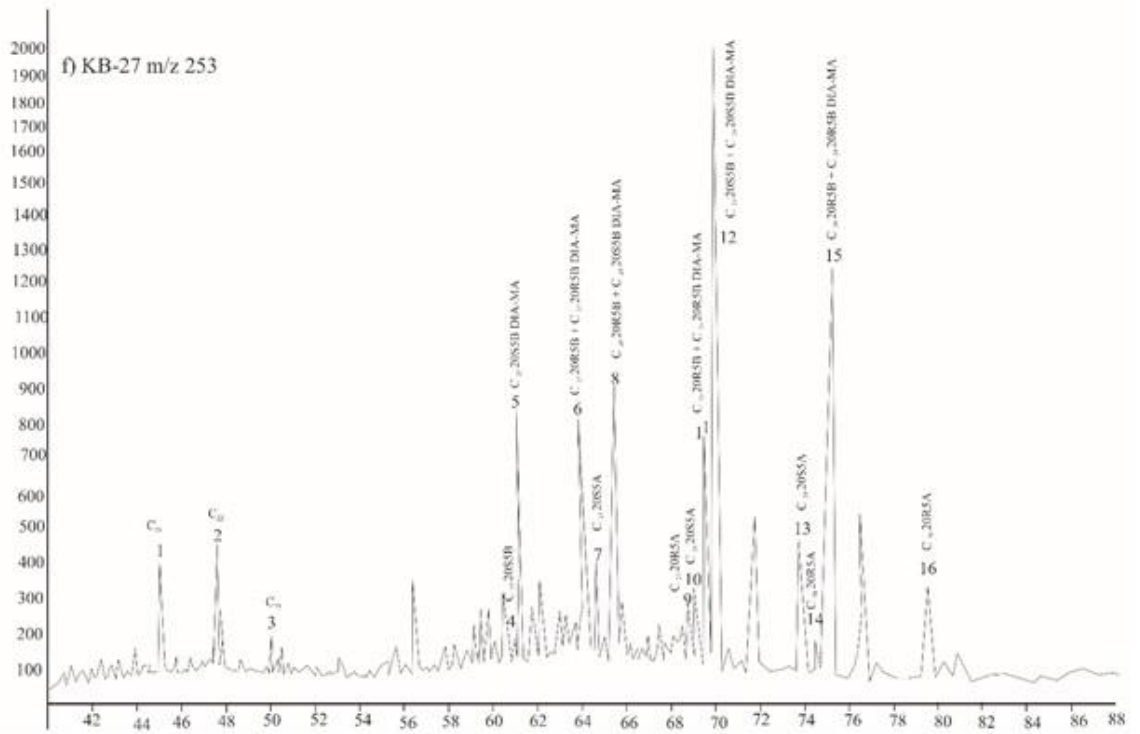
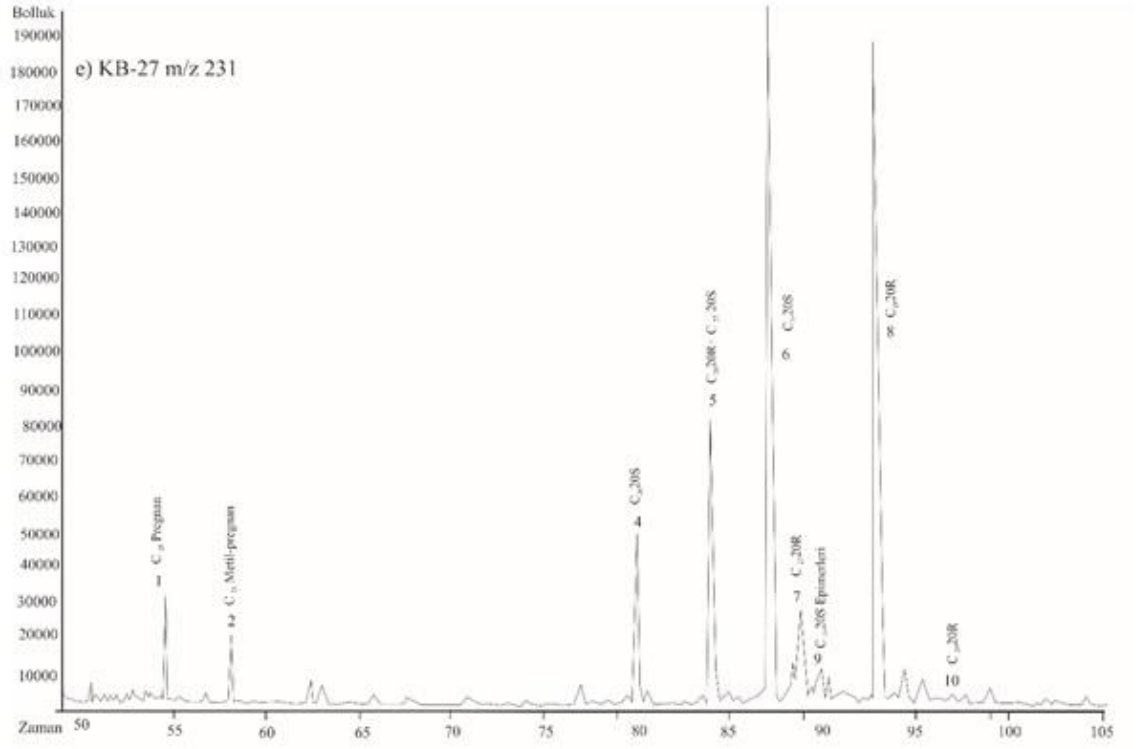
Şekil 92. Çukutbaşı ÖSK'ya ait a) KB-8 nolu örneğin m/z 178 ve 192, b) KB-8 nolu örneğin m/z 184 ve 198, c) KB-22 nolu örneğin m/z 178 ve 192, d) KB-22 nolu örneğin m/z 184 ve 198, e) KB-27 nolu örneğin m/z 178 ve 192, f) KB-27 nolu örneğin 184 ve 198 kütle kromatogramları

İncelenen kireçtaşlarının m/z 231 kütle kromatogramında en yüksek değer C_{28} triaromatik steroidde ait iken en düşük değer C_{27} triaromatik steroidde kaydedilmiştir (Şekil 93a, c, d), TAI/(TAI+TAII) oranı KB-8, KB-22, KB-27 örnekleri için sırasıyla 0.15, 0.19, 0.13 olarak hesaplanmıştır (Tablo 45).

m/z 253 kütle kromatogramında en yüksek değer her 3 örnekte de $C_{29}20S5B + C_{29}20S5B$ DIA-MA monoaromatik steroidde aittir ve bunu $C_{29}20R5B + C_{29}20R5B$ DIA-MA monoaromatik steroidi takip etmektedir (Şekil 93b, d, e). C_{29} monoaromatik steroid en yüksek değere sahipken, en düşük değer C_{28} monoaromatik steroidde ait olup, sıralama monoaromatik steroid $C_{29} > C_{27} > C_{28}$ (KB-8 için %65, %24, %11, KB-22 için %50, %29, %21, KB-27 için %48, %29, %21) şeklindedir ve C_{29}/C_{27} oranları 1.66-2.66 arasında değişirken MAI/(MAI+MAII) oranları düşük olup 0.09-0.16 arasında değişmektedir.







Şekil 93. Çukutbaşı ÖSK'ya ait a) KB-8 nolu örneğin m/z 231, b) KB-8 nolu örneğin m/z 253, c) KB-22 nolu örneğin m/z 231, d) KB-22 nolu örneğin m/z 253, e) KB-27 nolu örneğin m/z 231, f) KB-27 nolu örneğin m/z 253 kütle kromatogramları

3.7.3.3. Duraylı Karbon izotop ($\delta^{13}\text{C}$)

Çukutbaşı ÖSK'ya ait 3 adet örneğin (KB-8, KB-22, KB-27) $\delta^{13}\text{C}$ izotop analizleri yapılmıştır ve ölçülen Bulk, doymuş ve aromatik izotop değeri sırasıyla ‰ -24.45 ile -25.03, -25.09 ile -26.65 ve -24.23 ile -24.82 arasında değişmektedir (Tablo 46). Bu değerler hem karasal damarlı bitkilerin hem de sucül bitkilerin izotop değerleri arasında yer almakta olup, denizel ortam izotop değeri ile benzerlik göstermektedir.

Tablo 46. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarının Doymuş, Bulk ve Aromatik hidrokarbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri

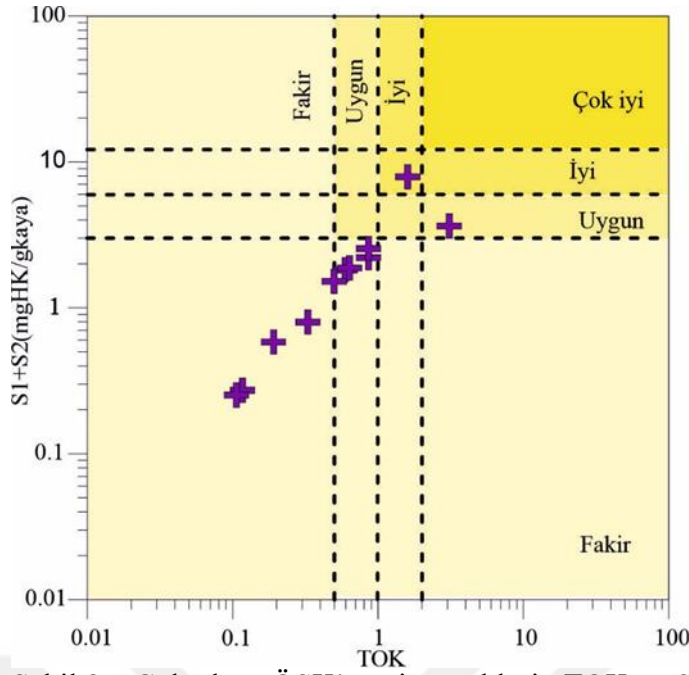
Örnek No	SAT (Doymuş Hidrokarbon)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	
		BULK	ARO (Aromatik Hidrokarbon)
KB-8	-25.09	-24.45	-24.23
KB-22	-25.55	-24.97	-24.67
KB-27	-26.65	-25.03	-24.82

3.7.4. Organik Madde Miktarı

Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin TOK içerikleri dikkate alındığında, Jarvie (1991)'nin yapmış olduğu kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre 3 örnek (KB-3, KB-18, KB-23) yetersiz, 2 örnek (KB-8, KB-21) yeterli ve diğer örnekler orta kaynak kaya potansiyeline sahiptir. Beaumont ve Foster (1999)'e göre yine aynı 3 örnek fakir, KB-8 nolu örnek iyi, KB-21 nolu örnek mükemmel ve diğer örnekler ise uygun kaynak kaya potansiyeline sahiptir (Tablo 47). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramı kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça iyi sonuçlar vermektedir (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda örnekler fakir–iyi kaynak kaya alanlarında dağılım göstermektedir (Şekil 94).

Tablo 47. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin TOK değerleri dikkate alınarak yapılan sınıflandırmaya göre kaynak kaya potansiyeli

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
KB-3	0.11	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
KB-8	1.51	Yeterli	İyi
KB-11	0.81	Marjinal/Orta	Uygun
KB-13	0.56	Marjinal/Orta	Uygun
KB-18	0.18	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
KB-20	0.60	Marjinal/Orta	Uygun
KB-21	2.91	Yeterli	Mükemmel
KB-22	0.81	Marjinal/Orta	Uygun
KB-23	0.10	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
KB-24	0.31	Marjinal/Orta	Uygun
KB-27	0.47	Marjinal/Orta	Uygun



Şekil 94. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin TOK ve S_1+S_2 diyagramında dağılımları (Kostova vd., 2022)

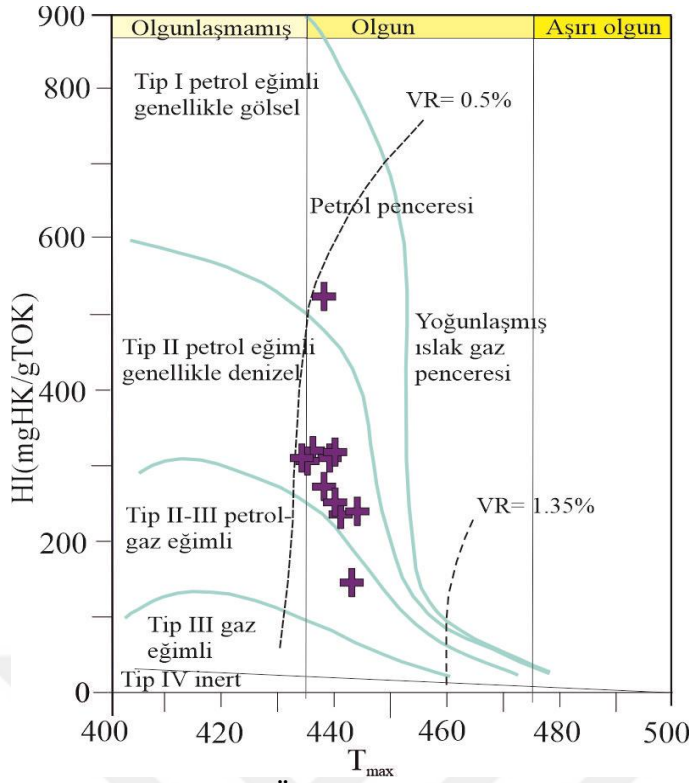
3.7.5. Organik Madde Tipi ve Çökeltme Ortamı

Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için öncelikle TOK ve piroliz analiz sonuçlarından elde edilen HI, OI değerleri, S_2/S_3 oranı ve HI- T_{max} diyagramı kullanılmıştır. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin HI, OI değerleri ve S_2/S_3 oranları sırasıyla 126-526 mg Hk/g TOK (ortalama 292.91 mg Hk/g TOK), 15-564 mg CO_2 /g TOK (ortalama 137 mg CO_2 /g TOK) ve 0.42-16.20 (ortalama 5.06) aralığında değişim göstermekte olup (Tablo 43), orta-yüksek HI ve düşük-yüksek OI değerlerine ve düşük-yüksek S_2/S_3 oranına sahiptir. Örnekler HI değerlerine göre sınıflandırıldığında incelenen örneklerden 1 adedi (KB-8) Tip II kerojen içeriğine ve petrol eğilimine sahip/genellikle denizel, 1 adedi (KB-21) Tip III kerojen gaz/petrol eğilimine sahip/genellikle karasal ve diğer örnekler Tip II/III kerojen içeriğine ve karışık gaz/petrol eğilimine sahiptir (Jones, 1984). Peters (1986) sınıflamasına göre 6 örnek petrol, 4 örnek gaz-petrol karışımı, 1 örnekte sadece gaz türetme potansiyeline sahiptir (Tablo 48). Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) dikkate alındığında, Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden 4 adedi Tip I veya Tip II kerojen içeriğine ve petrol potansiyeline sahip, 4 adedi Tip III kerojen içeriğine ve gaz/petrol türetme potansiyeline sahipken, diğer örnekler Tip III kerojen içeriğine ve gaz türetme potansiyeline sahiptirler. Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre 1 örnek Tip I kerojen içeriğine ve petrol türetme potansiyeline sahip,

3 örnek Tip II/III kerojen içeriğine ve gaz/petrol karışımı potansiyeline sahip, 5 örnek Tip III kerojen içeriğine, gaz türetme potansiyeline sahipken, 1 örnekte Tip IV kerojen içeriğine sahiptir (Tablo 5). Ayrıca HI-T_{max} diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde incelenen örneklerden 1 adedi Tip I kerojen, petrol eğilimli, genellikle gölsel organik madde, 1 adedi Tip II-III kerojen, petrol-gaz eğilimli ve diğer örnekler ise Tip II kerojen, petrol eğilimli ve genellikle denizel organik madde alanında yer aldığı görülmektedir (Şekil 95).

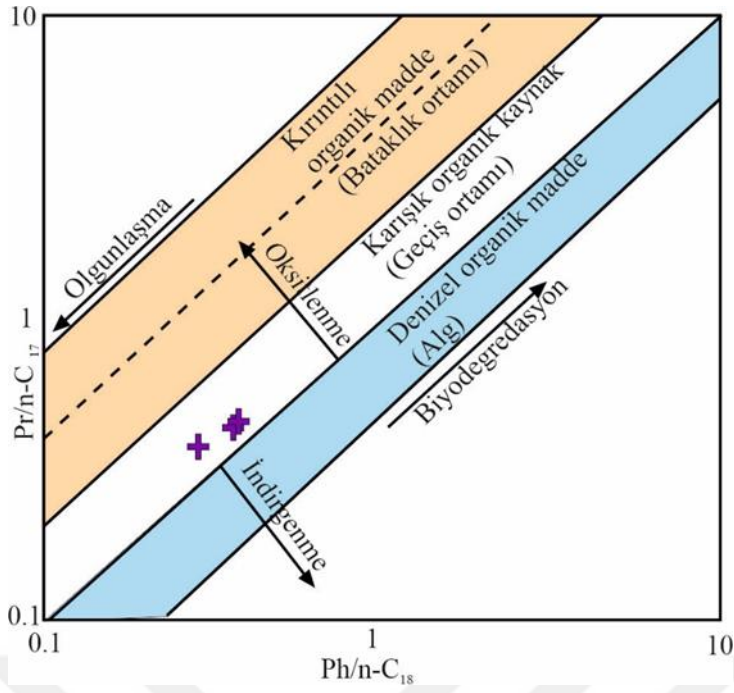
Tablo 48. Çukutbaşı ÖSK’ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Hidrokarbon türü (Peters, 1986)
KB-3	236	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KB-8	526	Tip II (Petrol eğilimine sahip / Genellikle denizel)	Petrol
KB-11	273	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KB-13	321	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Petrol
KB-18	311	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Petrol
KB-20	307	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Petrol
KB-21	126	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
KB-22	311	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Petrol
KB-23	240	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KB-24	252	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KB-27	319	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Petrol



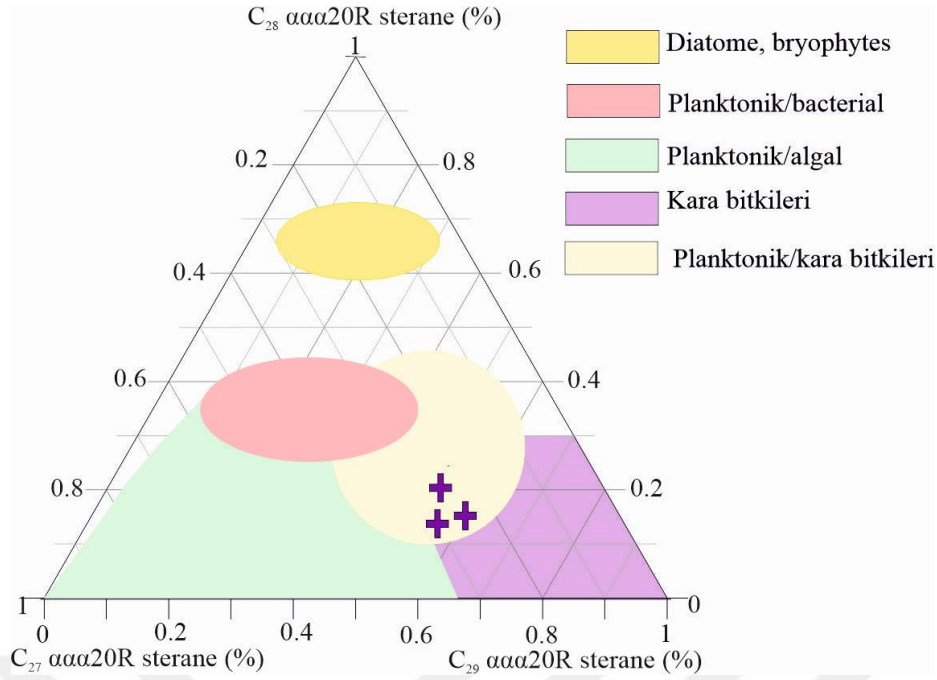
Şekil 95. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021)

Çukutbaşı ÖSK'dan seçilen KB-8, KB-22 ve KB-27 nolu örneklerin gaz kromatogramları düşük–yüksek ağırlıklı n-alkanlara sahiptir ve n-alkan dağılımı KB-8 ve KB-22 örnekler için C_{14} ve C_{33} , KB-27 numaralı örnek için ise C_{14} ve C_{34} aralıklarında kaydedilmiştir. Bu dağılım alg/bakteri (Hunt, 1996) ve yüksek karasal bitki karışımını yansıtmaktadır (Eglinton ve Hamilton, 1967; Killops ve Killops, 2005; Qiao vd., 2021). Maksimum pik değeri KB-8 örneği için n- C_{18} , KB-22 ve KB-27 örnekleri için n- C_{22} , numaralı alkana aittir. n- C_{17} /n- C_{27} oranı 0.85-1.75 arasında değişmektedir ve bu oran denizel organik maddenin, karasal organik maddeye olan oranını yansıttığı için söz konusu alanda yer yer denizel organik maddenin yer yer de karasal organik maddenin daha baskın olduğunu göstermektedir. Hesaplanan TAR (Karasal organik maddenin, sucul organik maddeye oranı) değerleri de bunu destekler niteliktedir, çünkü TAR değerleri 0.55–1.15 arasında değişmektedir. Yukarıda bahsedilen bu değerler ortamda hem karasal hem de denizel organik maddenin mevcut olduğunu, ancak denizel organik maddenin daha baskın olduğunu yansıtmaktadır. Pr/n- C_{17} ve Ph/n- C_{18} diyagramı (Shanmugam, 1985) çökelme ortamını yorumlamak için oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Söz konusu diyagramda incelenen örnekler karışık organik kaynak, geçiş ortamında yer alarak yukarıda anlatılanları destekler niteliktedir (Şekil 96).



Şekil 96. Çukutbaşı kireçtaşlarına ait örneklerin $Pr/n-C_{17}$ ve $Ph/n-C_{18}$ diyagramındaki dağılımları (Shanmugam, 1985)

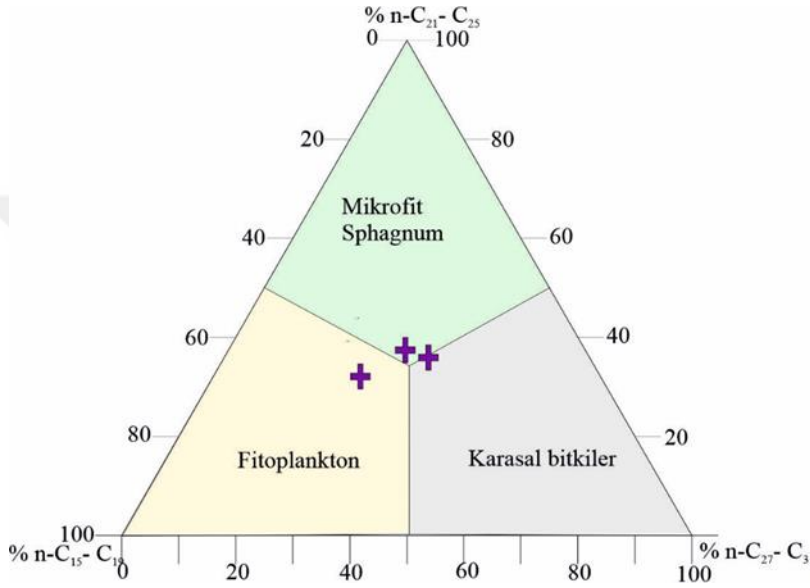
Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşlarının C_{19}/C_{23} TT oranları 0.91-2.51 arasında değişmektedir ve hem denizel hem de karasal organik maddenin varlığına işaret etmektedir. Yüksek $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$ oranı organik maddenin karasal ve sucul algal-bakterial organik madde karışımından ibaret olduğunu göstermektedir (Alexander vd., 1983; Connan vd., 1986; Peters vd., 2005). Analizi yapılan örneklerin $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$ oranı >0.5 olarak hesaplanmıştır (Tablo 45) ve organik maddenin hem karasal hem de sucul alg ve bakterilerden türediğini teyit etmektedir. İncelenen örneklerin steran/hopan oranı çok düşük olup 0.09-0.16 arasında değişmektedir, bu oranlar organik maddenin bakteri hakimiyetine işaret etmektedir. C_{29} steranlar kıtasal yüksek bitkilerden türerken, C_{27} steranlar ise genellikle alg kökenlidirler (Huang ve Meinschein, 1979; Moldowan vd., 1986; Volkman, 2003), incelenen örneklerin tümünde $C_{29}\alpha\alpha\alpha20R > C_{27}\alpha\alpha\alpha20R > C_{28}\alpha\alpha\alpha20R$ sıralaması görülmektedir. Buna göre kireçtaşlarında $C_{29}\alpha\alpha\alpha20R$ steranın $C_{28}\alpha\alpha\alpha20R$ ve $C_{27}\alpha\alpha\alpha20R$ steranlara olan baskınlığı söz konusudur. Dolayısıyla organik maddenin planktonik/karasal bitkilerden geldiği söylenebilir (Şekil 97).



Şekil 97. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin C_{27} , C_{28} ve C_{29} $\alpha\alpha\alpha 20R$ steran diyagramındaki dağılımı (Huang ve Meinschein, 1979; Qiao vd., 2021)

1MP gibi aromatik bileşenler, iğne yapraklı bitkilerden türer ve direkt karasal kökenli organik maddeyi gösterirler, dolayısıyla $\log(1MP/9MP)$ oranı karasal organik madde göstergesi olarak kullanılır (Alexander vd., 1988). $\log(1MP/9MP)$ oranı incelenen örneklerde oldukça düşük olup, -0.09 ile -0.12 aralığında hesaplanmıştır (Tablo 45) ve organik maddenin karışık olmakla birlikte denizel organik maddenin hakim olduğuna işaret etmektedir. Bazı fitoplankton ve mikroalgler aromatik bileşen olan C_{29} sterol üretse de bu sterolün asıl kaynağını karasal bitkiler oluşturmaktadır (Volkman vd., 1999; Volkman, 2003; Kostova vd., 2022). C_{28} steroller denizel mikroalglerde (Diyatomalar; Barrett vd., 1995; Volkman vd., 1998; Volkman, 2003) daha bol iken, C_{27} steroller ise tipik olarak denizel fitoplanktonlardan türerler (Brassell ve Eglinton, 1981; Volkman, 1986). Bundan dolayıdır ki C_{29}/C_{27} sterol oranı ortamdaki karasal/fitoplankton organik maddenin nispi oranını belirlemek için kullanılır. C_{29}/C_{27} sterol <1 ise çökeltme ortamında fitoplankton/algal girdinin daha hâkim olduğunu göstermektedir. İncelenen örneklerin C_{29}/C_{27} oranı >1 olup, ortamda karasal organik maddenin bolluğuna işaret etmektedir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi C_{29} steroller, sitosterolden (Kimyasal yapısı kolesterole benzeyen fitosterollerden biri) ziyade stigmasterol (Birçok bitkilerde bulunan kimyasal bileşik) ile temsil edilirler, bu da aneorobik ortamlarda kısa zincirli n-alkanlarda çift numaralı n-alkan bolluğunun gözlenmesi demektir (Welte ve Ebhardt, 1968; Welte ve Waples, 1973). Bu bağlamda yüksek C_{29}/C_{27} oranının sadece karasal bitki

hakimiyetini değil aynı zamanda sucul bitkilerinde varlığına işaret edeceği akıldan çıkarılmamalıdır. Bu çalışmada %n-C₁₅-C₁₉, %n-C₂₁-C₂₅ ve %n-C₂₇-C₃₁ üçgen diyagramı, yüksek C₂₉/C₂₇ oranının hem karasal hem de sucul bitkilerden kaynaklandığını doğrulamaktadır (Şekil 98). Ayrıca kesite ait örneklerin $\delta^{13}\text{C}$ izotop değeri, karasal damarlı bitkilerin izotop değerleri (‰ -22 - -33) ile sucul bitkilerin izotop değerleri (‰ -13 - -27) arasında yer almaktadır. Dolayısıyla incelenen organik maddenin karasal damarlı bitkilerle, sucul organizmanın karışımı olduğu düşünülmektedir.

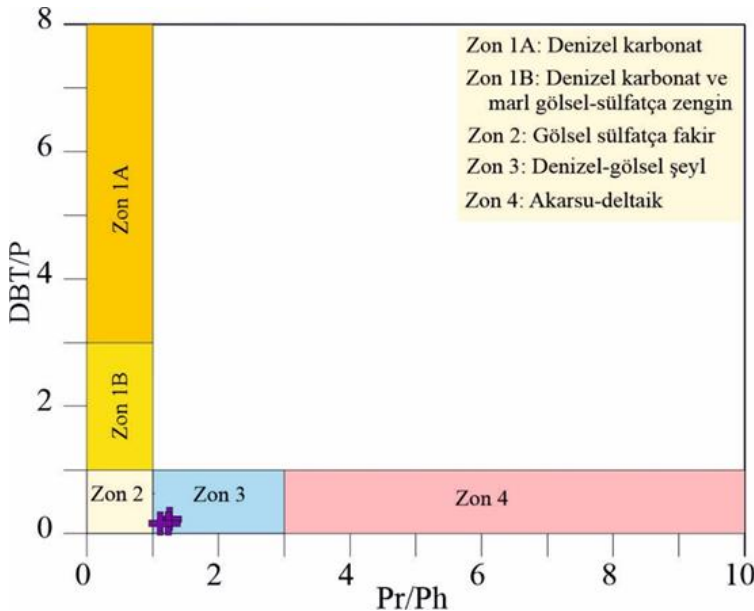


Şekil 98. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin n-C₁₅-C₁₉, n-C₂₁-C₂₅ ve n-C₂₇-C₃₁ üçgen diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)

Denizel ortamlarda C₂₄/C₂₃ TT oranının düşük olması beklenmektedir (Peters vd., 2005), incelenen örneklerin C₂₄/C₂₃ TT oranı <1 olarak hesaplanmıştır. Örnekte elde edilen tüm veriler hem denizel hem de karasal organik madde girdisine işaret etmektedir. Analizi yapılan örneklerde ortamdaki tuzluluk derecesine işaret eden gamaseran ölçülmemiştir. C₃₁22R/C₃₀H oranı denizel ortamlar için >0.25, gölsel ortamlar için ise <0.25 dir (Peters vd., 2005). Bu çalışmada, örneklerin C₃₁22R/C₃₀H oranı 0.38-0.46 arasında değişmektedir (Tablo 45), bu oran incelenen kireçtaşlarının denizel bir ortamda çöktüğünü göstermektedir. Yüksek C₃₅ homohopan oranı, evaporitik ve oksijensiz ortamların en önemli göstergelerinden biridir (Boon vd., 1983; Connan vd., 1986), bu bağlamda C₃₅/C₃₄ homohopan oranı çökeltme ortamlarının redoks şartlarını yorumlamak için kullanılmaktadır ve düşük oranlar (<1) kaynak kaya için oksik-dioksik şartları işaret etmektedir (Curiale vd., 1985). C₃₅/C₃₄ 22S ve 22R homohopan oranı incelenen örneklerde eşit olup 0.40 olarak hesaplanmıştır ve çökeltme ortamının oksik-dioksik

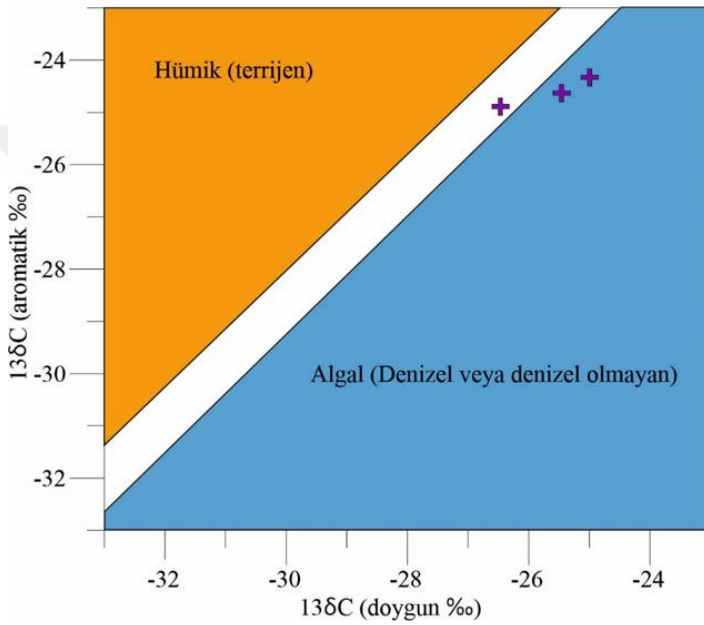
olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca düşük HHI değerleri oksijenli ve/veya sülfatça fakir, aynı zamanda kırıntılı çökelme ortamlarını göstermektedir (Köster vd., 1997; Peters vd., 2005). İncelenen kesite ait örneklerin HHI değeri 0.04-0.05 arasında değişmektedir, dolayısıyla oksijenli karasal-denizel geçişi işaret etmektedir. Bunun yanı sıra, düşük C_{29}/C_{30} hopan oranı (<0.75) şeyilli veya kırıntılı kaynak kayacı gösterirken, yüksek C_{29}/C_{30} hopan oranı (>0.75) ise evaporitik ve karbonat kaynak kayacın temsilcisidir (Zumberge, 1984; Connan vd., 1986; Ten Haven vd., 1988; Peters ve Moldowan, 1993; Safaei-Farouji vd., 2021). İncelenen örneklerin C_{29}/C_{30} hopan oranı 0.45-0.76 arasında değişmektedir ve kayacın şeyilli/kırıntılı ve karbonat olduğunu göstermektedir. Arazi gözlemleri bunu doğrular niteliktedir, kesitte yer yer killi kireçtaşı seviyeleri mevcuttur (Şekil 87). Yüksek C_{27} steran miktarı denizel ortamı, yüksek C_{29} steran miktarı ise karasal ortamı temsil etmektedir (Peters vd., 2005). Çukutbaşı ÖSK'ya ait tüm örneklerde (KB-8, KB-22 ve KB-27) $C_{29} > C_{27} > C_{28}$, sıralaması gözlenmektedir ve bu da deniz-kara geçişi olduğuna işaret etmektedir.

Dibenzotiyofenin (DBT), Fenantrene (P) oranı (DBT/P) daha çok kaynak kayanın litolojisi ve ortamını yorumlamak için kullanılmaktadır (Hughes vd., 1995) ve yüksek DBT/P oranı kaynak kayanın karbonat olduğuna işaret etmektedir. Bu çalışmada, DBT/P oranı oldukça düşük olup 0.16-0.23 arasında değişmektedir (Tablo 45) ve Pr/Ph ve DBT/P diyagramında örnekler denizel-gölsel şeyl alanına yerleşmişlerdir (Şekil 99).



Şekil 99. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Pr/Ph–DPT/P diyagramındaki dağılımları (Hughes vd., 1995)

Deniz suyunun çözünen organik karbon (DOC) $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri (‰ -22 ile -25), tatlı suyun çözünen organik karbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerlerine göre (‰ -26 ile -28) daha yüksektir. İncelenen örneklerin bulk $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri -25.03 ile -24.45 arasında değişmektedir ve buda deniz suyu organik karbon $\delta^{13}\text{C}$ izotop değerleri arasında yer almaktadır. Ayrıca, Sofer (1984) tarafından geliştirilen $\delta^{13}\text{C}$ aromatik izotop değerlerinin ve $\delta^{13}\text{C}$ doymun izotop değerlerine karşı çizilen diyagramda incelenen 2 örnek algal (denizel veya denizel olmayan) bölgede yer alırken 1 örnek hümit (terrijen)-algal (denizel veya denizel olmayan) bölge arasında yer almıştır (Şekil 100).



Şekil 100. Çukutbaşı kireçtaşı örneklerinin $\delta^{13}\text{C}$ doymun- $\delta^{13}\text{C}$ aromatik diyagramındaki dağılımları (Sofer, 1984)

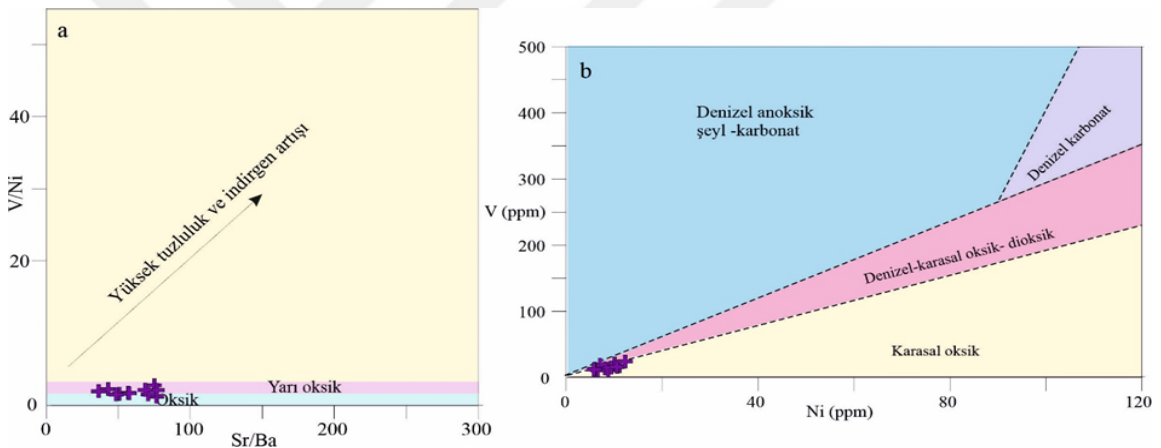
Ayrıca, Çukutbaşı kireçtaşı örneklerinin paleo-çökme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları da kullanılmıştır (Tablo 49).

Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin TS değeri düşük olup %0.21–0.47 (ortalama %0.31) arasında değişmektedir, dolayısıyla değerler <%0.5 dir ve bu değerlere göre kayacın çöktüğü ortam az tuzlu bir ortamdır. Örneklerin Sr/Ba oranı 11.02–24.50 arasında değişmekte olup ortalama 18.93 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba'nın bu oranı diğer kesitlere ait örneklerle göre oldukça düşüktür. Analizi yapılan örneklerin V/Ni oranları 1.23–2.81 arasında değişmekte olup ortalama 1.88 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler, Çukutbaşı yöresine ait kireçtaşlarının oksik-yarı oksik bir ortamda çöktüğünü işaret etmektedir (Şekil 101a). Ayrıca Ni-V diyagramında örnekler denizel-karasal oksik-

dioksik, ve karasal oksik alanlarında dağılım göstermektedir (Şekil 101b). Tüm veriler çökelme ortamının geçiş ortamı olduğunu, zaman zaman denizel, zaman zaman karasal şartların hâkim olduğuna işaret etmektedir.

Tablo 49. Çukutbaşı ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri

Çukutbaşı Örnek no	TS %	V	Ni	Sr	Ba	V/Ni	Sr/Ba
ppm							
KB-3	0.26	13	7.40	232.00	13	1.76	17.85
KB-8	0.21	10	8.10	244.40	10	1.23	24.44
KB-11	0.34	16	10.40	270.00	16	1.54	22.50
KB-13	0.23	18	6.40	263.00	18	2.81	23.91
KB-18	0.31	10	5.90	271.00	10	1.69	18.07
KB-20	0.27	12	5.30	251.60	12	2.26	13.24
KB-21	0.29	20	9.40	245.00	20	2.13	24.50
KB-22	0.25	11	5.10	239.80	11	2.16	21.80
KB-23	0.37	14	8.70	253.00	14	1.61	15.81
KB-24	0.43	15	9.90	272.00	15	1.52	15.11
KB-27	0.47	23	11.60	275.40	23	1.98	11.02
Ortalama	0.31	14.73	8.02	256.11	14.73	1.88	18.93

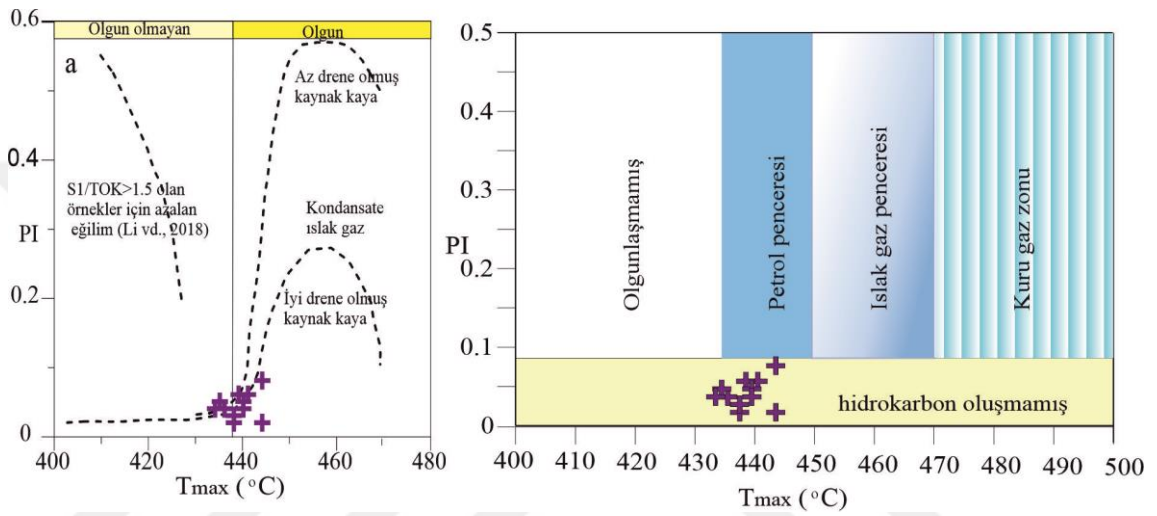


Şekil 101. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)

3.7.6. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Çukutbaşı ÖSK'da, organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen T_{max} ve T_{max} 'a dayalı hesaplanan vitrinit yansıması (R_o) değerleri (Jarvie vd., 2001), alifatik ve aromatik bileşenler kullanılmıştır. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden 1 adedinin T_{max} değeri 434 °C ve hesaplanan R_o değerleri <0.65, diğer örneklerin T_{max} değeri >435 °C ve bu örneklerden 2 adedinin hesaplanan R_o değerleri <0.70, diğerlerinin hesaplanan R_o değerleri >0.70 dir (Tablo 43). Dolayısıyla incelenen kireçtaşı örneklerinden KB-22 nolu örnek Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre, hem T_{max} değeri hem de hesaplanan R_o değerleri

açısından olgunlaşmamıştır. KB-13 ve KB-20 nolu örnekler T_{max} değerleri açısından Mukhopadhyay vd. (1995), Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre ısısal olarak olgunlaşmış, ancak hesaplanan R_o değerleri açısından ise olgunlaşmamıştır. Geriye kalan 8 adet örnek ise hem T_{max} değerleri hem de hesaplanan R_o değerleri bakımından ısısal olarak olgunlaşmıştır. Lafargue vd. (1998)'nin geliştirmiş olduğu T_{max} -PI (Şekil 102a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 3 adet örnek ısısal olarak olgunlaşmamış bölgesinde yer alırken, diğer örnekler ise ısısal olarak olgunlaşmış bölgede dağılım göstermektedir.

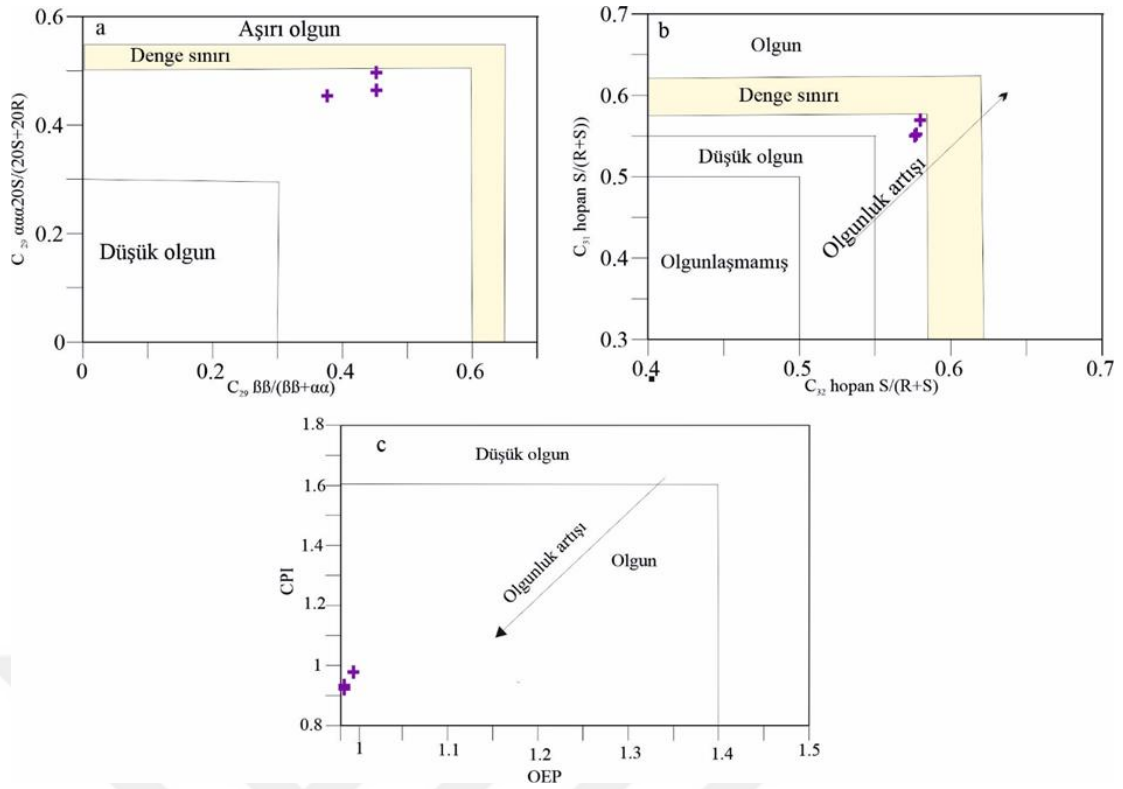


Şekil 102. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları

$C_{29} \beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran ve $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20S/(20S+20R)$ steran ile C_{32} hopan S(S+R) ve C_{31} hopan S(S+R) diyagramlarında biyomarker analizleri yapılan 3 örnekten KB-27 nolu örnek ısısal olarak denge sınır çizgisinde yer alırken, diğer 2 örnek ısısal olgunluk denge bölgesi içinde yer almamaktadır (Şekil 103a, b). Ancak OEP ve CPI diyagramında söz konusu örnekler olgun bölgesinde yer almaktadır (Şekil 103c). Bu değerler söz konusu örneklerin T_{max} ve hesaplanan R_o değerleri ile de uyumluluk göstermektedir, çünkü KB-8 ve KB-22 nolu örneklerin T_{max} ve hesaplanan R_o değerleri de diğer örneklerle göre nispeten düşüktür.

Olgunluk göstergelerinden olan $TA(I)/(TA(I+II))$ ve $MA(I)/MA(I+II)$ oranları incelenen örnekte düşük olarak hesaplanmıştır. MPI3 değerleri KB-8, KB-22 ve KB-27 nolu örnekler için sırasıyla 0.82, 0.73 ve 0.76 olarak hesaplanmıştır (Tablo 45) ve yaklaşık erken olgun seviyesine denk gelmektedir.

Termal olgunlaşma parametrelerine göre Çukutbaşı ÖSK'ya ait olan kireçtaşı örneklerinin çoğunluğu ısısal anlamda olgundur.



Şekil 103. Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin termal olgunluk diyagramları a) $C_{29} \alpha\alpha 20S/(20S + 20R)$ ve $C_{29} \beta\beta/(\beta\beta + \alpha\alpha)$ (George vd., 2001), b) C_{31} hopan $S/(S+R)$ ve C_{32} hopan $S/(S+R)$, c) CPI ve OEP, (George vd., 2001, Peters vd. 2005).

Çukutbaşı ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.26-8.12 (ortalama 2.19) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984), <2 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların hidrokarbon türetme ve kaynak kaya potansiyeli taşımadığını, 2-6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların orta derece kaynak kaya potansiyeli, >6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların ise iyi derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Tissot ve Welte (1984)'e göre KB-8 nolu örnek iyi derecede, KB-11, KB-21, KB-22 nolu örnekler orta derecede hidrokarbon türetme potansiyeline sahipken, diğer örnekler hidrokarbon türetme potansiyeline sahip değildir. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları da yukarıda anlatılanları desteklemektedir, söz konusu sınıflandırmalara göre KB-8 nolu örnek iyi, KB-11, KB-21, KB-22 nolu örnekler orta derecede hidrokarbon türetme potansiyeline sahip, diğerleri de hidrokarbon türetme potansiyeline sahip değildir.

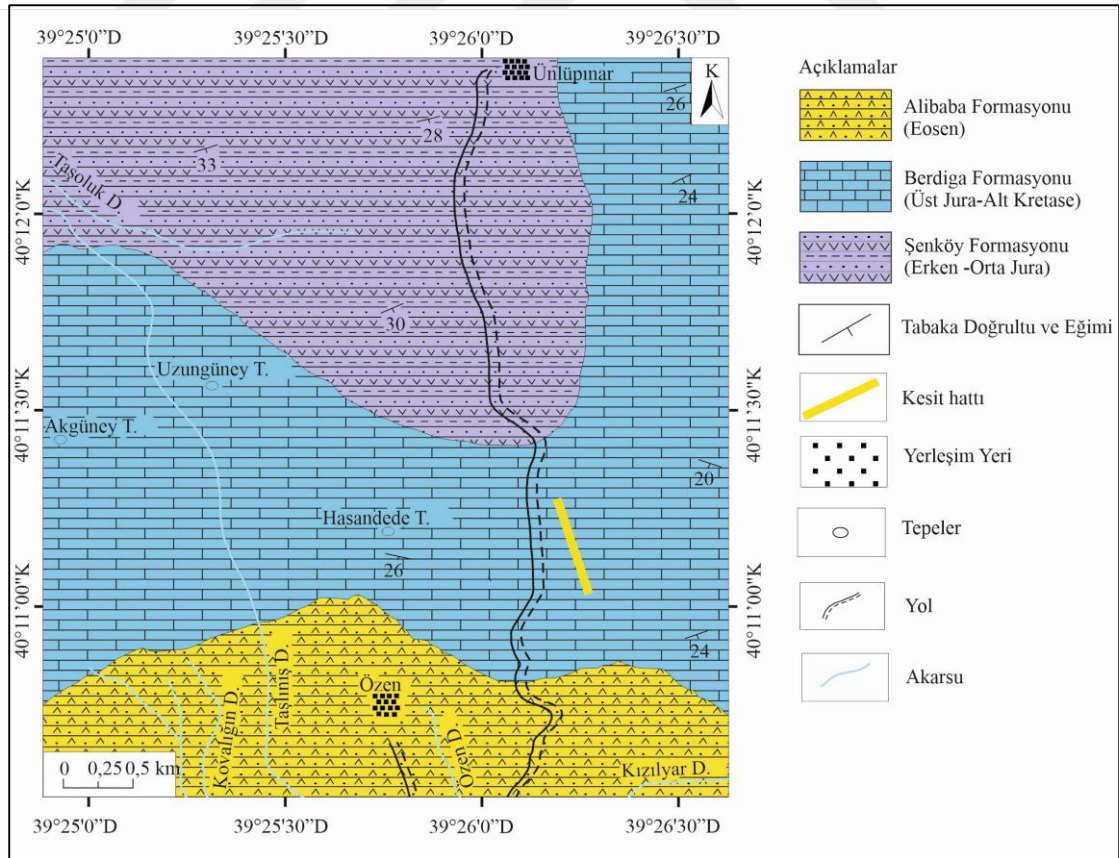
Buna rağmen, Şekil 102b diyagramına bakıldığında incelenen örneklerin PI değerinin düşük olmasından dolayı sadece 1 adedinin petrol penceresi sınırında yer aldığı görülmektedir. Buna dayanarak Çukutbaşı yöresine ait kireçtaşlarının bir kısmının iyi kaynak kaya olduğu, bir kısmının ise bir miktar hidrokarbon ürettiği ancak, kırık ve çatlaklardan bunların drene olduğu söylenebilir (Şekil 102a).

3.8. Ünlüpnar Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)

3.8.1. Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikler

Kesit Gümüşhane Kelkit İlçesi Ünlüpnar Beldesi civarından ölçülmüştür (pafta Trabzon H42-c2, başlangıç noktası: başlangıç noktası: 40°11'13"K, 39°26'10"D bitiş noktası: 40°11'3"K, 39°26'15"D). Çalışma alanında Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları Erken–Orta Jura yaşlı volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonfirmiti olarak gelmekte ve Eosen yaşlı, yer yer volkano-tortul, yer yer de türbiditik seri karakterli kayaçlarla uyumsuz olarak örtülmektedir (Şekil 104).

Birim tabanda orta-kalın tabakalı gri renkli dolomitlerle başlayıp yaklaşık 51. metreye kadar devam etmektedir. İstif üste doğru genellikle ince-orta yer yer kalın tabakalı gri-koyu gri renkli sparitik ve mikritik kireçtaşı ardalanmasıyla devam etmektedir ve bu seviyenin kalınlığı yaklaşık 273 m olarak ölçülmüştür. Bunun üzerine bej, gri renkli, ince, orta tabakalı yaklaşık 40 m kalınlıkta kiltası, kireçtaşı ardalanması gelmektedir. Birim üste doğru gri, koyu gri renkli, yer yer bitüm mercceklerinin gözlendiği, ince–kalın tabakalı mikritik kireçtaşları ile devam ederek son bulmaktadır. İstifin yörede ölçülen toplam kalınlığı 584 m dir (Şekil 105, 106).



Şekil 104. Ünlüpnar yöresine ait 1/25.000 ölçekli jeolojik harita

Yaş	Formasyon	Kalınlık (m)	Litoloji	Örnek No	Açıklamalar
Eosen					Kumtaşı, marn ardalanmasından oluşan türbiditik seri
Erken-orta Jura	Şenköy	584			
		570		•KU-34	
Erken Kretase	Berdiga	540			
		510			
		480		•KU-25	Koyu gri-gri renkli yer yer küçük bitüm mercekleri gözlenen ince-kalın tabakalı mikritik kireçtaşı
		450			
		420			
		384		•KU-20	
		360			Bej, gri renkli ince-orta tabakalı kiltası, kireçtaşı ardalanması
		324		•KU-19	
		300			
		270			
		240			
		210			
		180		•KU-9	İnce-orta yer yer kalın tabakalı gri-koyu gri renkli sparitik, mikritik kireçtaşı
		150		•KU-8 •KU-7	
Erken-orta Jura	Şenköy	120			
		90			
		51		•KU-1	
Erken-orta Jura	Şenköy	30			Bej, gri renkli orta-kalın tabakalı dolomit
		0			
					Volkano-tortul istif

Şekil 105. Ünlüpınar yöresinden ölçülen stratigrafik kesit



Şekil 106. Ünlüpınar yöresinden çekilen killi, mikritik kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü

Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşlarından alınan örneklerin ince kesitleri yapılmış ve mikroskop altında incelenmiştir. İncelenen örneklerde *Clypeina sulcata* (ALTH); calcareous algae Alg, *Terebella? lapilloides* (Münster, 1833), agglutinating annelid *Carpathiella? sp.* Alg (Şekil 107a, b) fosilleri tespit edilmiştir ve bu fosiller Erken Berriyasiyen (Erken Kretase) zamanını temsil etmektedir.

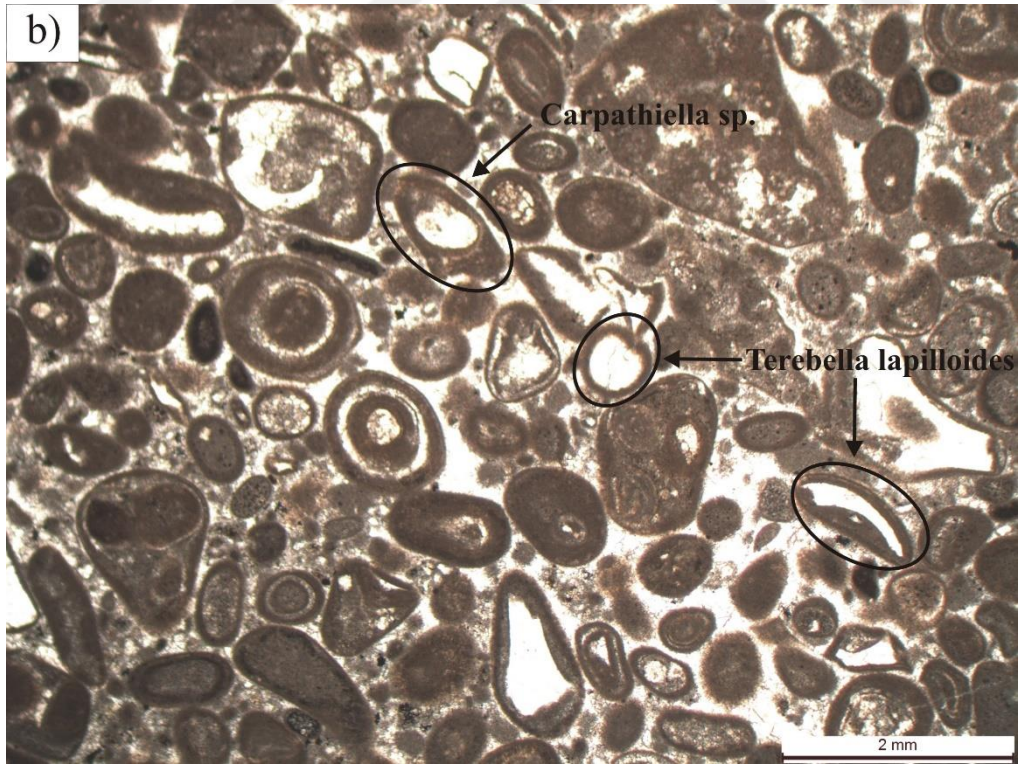
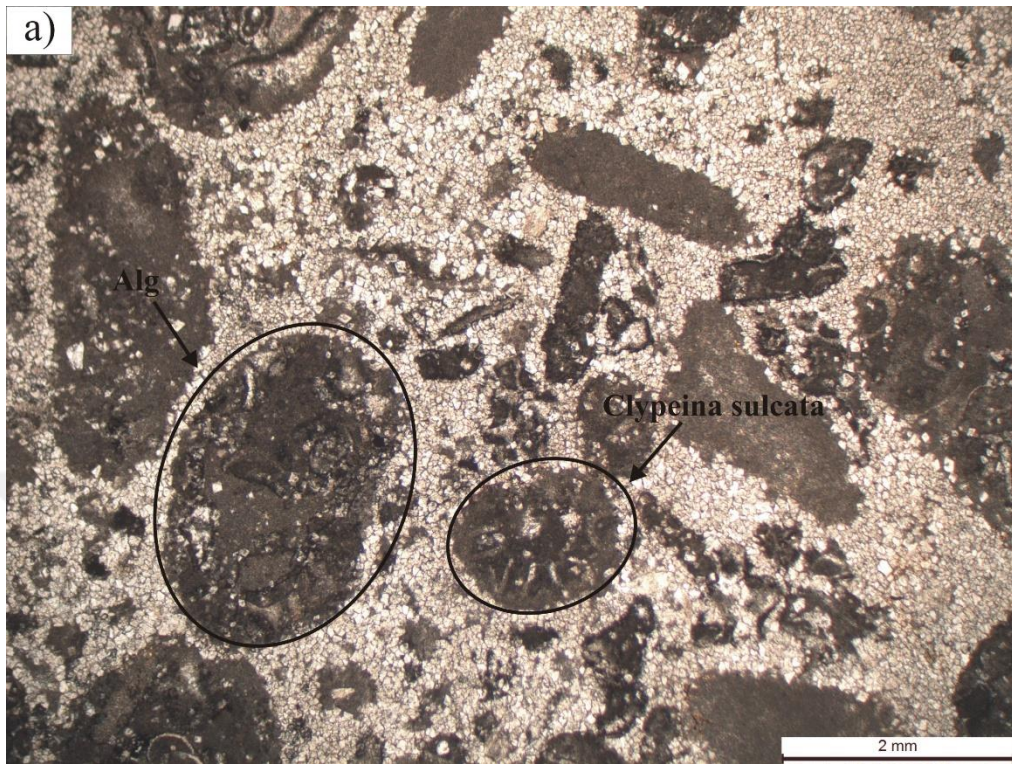
3.8.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler

3.8.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Ünlüpınar yöresinde yüzeylenme veren Erken Kretase yaşlı mikritik ve bitümlü kireçtaşlarından seçilen 9 adet örneğin TOK ve piroliz analizleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 50'de verilmiştir.

Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.10 ile %0.35 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.19 olarak hesaplanmıştır. Ünlüpınar yöresine ait örneklerin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), Hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.01-0.04, 0.14-1.06, 0.04-0.11 mg Hk/g kaya, 82-303 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 416-436 °C arasında değişiklik göstermektedir. Potansiyel verim (PY), S_1 ve S_2 değerlerinin toplanmasıyla elde edilen bir parametredir ve incelenen örneklerin PY değerleri 0.15-1.10 arasında

değişiklik göstermektedir. İncelenen örneklerin hesaplanan S_1/TOK değerleri 0.08-0.36, S_2/S_3 değerleri ise 0.29-1.82 arasında değişmektedir.



Şekil 107. Ünlüpınar ÖSK'ya ait a) KU-1 ve b) KU-19 nolu örneklerin (Tek nikol) ince kesit fotoğrafları

Tablo 50. Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

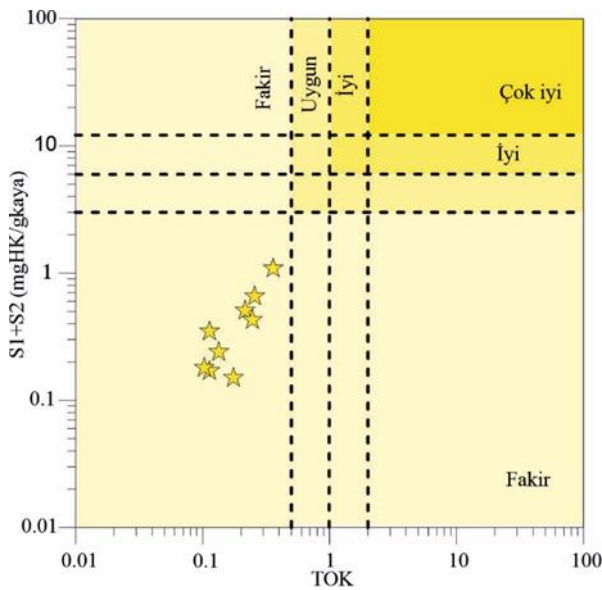
Ünlüpınar Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	Ro %
KU-1	0.11	0.01	0.16	0.56	432	145	509	0.17	0.07	0.09	0.29	0.07	0.04	10.30	0.62
KU-7	0.35	0.04	1.06	0.90	433	303	257	1.10	0.03	0.11	1.18	0.21	0.14	10.22	0.63
KU-8	0.11	0.04	0.31	0.17	432	282	155	0.35	0.11	0.36	1.82	0.07	0.04	10.48	0.62
KU-9	0.25	0.02	0.64	0.49	436	256	196	0.66	0.04	0.08	1.31	0.17	0.08	10.49	0.69
KU-14	0.21	0.02	0.49	0.39	434	233	186	0.51	0.04	0.10	1.26	0.15	0.06	10.43	0.65
KU-19	0.24	0.02	0.41	0.55	435	171	229	0.43	0.05	0.08	0.75	0.18	0.06	9.78	0.67
KU-20	0.17	0.01	0.14	0.57	429	82	335	0.15	0.08	0.06	0.25	0.13	0.04	8.39	0.56
KU-25	0.13	0.02	0.22	0.69	435	169	531	0.24	0.07	0.15	0.32	0.08	0.05	10.43	0.67
KU-34	0.10	0.02	0.16	0.46	416	160	460	0.18	0.10	0.20	0.35	0.06	0.04	9.73	0.33
Ortalama	0.19	0.02	0.40	0.53	431.33	200.11	317.56	0.42	0.07	0.14	0.84	0.12	0.06	10.03	0.60

3.8.2.2. Organik Madde Miktarı

Ünlüpnar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin TOK değerleri oldukça düşük olup, Jarvie (1991)'nin yapmış olduğu kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre bütün örneklerin kaynak kaya potansiyeli bakımından yetersiz, Beaumont ve Foster (1999)'e göre ise 4 örneğin (KU-7, KU-9, KU-14, KU-19) uygun seviyede TOK değeri içeriğine sahip olduğu, diğer bütün örneklerin zayıf kaynak kaya potansiyeline işaret ettiğini göstermektedir (Tablo 51). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramı kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça yaygın kullanılmaktadır (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda incelenen örneklerin tamamı fakir kaynak kaya alanında yer almaktadır (Şekil 108). Bu veriler ışığında Ünlüpnar ÖSK'ya ait kireçtaşlarının TOK içeriği bakımından kaynak kaya potansiyelinin bulunmadığı söylenebilmektedir.

Tablo 51. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
KU-1	0.11	Yetersiz	Zayıf
KU-7	0.35	Yetersiz	Uygun
KU-8	0.11	Yetersiz	Zayıf
KU-9	0.25	Yetersiz	Uygun
KU-14	0.21	Yetersiz	Uygun
KU-19	0.24	Yetersiz	Uygun
KU-20	0.17	Yetersiz	Zayıf
KU-25	0.13	Yetersiz	Zayıf
KU-34	0.10	Yetersiz	Zayıf



Şekil 108. Ünlüpnar ÖSK'ya ait örneklerin TOK- S_1+S_2 diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)

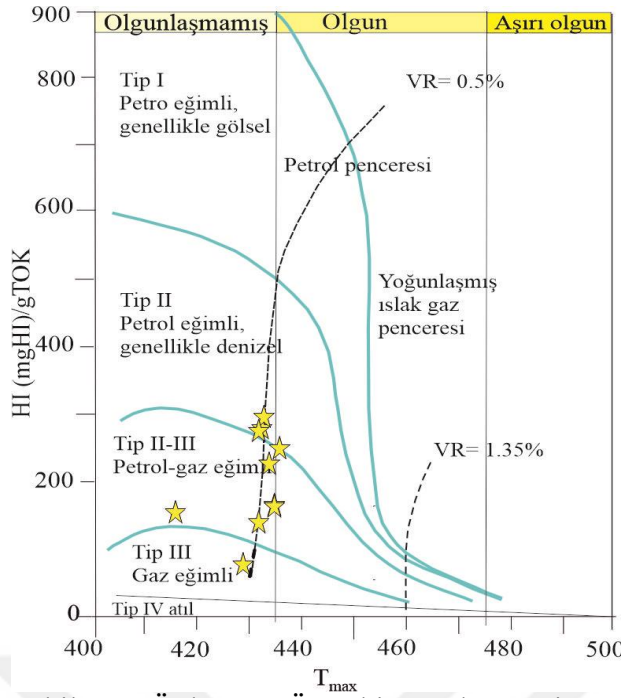
3.8.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı

Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için HI, OI değerleri, S_2/S_3 oranı ve HI- T_{max} diyagramı kullanılmıştır. ÖSK'ya ait HI, OI ve S_2/S_3 oranı değerleri sırasıyla 82-303 mg Hk/g TOK (ortalama 200.11 mg Hk/g TOK), 155-531 mg CO₂/g TOK (ortalama 317.56 mg CO₂/g TOK) ve 0.25-1.82 (ortalama 0.84) aralığında değişim göstermektedir. Jones (1984) tarafından önerilen HI içeriklerine göre sınıflandırıldığında 4 örneğin Tip II/Tip III kerojen içeriğine gaz/petrol türetme potansiyeline ve 5 örneğin Tip III kerojen içeriğine gaz/petrol türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Peters (1986)'e göre 4 örneğin gaz-petrol, 5 örneğin ise gaz türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir (Tablo 52).

Tablo 52. Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI Değeri	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Organik Madde Tipi (Peters, 1986)
KU-1	145	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
KU-7	303	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KU-8	282	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KU-9	256	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KU-14	233	Tip II/III (Karışık Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
KU-19	171	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
KU-20	82	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
KU-25	169	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz
KU-34	160	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip/ Genellikle karasal)	Gaz

Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) dikkate alındığında, Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşı örnekleri Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre gaz türetme potansiyeline sahip Tip III kerojen, Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre ise 4 örnek Tip III kerojen, diğer örnekler Tip IV kerojen içeriğine sahip organik maddeyi işaret etmektedir (Tablo 5). Ayrıca HI- T_{max} diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde 3 örneğin Tip II kerojen (Petrol eğilimli), 5 örneğin Tip II-III kerojen (petrol-gaz eğilimli), 1 örneğin ise Tip III kerojen (gaz eğilimli) alanda yer aldığı görülmektedir (Şekil 109).



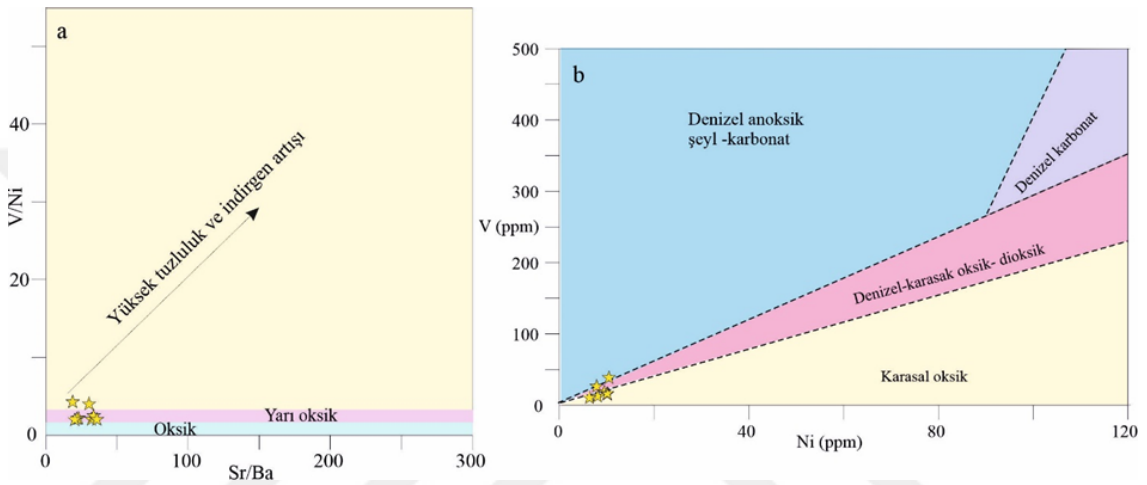
Şekil 109. Ünlüpınar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021)

Kaynak kayacın ve içerdiği organik maddenin çökelediği ortam ve şartları yorumlamak için ileri organik jeokimyasal (GC, GC-MS) ve inorganik jeokimyasal verilere ihtiyaç vardır. Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden özüt elde edilmediği için ileri organik jeokimyasal analizlere gidilmemiştir. Dolayısıyla, söz konusu kesitin paleo-çökeltme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları kullanılmıştır (Tablo 53).

Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin TS değeri % 0.21–0.55 (ortalama % 0.33) arasında değişmektedir, dolayısıyla örneklerden 2 adedinin TS değerleri %0.5'den büyük, diğer örneklerin ise %0.5'den küçüktür, bu bağlamda çökeltme ortamının hem denizel hem de karasal etki altında olduğu söylenebilmektedir. Örneklerin Sr/Ba oranı 18.82–35.78 arasında değişmekte olup ortalama 26.94 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba'nın bu yüksek oranı ortamın yüksek tuzluluğuna işaret etmektedir, ancak incelenen örneklerin kireçtaşı olduğunu, yüksek oranda Sr içeriğinin Ca'dan gelmiş olabileceği de unutulmamalıdır. İncelenen örneklerin V/Ni oranları 1.55–3.84 arasında değişmekte olup ortalama 2.19 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler, Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşlarının tuzlu ve yarı indirgen-indirgen bir ortamda çökelediğini işaret etmektedir (Şekil 110a). Ayrıca Ni-V diyagramında örneklerin bir kısmı karasal oksik, bir kısmı denizel-karasal oksik-dioksik, bir kısmı ise denizel anoksik şeyl-karbonat geçişinde yer almaktadırlar (Şekil 110b). Tüm bu veriler ışığında incelenen kireçtaşlarının karasal–denizel geçiş, anoksik-suboksik ortamda çökelediği söylenebilir.

Tablo 53. Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)

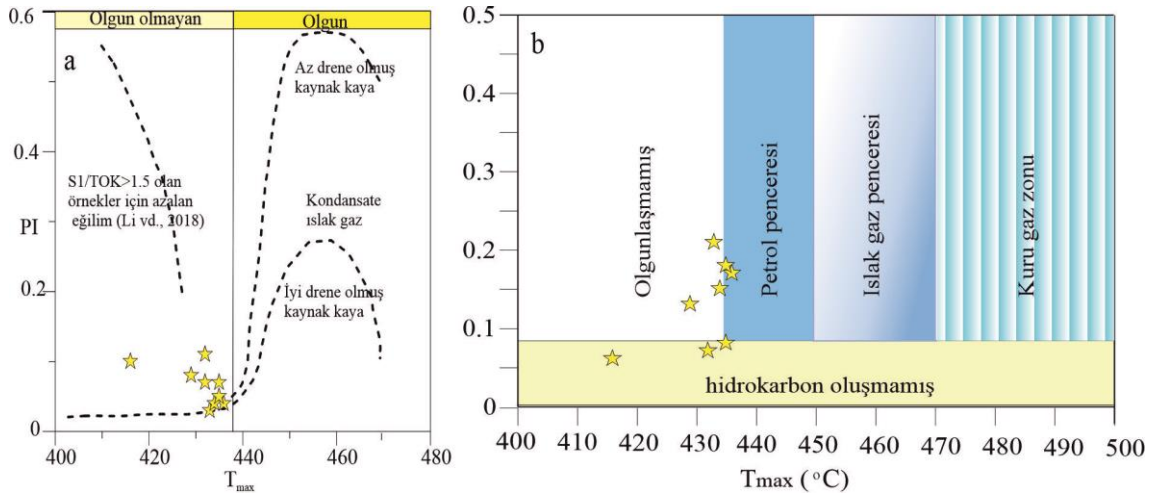
Ünlüpınar Örnek no	TS %	V	Ni	Sr	Ba	V/Ni	Sr/Ba
							ppm
KU-1	0.22	12	7.50	320.00	10	1.60	32.00
KU-7	0.55	38	9.90	357.50	19	3.84	18.82
KU-9	0.51	26	7.30	363.20	12	3.56	30.27
KU-14	0.24	18	8.90	369.00	11	2.02	33.55
KU-19	0.41	15	9.50	322.00	9	1.58	35.78
KU-20	0.23	10	5.80	345.00	15	1.72	23.00
KU-25	0.21	16	9.50	371.00	17	1.68	21.82
KU-34	0.25	15	9.70	365.00	18	1.55	20.28
Ortalama	0.33	18.75	8.51	351.59	13.88	2.19	26.94



Şekil 110. Ünlüpınar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)

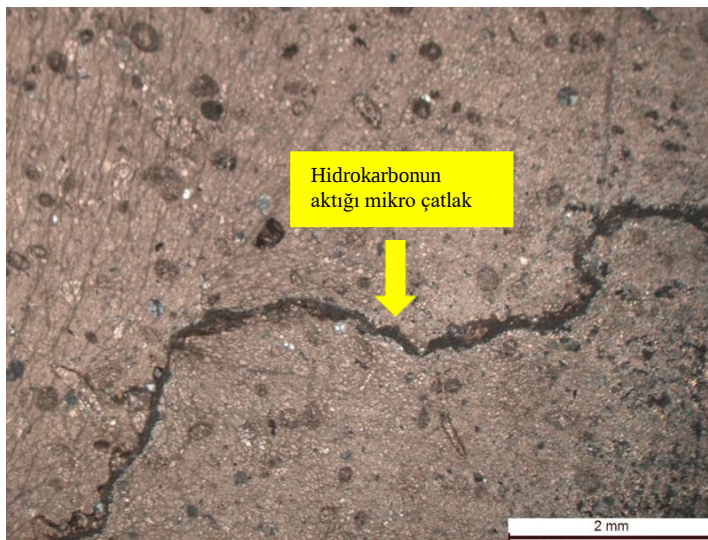
3.8.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen T_{max} ve T_{max} 'a dayalı vitrinit yansıması (R_o) (Jarvie vd., 2001) değerleri kullanılmıştır. Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin T_{max} değeri 416-436 °C ve hesaplanan R_o değerleri ise 0.33–0.67 dir (Tablo 50). Mukhopadhyay vd. (1995) sınıflamasına göre 2 örnek ısısal olarak olgunlaşmamış, diğer örnekler olgunlaşmış, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamalarına göre ise, 6 örneğin olgunlaşmamış seviyede ve diğer 3 örneğin kısmen erken olgunlukta olduğu söylenebilmektedir. Lafargue vd. (1998)'nin geliştirmiş olduğu T_{max} -PI (Şekil 111a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda örnekler genellikle olgunlaşmamış alanda dağılım göstermektedir. Dolayısıyla incelenen kireçtaşı örnekleri genel olarak ısısal anlamda olgunlaşmamıştır.



Şekil 111. Ünlüpınar ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları

Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.15-1.10 (ortalama 0.42) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984)'e göre hidrokarbon türetme potansiyeli taşımamaktadır. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin S_1 ve S_2 değerlerinin de düşük olduğu (KU-7 hariç) ve hidrokarbon türetecek potansiyele sahip olmadığı görülmektedir. Ancak Şekil 111b diyagramında 1 adet örnek petrol penceresi bölgesinde 4 adet örnek ise sınırında yer almaktadır. Ayrıca kayacın ince kesitinin mikroskop altında incelenmesi neticesinde bazı örneklerin mikro çatlaklarında hidrokarbon emaresine rastlanmıştır (Şekil 112). Elde edilen tüm verilerden yola çıkarak Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşlarının bazı seviyelerinde hidrokarbon üretilip, kırık ve çatlaklardan uzaklaşmış olabileceği düşünülmektedir.



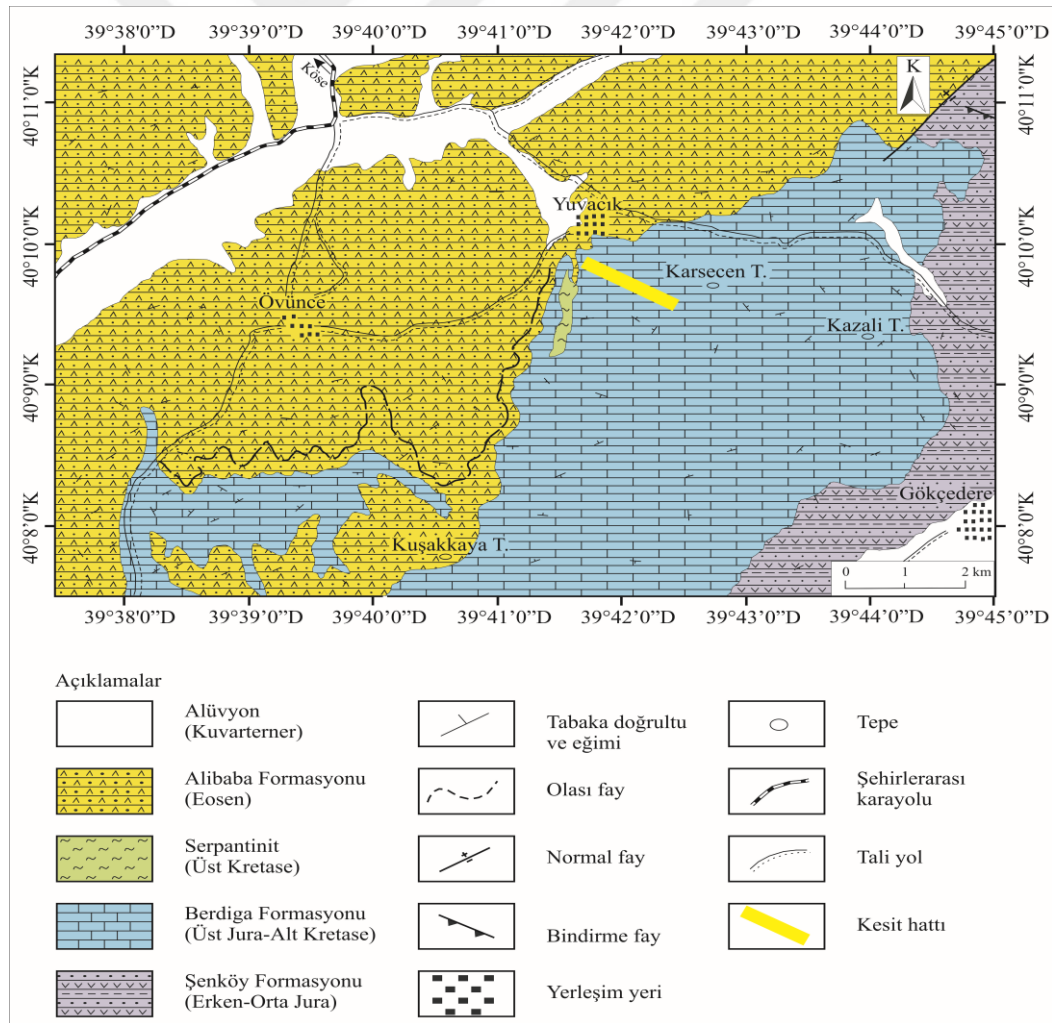
Şekil 112. Ünlüpınar ÖSK kireçtaşlarına ait KU-9 nolu örneğin ince kesit fotoğrafı (Saydam Eker ve Arı, 2023)

3.9. Yuvacık Ölçülü Stratigrafik Kesiti (ÖSK)

3.9.1. Litolojik, Sedimantolojik ve Paleontolojik Özellikler

Kesit Gümüşhane Köse İlçesi Yuvacık Köyü civarından ölçülmüştür (pafta Trabzon H43-d2, başlangıç noktası: 40°9'48''K, 39°41'39''D bitiş noktası: 40°9'44''K, 39°41'47''D). Çalışma alanında Erken Kretase yaşı karbonat kayaçları Erken–Orta Jura yaşı volkano-tortul karakterli kayaçlar üzerine parakonfirmiti olarak gelmekte ve Eosen yaşı, yer yer volkano-tortul, tortul karakterli kayaçlarla uyumsuz olarak örtülmektedir (Şekil 113).

Birim tabanda orta-kalın tabakalı koyu gri-gri renkli oolitlik kireçtaşlarıyla başlamaktadır ve bu seviye yaklaşık 90 m'ye kadar devam etmektedir. Bunun üzerine ince-orta tabakalı koyu gri-gri renkli kiltaş, mikritik kireçtaşı ardalanmasıyla devam ederek istif son bulmaktadır. İstifin yörede ölçülen toplam kalınlığı 272 m dir (Şekil 114, 115).



Şekil 113. Yuvacık yöresine ait 1/25.000 ölçekli jeolojik harita (Keskin, 1986'dan sadeleştirilerek)

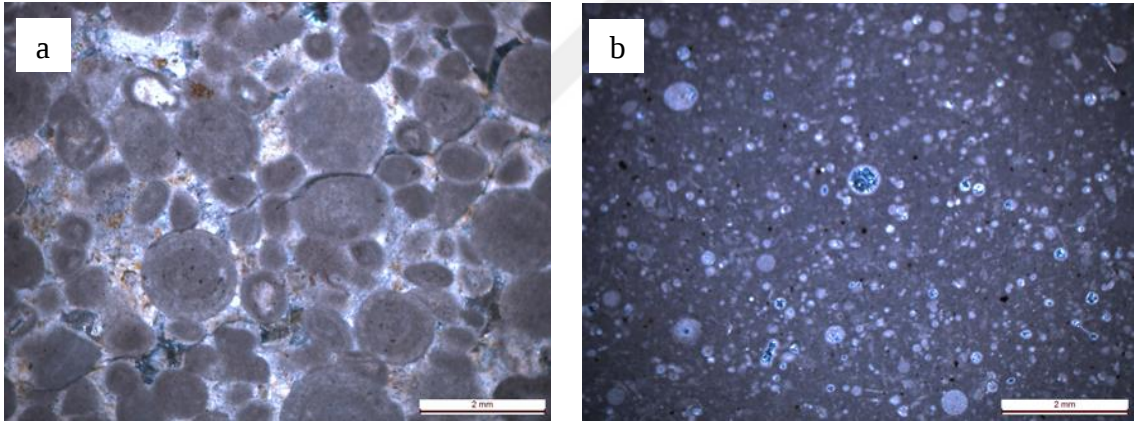
Yaş	Formasyon	Kalınlık (m)	Litoloji	Örnek No	Açıklamalar
Eosen					Kalın tabakalı yer yer marn merccekleri içeren iri taneli kumtaşı, çakıltaşı ardalanması
Erken-orta Jura	Geç Jura-Erken Kretase Berdiga	272		• Y-18	Koyu gri-gri renkli ince-orta tabakalı kilitaşı, mikritik kireçtaşı ardalanması
		255		• Y-13	
		240		• Y-12	
		225			
		210		• Y-11	
		195		• Y-10	
		180		• Y-9	
		165		• Y-8	
		150		• Y-7	
		135		• Y-4	
		120		• Y-3	
		105		• Y-2	
		90		• Y-1	
		75			
		60			
Erken-orta Jura	Şenköy	45			Koyu gri-gri renkli orta-kalın tabakalı oolitik kireçtaşı
		30			
		15			
		0			Kalın tabakalı koyu gri kumtaşı, silttaşı, tuf ve tufit ardalanması

Şekil 114. Yuvacık yöresinden ölçülen stratigrafik kesit



Şekil 115. Yuvacık yöresinden çekilen killi, mikritik kireçtaşı tabakalarının arazi görünümü

Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşlarından alınan örneklerin ince kesitleri yapılmış ve mikroskop altında incelenmiştir. Tabandan alınan örneklerin bol miktarda ooid içerdiği (Şekil 116a), tavana doğru alınan örneklerin ise radilaria içerdiği tespit edilmiştir (Şekil 116b).



Şekil 116. Yuvacık ÖSK'ya ait a) YU-1 ve b) YU-12 nolu örneklerle ait ince kesit fotoğrafları (Çift nikol)

3.9.2. Organik Jeokimyasal İncelemeler

3.9.2.1. Piroliz (Rock-Eval)/TOK Analizleri

Yuvacık yöresinde yüzeylenme veren Erken Kretase yaşlı mikritik kireçtaşlarından seçilen 5 adet örneğin TOK ve piroliz analizleri yapılmış ve Tablo 54'de verilmiştir.

Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin toplam organik karbon (TOK) değerleri %0.05 ile %0.66 arasında değişmekte olup, ortalama değer %0.20 olarak hesaplanmıştır.

Yuvacık yöresine ait örneklerin S_1 , S_2 , potansiyel indeks (PI), Hidrojen indeksi (HI) ve maksimum sıcaklık (T_{max}) değerleri sırasıyla, 0.01-0.05, 0.15-0.25, 0.07-0.16 mg Hk/g kaya, 38-300 (S_2/TOK)*100 mg Hk/g TOK ve 424-442 °C arasında değişiklik göstermektedir. Potansiyel verim (PY), S_1 ve S_2 değerlerinin toplanmasıyla elde edilen bir parametredir ve incelenen örneklerin PY değerleri 0.15-0.30 arasında değişiklik göstermektedir. İncelenen örneklerin hesaplanan S_1/TOK değerleri 0.08-0.29, S_2/S_3 değerleri ise 0.24-0.63 arasında değişmektedir.



Tablo 54. Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin Rock-Eval/TOK analiz sonuçları ve hesaplanmış parametreler

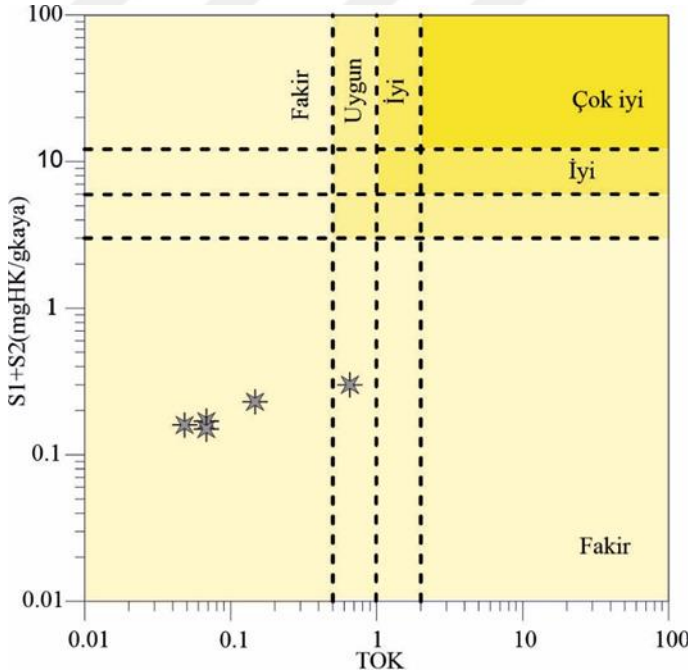
Yuvacık Örnek No	TOK % Ağırlık	S ₁ mg Hk/g kaya	S ₂ mg Hk/g kaya	S ₃ mg CO ₂ /g kaya	T _{max} °C	HI (S ₂ /TOK)* 100 mg Hk/g TOK	OI (S ₃ /TOK)* 100 mg CO ₂ /g TOK	PY (S ₁ +S ₂) mg Hk/g Kaya	PI (S ₁ /S ₁ +S ₂)	BI (S ₁ /TOK)	HTI (S ₂ /S ₃)	RC (%)	PC (%)	MINC (%)	Ro %
YU-7	0.05	0.01	0.15	0.24	437	300	480	0.16	0.07	0.20	0.63	0.03	0.02	9.28	0.71
YU-8	0.07	0.02	0.15	0.38	440	214	543	0.17	0.09	0.29	0.39	0.04	0.03	9.32	0.76
YU-10	0.15	0.02	0.21	0.59	442	140	393	0.23	0.09	0.13	0.36	0.11	0.04	9.47	0.80
YU-12	0.07	0.01	0.14	0.51	441	200	729	0.15	0.08	0.14	0.27	0.04	0.03	9.62	0.78
YU-13	0.66	0.05	0.25	1.05	424	38	159	0.30	0.16	0.08	0.24	0.59	0.07	0.91	0.47
Ortalama	0.20	0.02	0.18	0.55	436.80	178.40	460.80	0.20	0.10	0.17	0.38	0.16	0.04	7.72	0.70

3.9.2.2. Organik Madde Miktarı

Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin TOK değerleri oldukça düşük olup, Jarvie (1991) ve Beaumont ve Foster (1999)'in yapmış oldukları kaynak kaya potansiyeli sınıflandırmasına göre 1 örnek (YU-13) yeterli (çok iyi) iken diğer örneklerin kaynak kaya potansiyeli bakımından yetersiz (fakir) olduğu belirlenmiştir (Tablo 55). Ayrıca potansiyel verim (S_1+S_2) ve TOK diyagramı kaynak kaya kalitesini değerlendirmek için oldukça yaygın kullanılmaktadır (Kostova vd., 2022). Söz konusu diyagramda incelenen örneklerden 1 adedi uygun, diğerleri fakir kaynak kaya alanında yer almaktadır (Şekil 117). Bu veriler ışığında Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşlarının (1 örnek hariç) TOK içeriği bakımından kaynak kaya potansiyeli bulunmadığı söylenebilmektedir.

Tablo 55. Toplam organik karbon (TOK) içeriğine göre kaynak kaya potansiyeli sınıflandırması

Örnek No	% TOK Değeri	Kaynak Kaya Potansiyeli (Jarvie, 1991)	Kaynak Kaya Potansiyeli (Beaumont ve Foster, 1999)
YU-7	0.05	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
YU-8	0.07	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
YU-10	0.15	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
YU-12	0.07	Yetersiz	Zayıf (Fakir)
YU-13	0.66	Yeterli	Çok İyi



Şekil 117. Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin TOK– S_1+S_2 diyagramındaki dağılımları (Kostova vd., 2022)

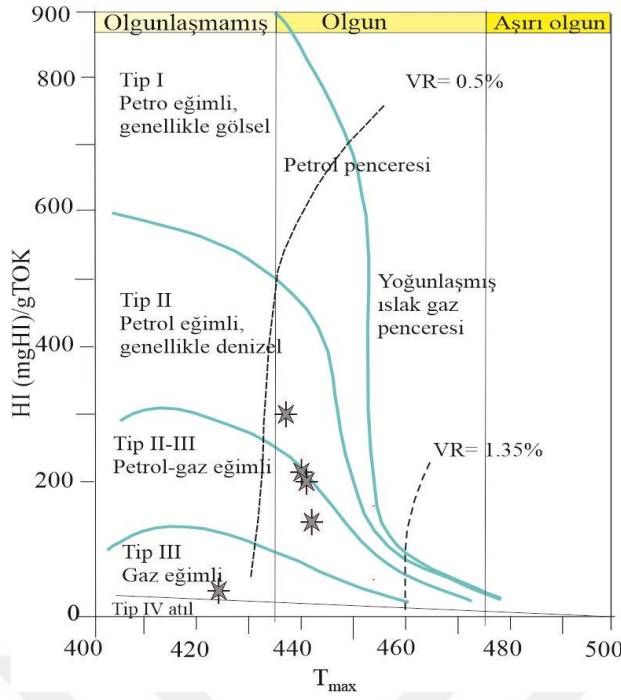
3.9.2.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı

Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin organik madde tipinin belirlenmesi için HI, OI değerleri, S_2/S_3 oranı ve HI- T_{max} diyagramı kullanılmıştır. ÖSK'ya ait HI, OI ve S_2/S_3 oranı değerleri sırasıyla 38-300 mg Hk/g TOK (ortalama 178.40 mg Hk/g TOK), 159-729 mg CO₂/g TOK (ortalama 460.80 mg CO₂/g TOK) ve 0.24-0.63 (ortalama 0.38) aralığında değişim göstermektedir. Jones (1984) tarafından önerilen HI içeriklerine göre sınıflandırıldığında 4 örneğin Tip III kerojen içeriğine gaz/petrol türetme potansiyeline ve 1 örneğin Tip IV kerojen içeriğine gaz türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Peters (1986)'e göre 4 örneğin gaz-petrol, 1 örneğin ise gaz türetme potansiyeline sahip olduğu görülmektedir (Tablo 56).

Tablo 56. Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin HI değerlerine göre sınıflandırılması

Örnek No	HI Değeri	Organik Madde Tipi (Jones, 1984)	Organik Madde Tipi (Peters, 1986)
YU-7	300	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
YU-8	214	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
YU-10	140	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
YU-12	200	Tip III (Gaz/Petrol eğilimine sahip)	Gaz-Petrol
YU-13	38	Tip IV (Gaz eğilimine sahip)	Gaz

Kaynak kayanın içermiş olduğu organik madde tipinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan diğer bir önemli parametre hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) dikkate alındığında, Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşı örnekleri Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre tüm örnekler gaz türetme potansiyeline sahip Tip III kerojen, Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre ise Tip IV kerojen içeriğine sahip organik maddeyi işaret etmektedir (Tablo 5). Ayrıca HI- T_{max} diyagramı kullanılarak kerojen tipi değerlendirildiğinde 1 örneğin Tip II kerojen (petrol eğilimli), 3 örneğin Tip II-III kerojen (petrol-gaz eğilimli), 1 örneğin ise Tip III kerojen (gaz eğilimli) alanda yer aldığı görülmektedir (Şekil 118).



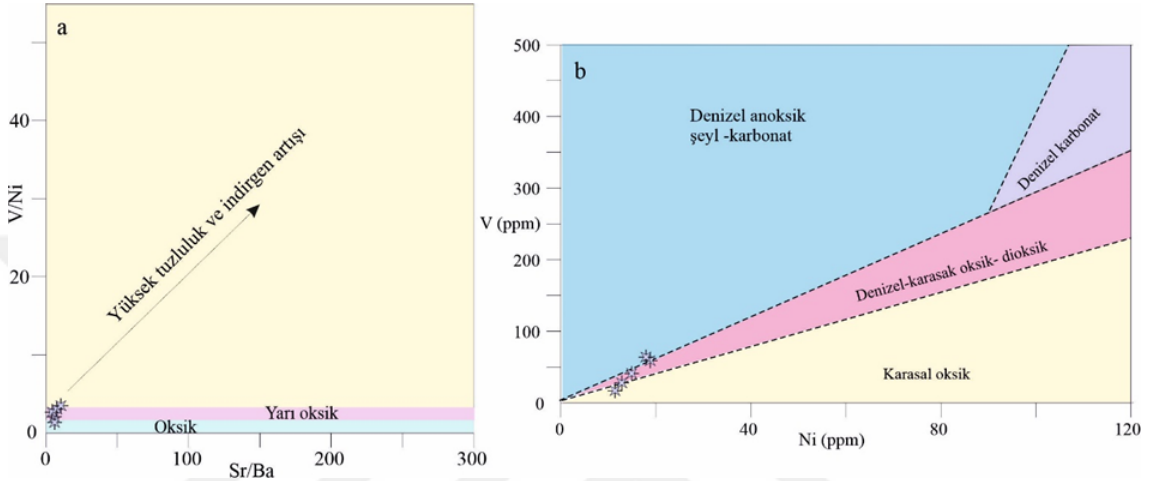
Şekil 118. Yuvacık ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin HI- T_{max} diyagramı (Lafargue vd., 1998; Qian, 2021)

Kaynak kayacın ve içerdiği organik maddenin çökeldiği ortam ve şartları yorumlamak için ileri organik jeokimyasal (GC, GC-MS) ve inorganik jeokimyasal verilere ihtiyaç vardır. Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinden özüt elde edilmediği için ileri organik jeokimyasal analizlere gidilmemiştir. Dolayısıyla, söz konusu kesitin paleo-çökeltme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları kullanılmıştır (Tablo 57).

Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin TS değeri %0.03–0.63 (ortalama %0.25) arasında değişmektedir, dolayısıyla örneklerden 2 adedinin toplam kükürt (TS) değerleri %0.5'den büyük, diğer örneklerin ise % 0.5'den küçüktür, bu bağlamda çökeltme ortamının hem denizel hem de karasal etki altında olduğu söylenebilmektedir. Örneklerin Sr/Ba oranı 0.55-6.69 arasında değişmekte olup ortalama 3.07 olarak hesaplanmıştır. Sr/Ba'nın oranı diğer kesitlere nazaran oldukça düşüktür. İncelenen örneklerin V/Ni oranları 1.47–3.62 arasında değişmekte olup ortalama 2.65 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu veriler, Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşlarının az tuzlu ve yükseltgen-indirgen arasında değişen bir ortamda çökeldiğini işaret etmektedir (Şekil 119a). Ayrıca Ni-V diyagramında örneklerin bir kısmı karasal oksik, bir kısmı denizel-karasal oksik-dioksik, bir kısmı ise denizel anoksik şeyl-karbonat geçişinde yer almaktadırlar (Şekil 119b). Tüm bu veriler ışığında incelenen kireçtaşlarının karasal–denizel geçiş, çoğunlukla denizel etki altında, anoksik-oksik ortamda çökeldiği söylenebilir.

Tablo 57. Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin toplam kükürt ve bazı iz element içerikleri (Saydam Eker ve Arı, 2023)

Yuvacık Örnek no	TS %	V	Ni	Sr	Ba	V/Ni	Sr/Ba
				ppm			
YU-7	0.04	27	12.30	289	135	2.20	2.14
YU-8	0.51	16	10.90	364	158	1.47	2.30
YU-10	0.04	40	14.40	251	458	2.78	0.55
YU-12	0.03	58	18.30	453	123	3.17	3.68
YU-13	0.63	63	17.40	689	103	3.62	6.69
Ortalama	0.25	40.80	14.66	409.20	195.40	2.65	3.07



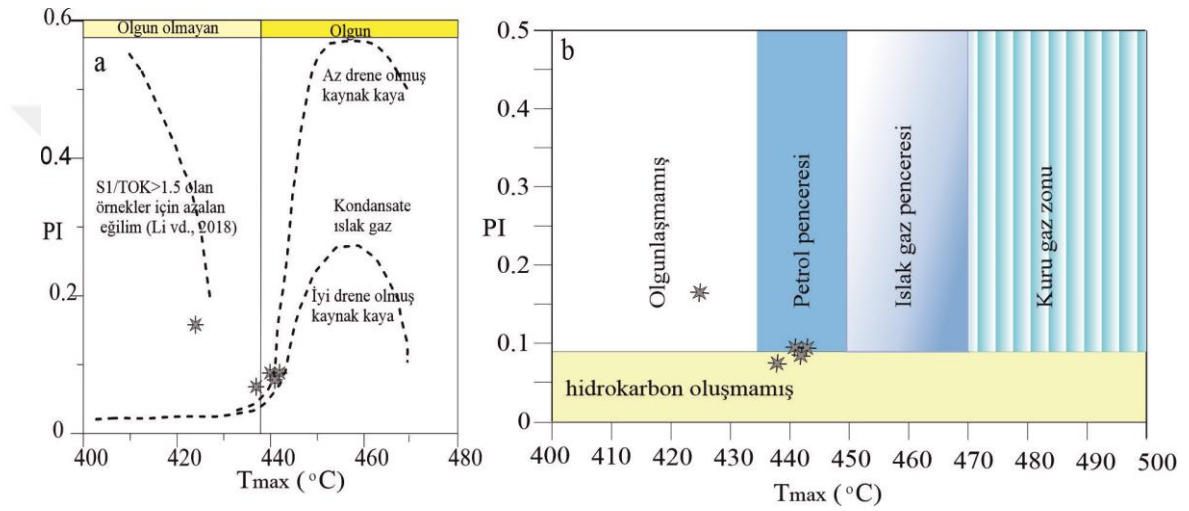
Şekil 119. Yuvacık ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)

3.9.2.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

Organik maddenin ısısal olgunluğunu belirlemek için piroliz analizinden elde edilen T_{max} ve T_{max} 'a dayalı vitrinit yansıması (R_o) (Jarvie vd., 2001) değerleri kullanılmıştır. Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin T_{max} değeri 424-442 °C ve hesaplanan R_o değerleri ise 0.47–0.80 dir (Tablo 54). Mukhopadyay vd. (1995), Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre 1 örnek ısısal olarak olgunlaşmamış, diğer örnekler olgunlaşmıştır. Lafargue vd. (1998)'nin geliştirmiş olduğu T_{max} -PI (Şekil 120a) diyagramı da bunu destekler niteliktedir, söz konusu diyagramda 1 örnek hariç, diğer örneklerin tamamı olgunlaşmış alanda dağılım göstermektedir. Dolayısıyla incelenen kireçtaşı örnekleri genel olarak ısısal anlamda olgunlaşmıştır.

Yuvacık ÖSK'ya ait kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.15-0.30 (ortalama 0.20) arasında değişmektedir. Tissot ve Welte (1984), <2 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların hidrokarbon türetme ve kaynak kaya potansiyeli taşımadığını, 2-6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların orta derece kaynak kaya potansiyeli, >6 mg Hk/g kaya PY değerine sahip kayaçların ise iyi derecede kaynak kaya

potansiyeline sahip olduğunu belirtmişlerdir. Tissot ve Welte (1984)'e göre Yuvacık ÖSK'ya ait kayaç örnekleri hidrokarbon türetme potansiyeli taşımamaktadır. Ayrıca, Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmaları göz önünde bulundurulduğunda, örneklerin S_1 ve S_2 değerlerinin de düşük olduğu ve hidrokarbon türetecek potansiyele sahip olmadığı görülmektedir. Ancak Şekil 120a'da 3 örnek iyi drene olmuş kaynak kaya ve kondansate ıslak gaz sınırında, Şekil 120b'de bunu destekler niteliktedir ve 3 adet örnek petrol penceresi sınırında yer almaktadır. Bu bağlamda incelen örneklerin bir kısmının bir miktar hidrokarbon ürettiği ve bunun kırık, çatlaklar aracılığı ile kayadan uzaklaştığı düşünülmektedir.



Şekil 120. Yuvacık ÖSK kireçtaşlarına ait örneklerin a) Lafargue vd. (1998), b) Chen vd. (2016) T_{max}-PI diyagramlarındaki dağılımları

4. İRDELEME VE TARTIŞMA

4.1. Erken Kretase Yaşlı Karbonat Kayaçların Litolojik, Sedimentolojik ve Paleontolojik Özellikleri

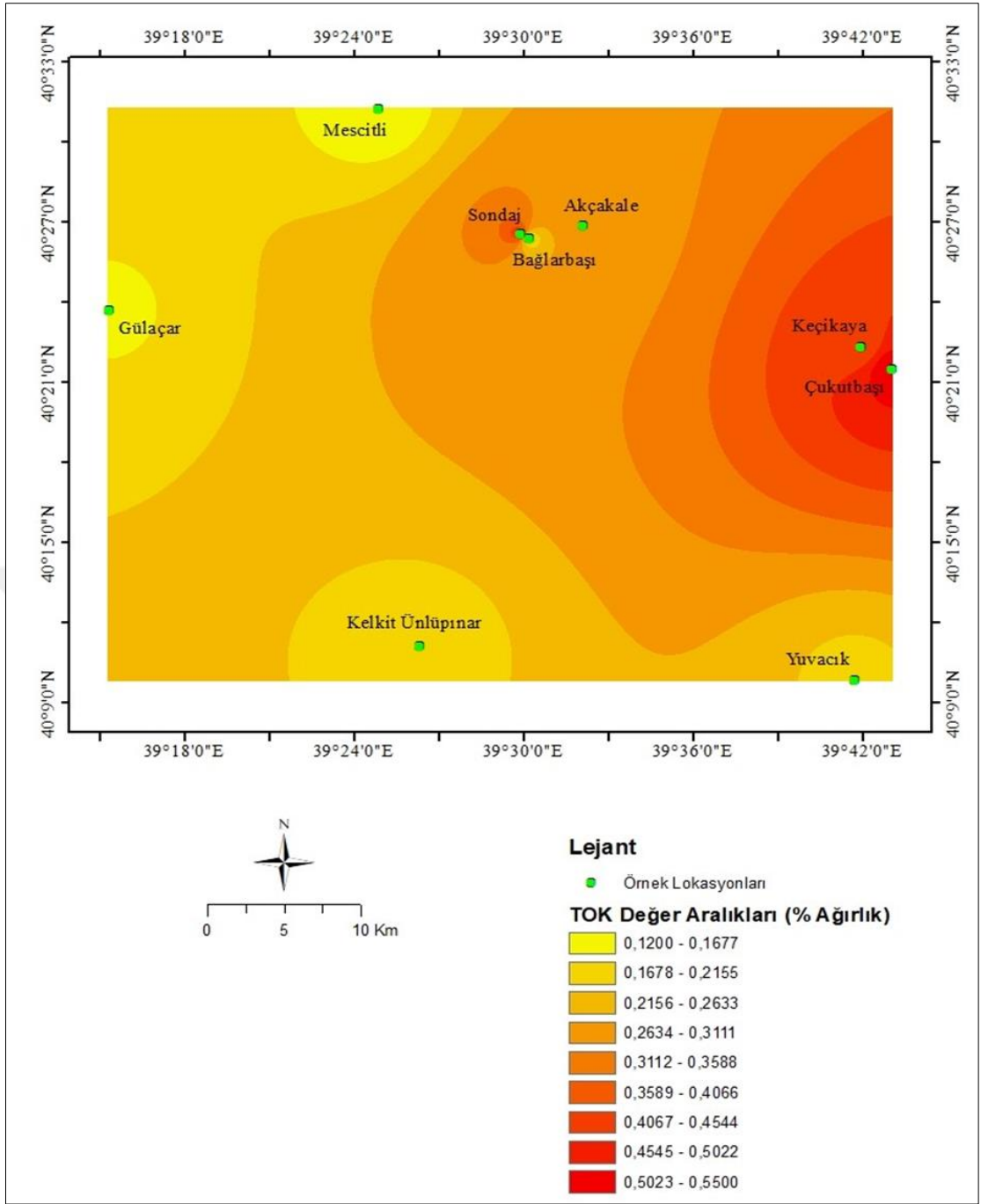
Erken Kretase yaşlı karbonat kayaçları Gümüşhane bölgesinde farklı fasiyeslerde olup, yaklaşık 7 ayrı litolojik özellik göstermektedir. Birim, Bağlarbaşı, Akçakale, Mescitli, Gülaçar, Keçikaya ve Ünlüpınar yörelerinde tabanda orta-kalın tabakalı, genelde gri, bej renkli dolomitlerle başlarken, Çukutbaşı ve Yuvacık yörelerinde orta-kalın tabakalı, bej, gri, yer yer koyu gri renkli oolitik kireçtaşları ile başlamaktadır. Bunun üzerine genellikle orta-kalın tabakalı bej, gri renkli sparitik kireçtaşları, gri, koyu gri renkli ince-orta tabakalı mikritik ve killi kireçtaşı gözlenmektedir. Çukutbaşı yöresinde bu ardalanmaya çörtlü kireçtaşları da eşlik etmektedir. Bağlarbaşı, Ünlüpınar yörelerinde sparitik ve mikritik kireçtaşı tabakalarında mercekler şeklinde bitümlü kireçtaşları gözlenirken, Akçakale, Mescitli, Gülaçar, Keçikaya, Çukutbaşı yörelerinde kalınlığı yaklaşık 5 ila 55 m arasında değişen koyu gri, siyah ince orta tabakalı bitümlü kireçtaşı seviyelerine rastlanmıştır. Karbonat kayaçların kalınlığı inceleme alanında 90 ile 600 m aralığında değişmektedir. 90 m kalınlık Bağlarbaşı, 600 m kalınlık ise Çukutbaşı yöresinde ölçülmüştür. Eskibağlar yöresinde açılmış olan sondajlarda istifin kalınlığı 45.5–47 m arasında değişmektedir, bu yöre faylı olduğu için bu kalınlıklar dikkate alınmamıştır.

İstiften alınan kireçtaşı örneklerinin ince kesitlerinin mikroskop altında incelenmesi neticesinde bu fosiller görülmüştür; *Haplophragmoides globosus* (Lozo, 1944) *Cuneolina* sp. Ostracoda bu fosillerin yaş aralığı Barremiyen–Apsiyen (Erken Kretase), *Charentia cuvillieri* (Neumann, 1965), *Sabaudia minuta* (Hofker, 1965), *Quinqueloculina multicostata* (Neagu, 1984), *Dobrogeolina ovidi* (Neagu, 1984), *Decussoloculina barbui* (Neagu, 1984), *Montsalevia salevensis* (Charollais vd., 1966), *Neotrocholina molesta* (Gorbatchik, 1959), *Neotrocholina* sp. bu fosillerin yaşı Valanjiniyen (Erken Kretase), Dasycladalean algae; *Triploporella* sp., *Cuneolina* sp., *Haplophragmoides* sp., *Quinqueloculina egmontensis* (LLOYD, 1962), *vigerinammina uvigeriniformis* (Seibold ve Seibold), *Tintinnopsella carpathica* (Murgeanu ve Filipescu, 1933), *Trochamminoides* sp., *Textularia* sp., Verneulinid foraminifera, Miliolidae, Alg, bu fosiller Berriyasiyen (Erken Kretase) zamanını temsil etmektedir, *Calpionellopsis oblonga* (CADISCH), *Remaniella cadischiana* (Colom, 1948), *Calpionellopsis Zone (Oblonga Subzone)*, *Remaniella cf. Cadischiana*, *Tintinnopsella carpathica* (Murgeanu ve Filipescu, 1933),

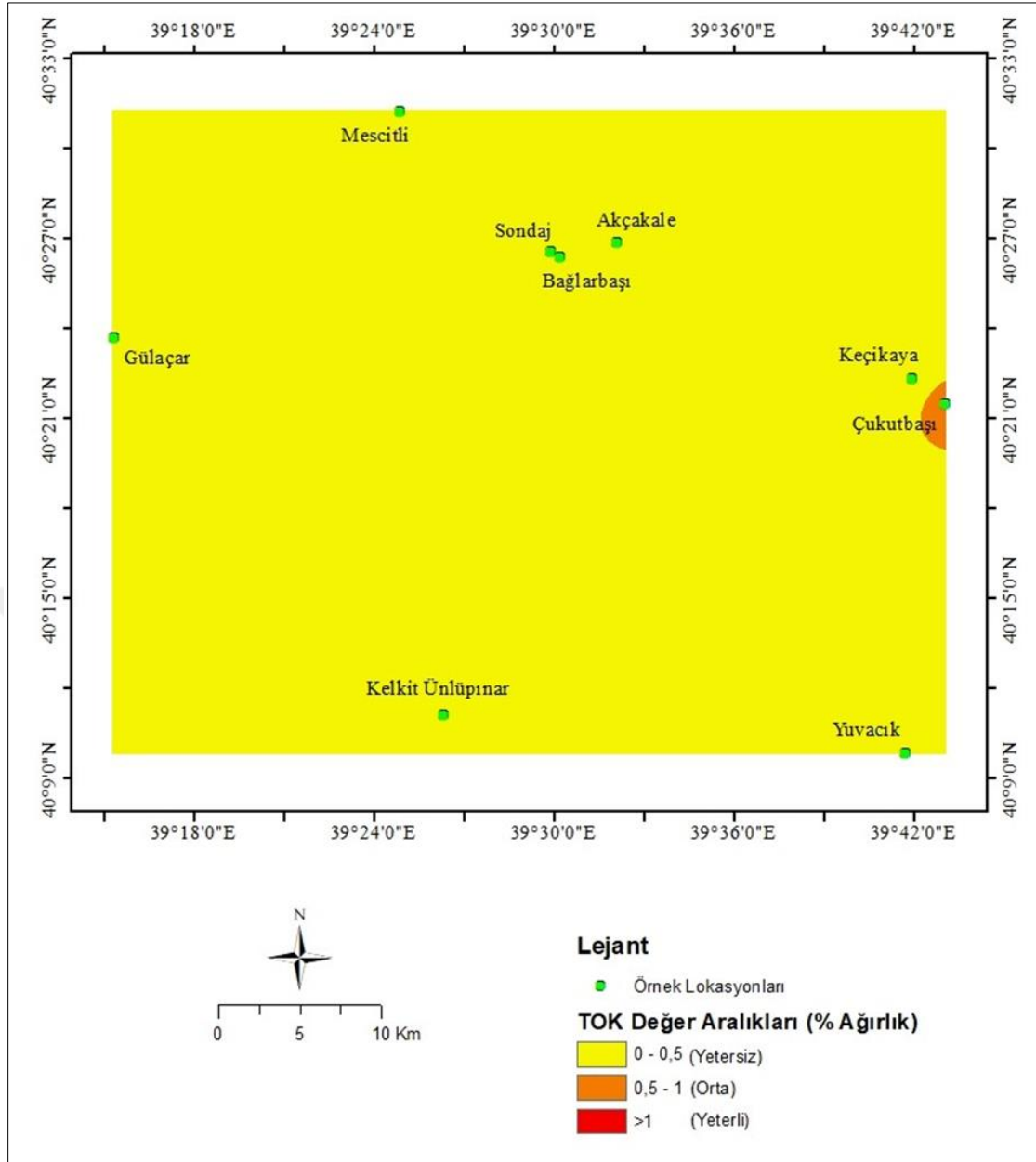
Calpionellopsis Zone (base of *Oblonga* Subzone), *Tintinnopsella* cf. *longa* (Colom, 1939), *Calpionellopsis* Zone (*Oblonga* Subzone), *Tintinnopsella* sp. bu fosiller Geç Berriyasiyen (Erken Kretase) zamanını temsil etmektedir, *Clypeina sulcata* (ALTH); calcareous algae Alg, *Terebella? lapilloides* (Münster, 1833), agglutinating annelid *Carpathiella? sp.* Alg, bu fosiller Erken Berriyasiyen (Erken Kretase) zamanını temsil etmektedir. Doğu Karadeniz Bölgesi'nde daha önce yapılmış bazı mikropaleontolojik çalışmalarda (Baykal, 1952; Burşuk, 1975; Taslı, 1990), söz konusu kireçtaşlarının yaşı Geç Jura-Erken Kretase olarak belirlenmiştir. Gümüşhane yöresini kapsayan bu çalışmada ise Berdiga Formasyonu'na ait kireçtaşlarının yaşı Erken Kretase (Berriyasiyen–Apsiyen aralığı) olarak tespit edilmiştir ve Bucur vd. (2000)'nin Kırcaova (Gümüşhane) yöresinde yaptığı çalışma ile örtüşmektedir, söz konusu çalışmada kireçtaşlarının yaşı Berriyasiyen-Barremiyen aralığında bulunmuştur.

4.2. Organik Madde Miktarı

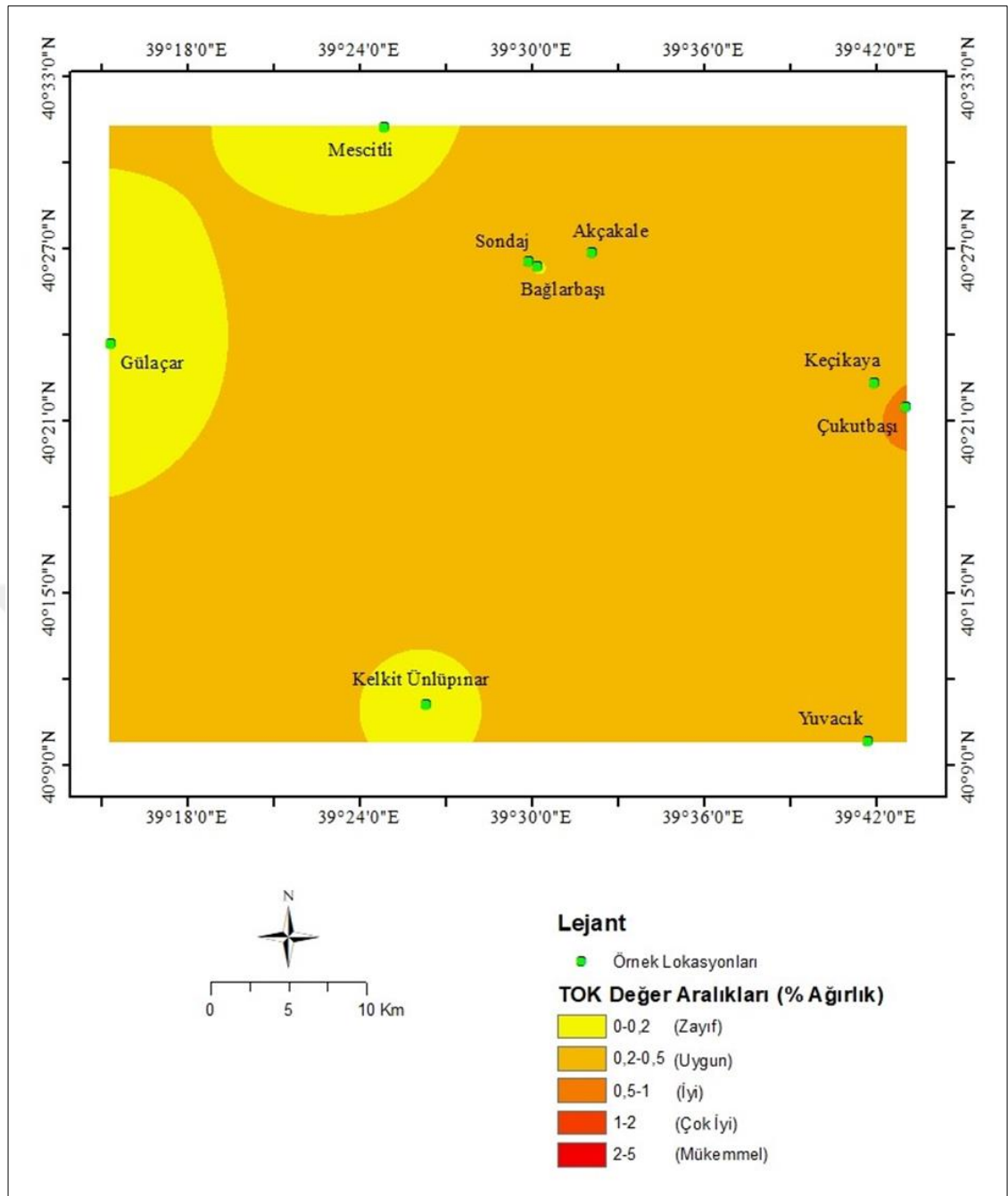
İncelenen kireçtaşlarının TOK değerleri %0.05–2.91 arasında değişmekte olup, en düşük değer Bağlarbaşı, Mescitli ve Yuvacık ÖSK'ya ait birer örnekte ölçülürken en yüksek değer ise Çukutbaşı ÖSK'ya ait örnekte ölçülmüştür. En düşük ortalama TOK değeri Mescitli ÖSK'da hesaplanmış olup, bunu sırasıyla Bağlarbaşı, Gülaçar, Ünlüpınar=Yuvarlık, Akçakale, Keçikaya, Sondaj örnekleri takip etmektedir ve en yüksek ortalama TOK değeri ise Çukutbaşı ÖSK'da hesaplanmıştır (Şekil 121). İncelenen kireçtaşı örneklerinin ortalama TOK değerlerinin Inverse Distance Weighting (IDW) (Ters Mesafe Ağırlıklandırma) yöntemi kullanılarak Jarvie (1991) ve Beaumont ve Foster (1999) sınıflandırmalarına göre tahmini mekânsal dağılımlarını gösteren diyagram çizilmiştir. Jarvie (1991) sınıflamasına göre Çukutbaşı ÖSK'ya ait örnekler orta, diğerleri yetersiz (Şekil 122), Beaumont ve Foster (1999) sınıflamasına göre ise Mescitli, Gülaçar, Ünlüpınar zayıf, Akçakale, Sondaj, Bağlarbaşı, Yuvarlık, Keçikaya ÖSK'ya ait örnekler uygun ve Çukutbaşı ÖSK'ya ait örnekler iyi olarak tespit edilmiştir (Şekil 123).



Şekil 121. Ortalama TOK değerlerinin mekânsal dağılımları



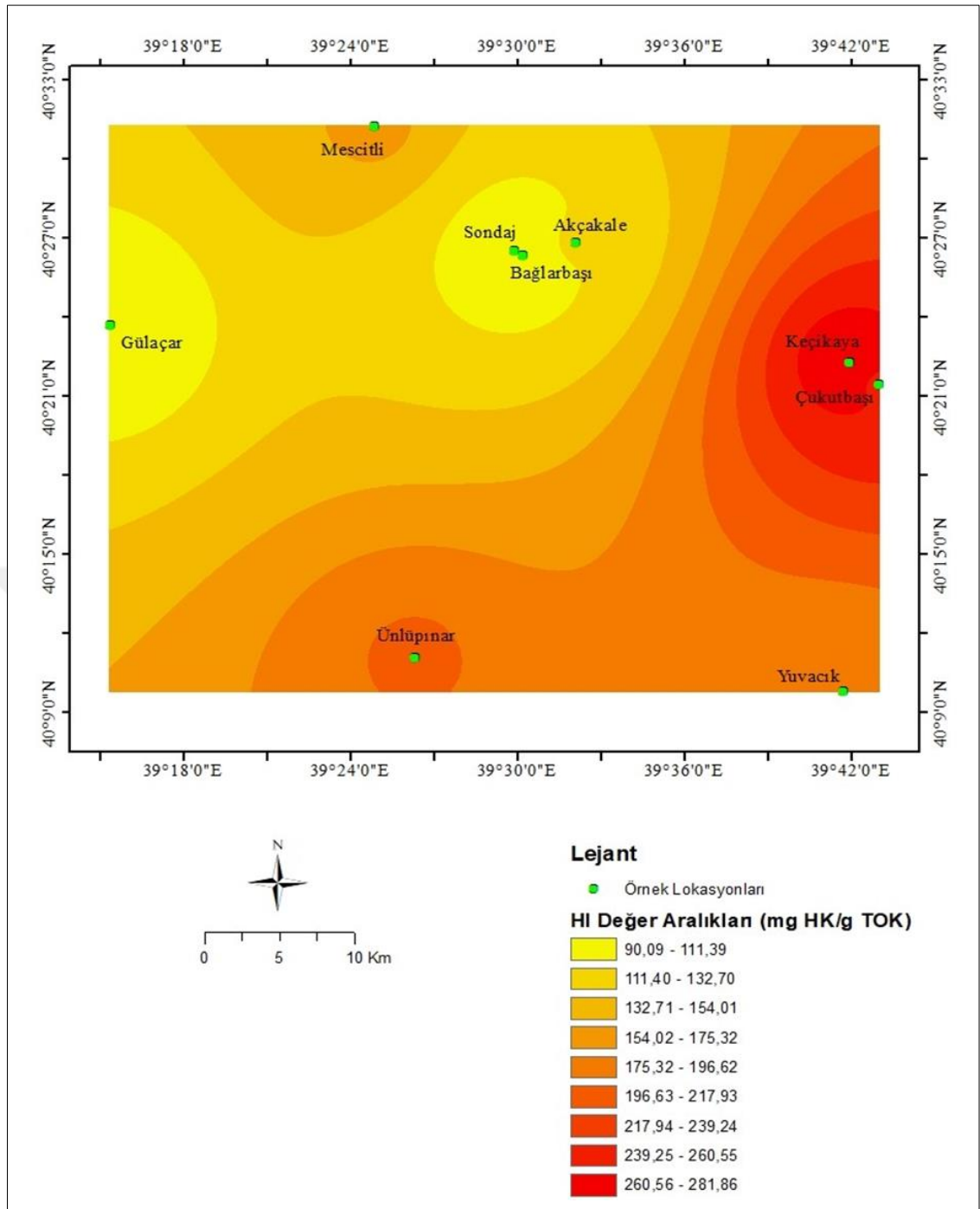
Şekil 122. Ortalama TOK değerlerinin Jarvie (1991) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları



Şekil 123. Ortalama TOK değerlerinin Beaumont ve Foster (1999) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları

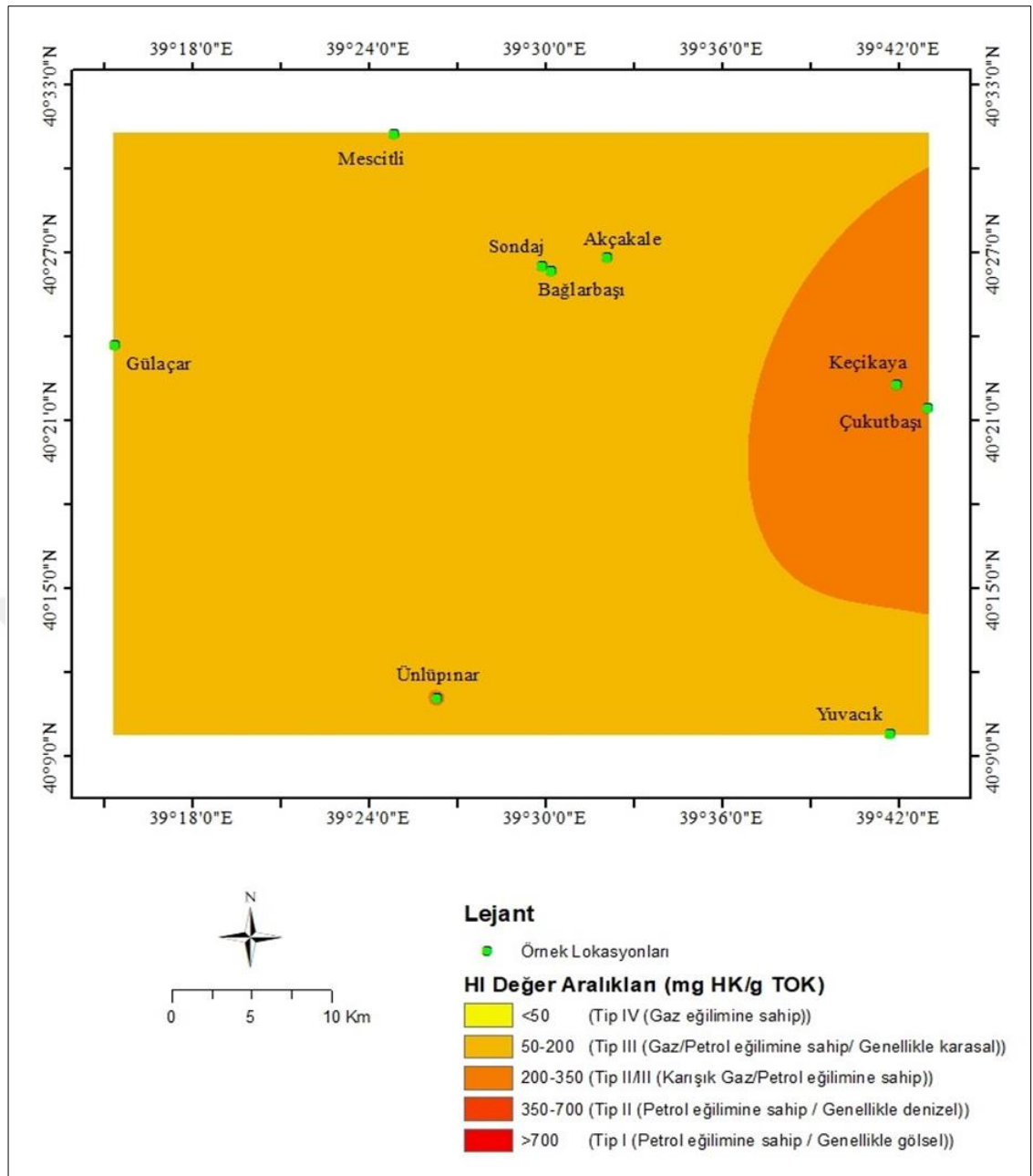
4.3. Organik Madde Tipi ve Çökelme Ortamı

Organik maddenin tipini belirlemek için HI değerleri ve S_2/S_3 oranları göz önünde bulundurulmuştur. İncelenen kireçtaşı örneklerinin HI değerleri 33-636 mg Hk/g TOK arasında değişmektedir. En düşük değer Bağlarbaşı, en yüksek değer ise Keçikaya ÖSK’da ölçülmüştür. En düşük ortalama HI değeri Gulaçar ÖSK’da hesaplanmış olup, bunu sırasıyla Bağlarbaşı, Sondaj kuyuları, Akçakale, Mescitli, Yuvacık, Ünlüınar, Keçikaya ÖSK’lar takip etmektedir ve en yüksek ortalama HI değeri Çukutbaşı ÖSK’ya aittir (Şekil 124).



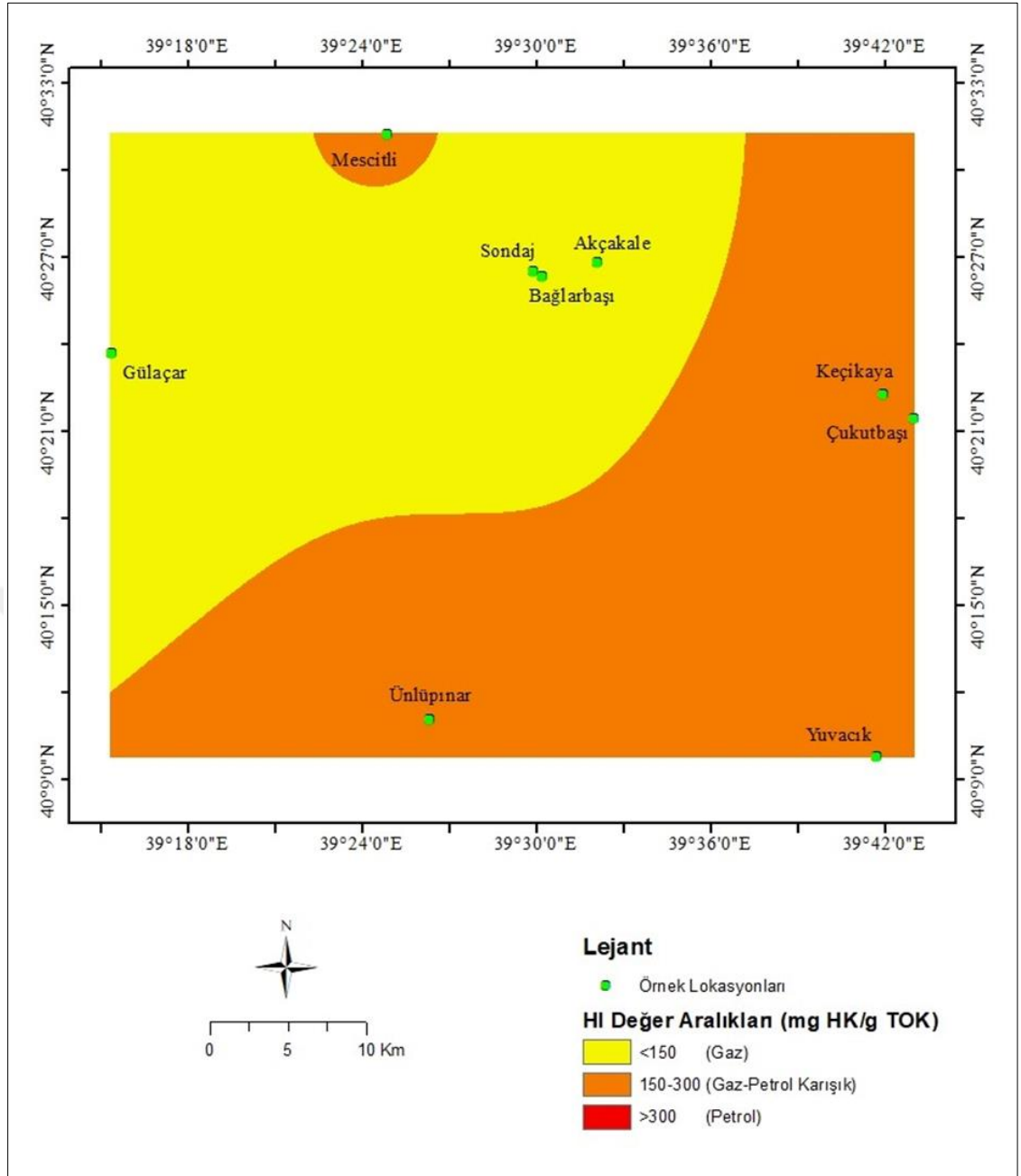
Şekil 124. İncelenen kireçtaşı örneklerinin ortalama HI değerlerinin mekânsal dağılımları

İncelenen kireçtaşı örneklerinin ortalama HI değerlerinin, IDW yöntemi kullanılarak Jones (1984) ve Peters (1986) sınıflandırmalarına göre tahmini mekânsal dağılımlarını gösteren diyagramlar çizilmiştir. Jones (1984) sınıflamasına göre Keçikaya ve Çukutbaşı ÖSK'lara ait örnekler Tip II/III kerojen içeriğine, karışık gaz/petrol türetecek organik madde, diğer ÖSK'ya ait örnekler ise Tip III kerojen içeriğine, gaz/petrol türetecek organik maddeye sahiptir (Şekil 125).



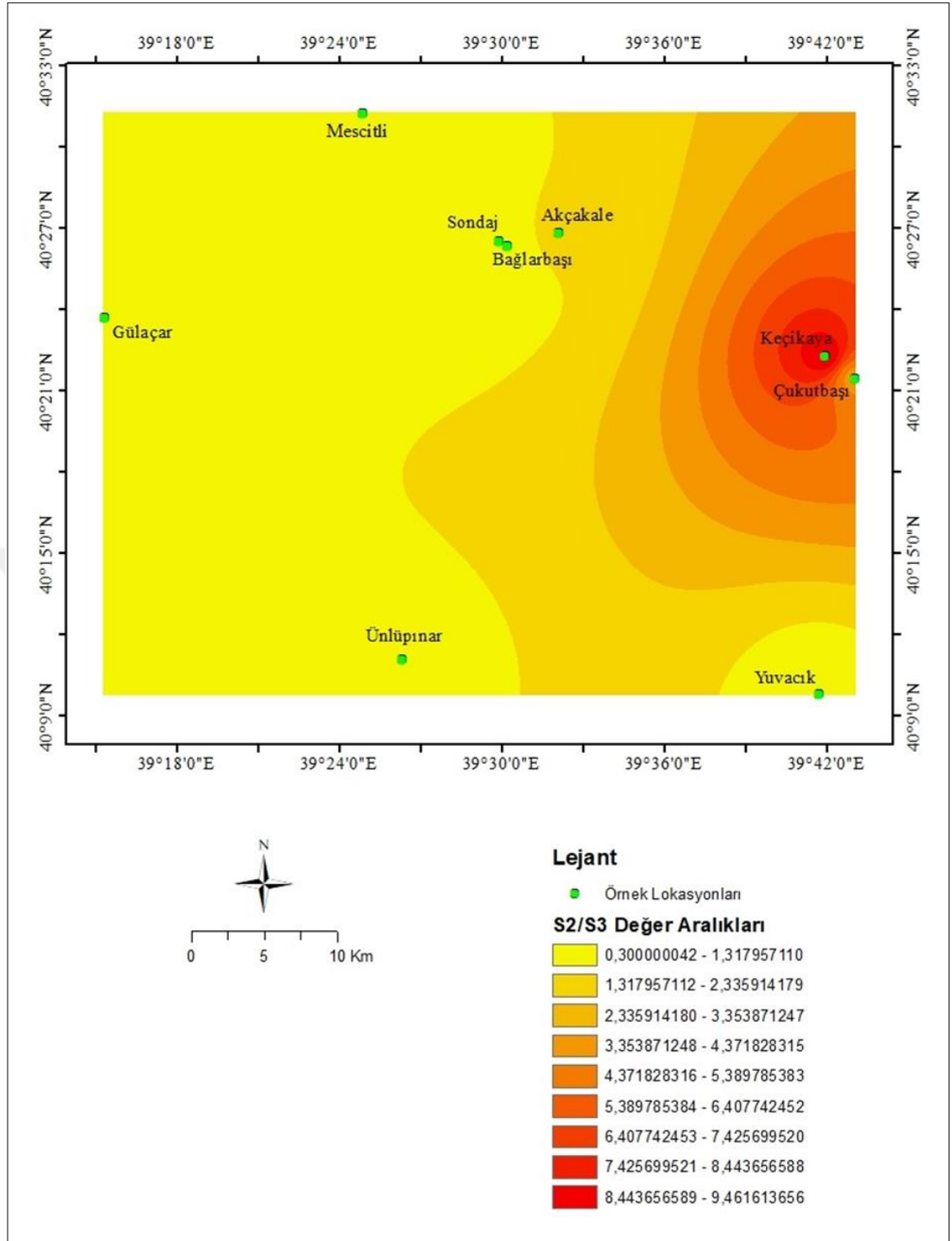
Şekil 125. Ortalama HI değerlerinin Jones (1984) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları

Peters (1986) sınıflamasına göre, Bağlarbaşı, Akçakale, Gülaçar ÖSK, Sondaj kuyuları gaz türetecek organik maddeye işaret ederken, Mescitli, Keçikaya, Çukutbaşı, Ünlüpınar ve Çukutbaşı ÖSK Gaz/petrol karışımı hidrokarbon türetecek organik madde içermektedir (Şekil 126).



Şekil 126. Ortalama HI değerlerinin Peters (1986) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları

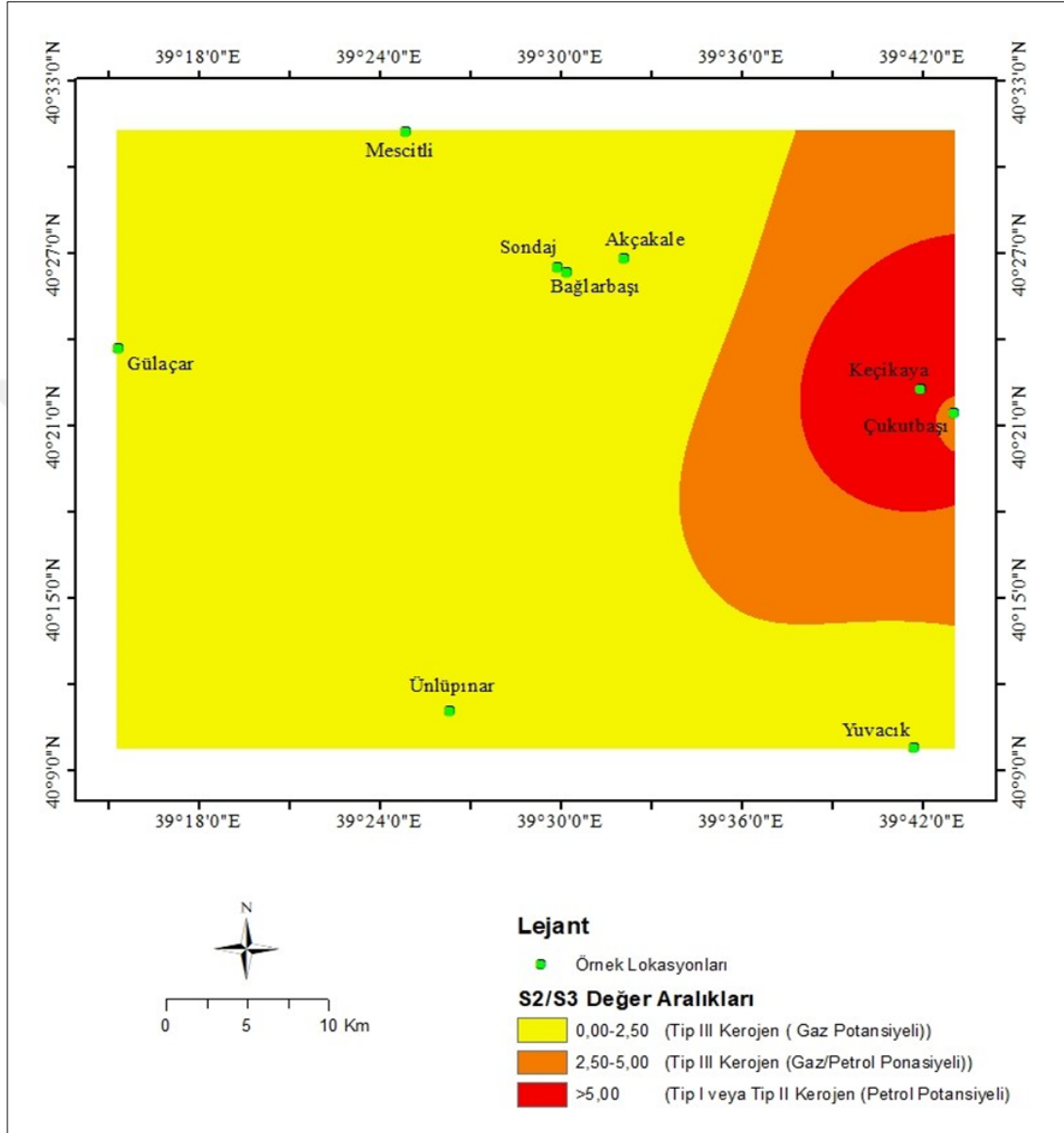
Örneklerin S_2/S_3 oranları 0.17 ile 45.88 arasında değişmekte olup, en düşük değer Bağlarbaşı, en yüksek değer ise Keçikaya ÖSK'ya ait örneklerde hesaplanmıştır. Hesaplanan en düşük ortalama S_2/S_3 oranı Bağlarbaşı ve Gülaçar ÖSK'ya ait olup bunu sırasıyla Yuvacık, Mescitli, Sondaj kuyuları, Ünlüpınar, Çukutbaşı ÖSK takip etmektedir, en yüksek oran ise Keçikaya ÖSK'da hesaplanmıştır (Şekil 127).



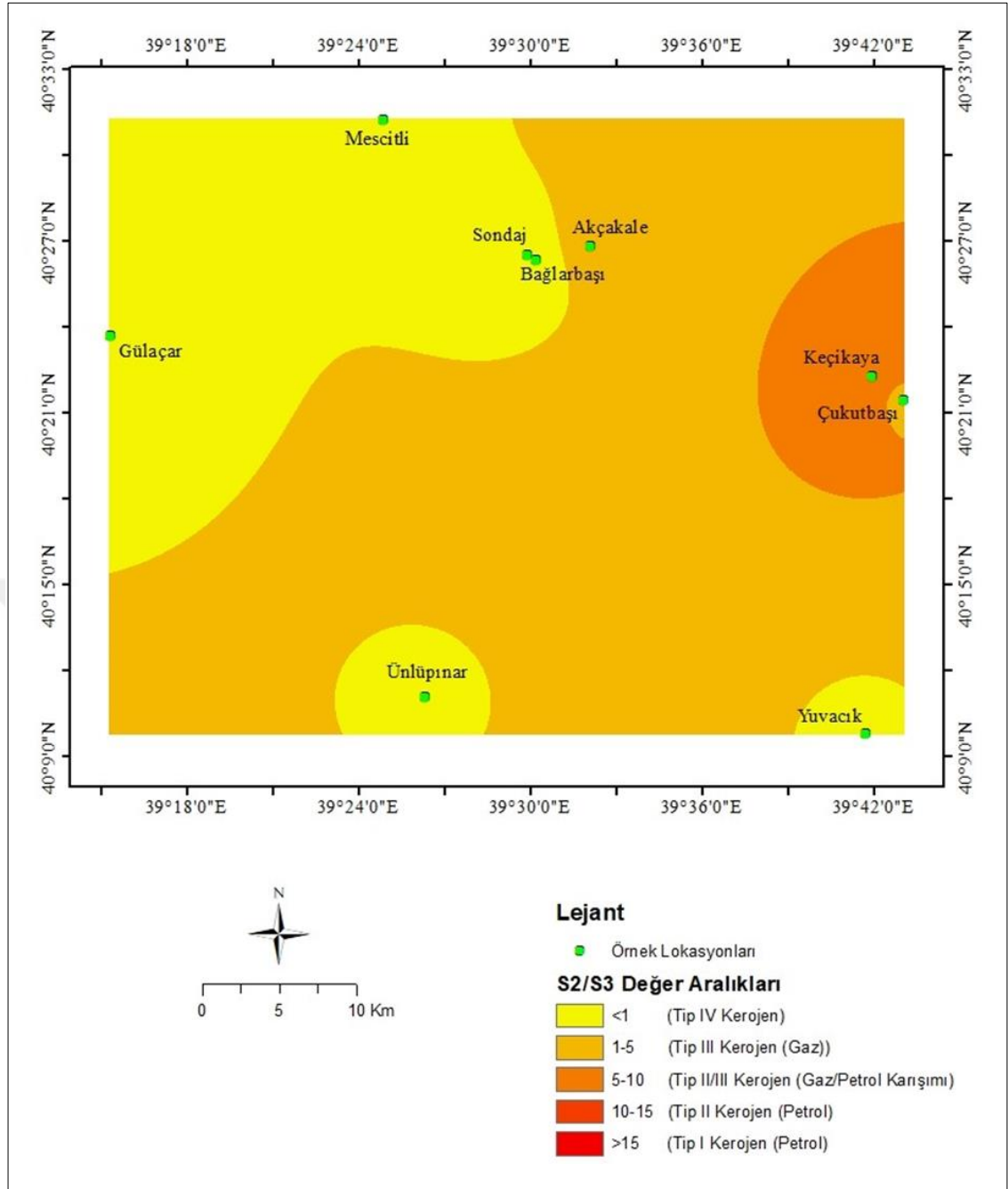
Şekil 127. İncelenen örneklerin ortalama S₂/S₃ oranlarının mekânsal dağılımları

İncelenen kireçtaşı örneklerinin ortalama S₂/S₃ değerlerinin IDW yöntemi kullanılarak Clementz vd. (1979) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmalarına göre mekânsal dağılımlarını gösteren diyagramlar çizilmiştir. Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre, Keçikaya Tip I veya Tip II kerojen içeriği petrol üretecek organik madde, Çukutbaşı Tip III kerojen gaz/petrol üretecek organik madde, diğerleri Tip III kerojen, gaz üretecek organik madde içeriğine sahiptir (Şekil 128). Peters ve Cassa (1994)

sınıflamasına göre ise Keçikaya Tip II/III kerojen gaz/petrol karışımı üretecek organik madde, Çukutbaşı ve Akçakale Tip III kerojen, gaz üretecek organik madde içeriğine sahipken, diğerleri Tip IV kerojen içeriğine sahiptir (Şekil 129).



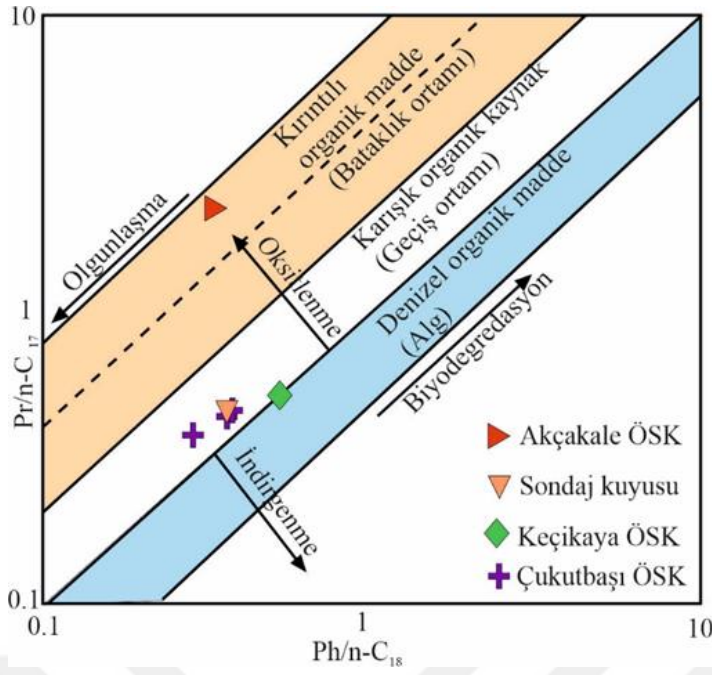
Şekil 128. Ortalama S₂/S₃ oranlarının Clementz vd. (1979) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları



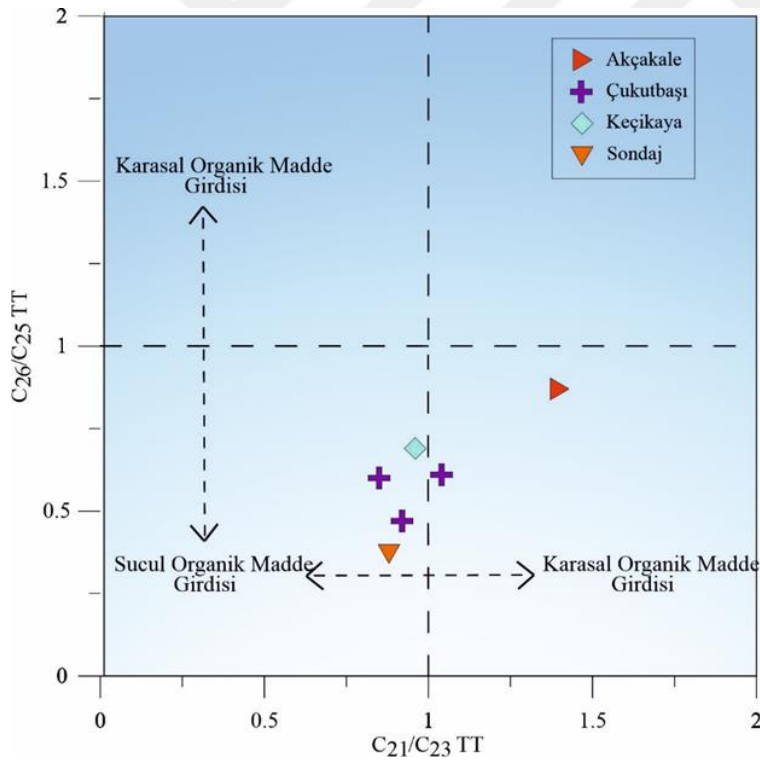
Şekil 129. Ortalama S₂/S₃ oranlarının Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları

Tez kapsamında, kaynak kayacın ve içerdiği organik maddenin çökeldiği ortam ve şartları yorumlamak için ileri organik jeokimyasal (GC, GC-MS) ve inorganik jeokimyasal veriler kullanılmıştır. Ancak, incelenen örneklerin birçoğundan özüt alınamadığı için, Sondaj kuyusu 5'ten 1 örnek, Akçakale ÖSK'dan 1 örnek, Keçikaya ÖSK'dan 1 örnek, Çukutbaşı ÖSK'dan 3 olmak üzere toplam 6 örneğin ileri jeokimyasal analizleri, Akçakale ÖSK hariç diğer ÖSK'lara ait 60 örneğin ise inorganik analizleri yapılmıştır ve bu analizlere dayanarak çökelme ortam ve şartları yorumlanmıştır. İncelenen gaz kromatogramları düşük–yüksek ağırlıklı n-alkanlara sahiptir ve n-alkan

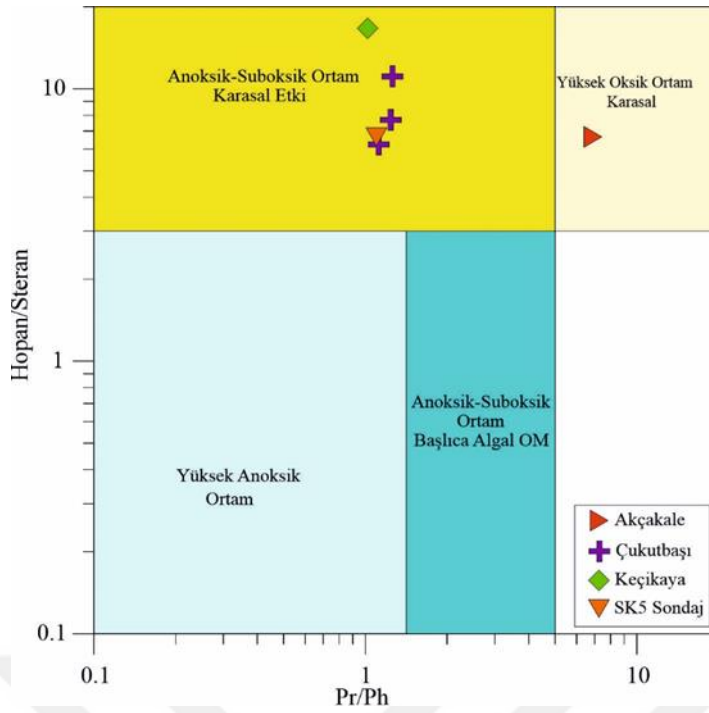
dağılımı $n\text{-C}_{14}\text{--C}_{35}$ arasında değişmektedir. Bu dağılım alg/bakteri (Hunt, 1996) ve yüksek karasal bitki karışımını yansıtmaktadır (Eglinton ve Hamilton, 1967; Killops ve Killops, 2005; Qiao vd., 2021). Örneklerin $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{27}$ oranı 0.65–1.76 arasında değişmekte olup, en düşük değer Akçakale, en yüksek değer ise Keçikaya ÖSK’da hesaplanmıştır. Bu oran denizel organik maddenin ($n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{27}>1$), karasal organik maddeye ($n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{27}<1$) olan oranını yansıttığı için, söz konusu örneklerin çökeldiği ortamda hem karasal organik maddenin hem de denizel organik maddenin varlığına işaret etmektedir. Hesaplanan TAR değerleri de bunu destekler niteliktedir, TAR değerleri 0.48–1.39 arasında değişmekte olup, en düşük TAR değeri Keçikaya ÖSK, en yüksek TAR değeri ise Akçakale ÖSK’da hesaplanmıştır. Bu değerler çökelme ortamında hem denizel organik maddenin ($\text{TAR}<1$), hem de karasal organik maddenin ($\text{TAR}>1$) mevcut olduğunu yansıtmaktadır. $\text{Pr}/n\text{-C}_{17}$ ve $\text{Ph}/n\text{-C}_{18}$ diyagramı (Shanmugam, 1985) bunu destekler niteliktedir. Söz konusu diyagramda Akçakale ÖSK’ya ait örnek kırıntılı organik madde alanına, Çukutbaşı ÖSK ve Sondaj kuyusuna ait örnekler karışık organik kaynak (geçiş ortamı) alanına, Keçikaya ÖSK’ya ait örnek ise karışık organik kaynak ile denizel organik madde alanı arasına yerleşmiştir (Şekil 130). $\text{C}_{21}/\text{C}_{23}\text{TT}$ ve $\text{C}_{26}/\text{C}_{25}\text{TT}$ diyagramında (Gao vd., 2018) da durum benzerdir, söz konusu diyagramda iki adet Çukutbaşı ÖSK’ya ait örnek, Keçikaya ÖSK’ya ait örnek ve Sondaj kuyusuna ait örnek sucül organik madde girdisine işaret ederken, Çukutbaşı ÖSK’ya ait bir örnek ile Akçakale ÖSK’ya ait örnek karasal organik madde girdisini göstermektedir (Şekil 131). Ayrıca Pr/Ph ve $\text{Hopan}/\text{Steran}$ diyagramında (Zajuli ve Panggabean, 2013) Sondaj kuyusu, Keçikaya ve Çukutbaşı ÖSK’ya ait örnekler anoksik-suboksik ortam, karasal etki alanında yer alırken Akçakale ÖSK’ya ait örnek ise yüksek oksik ortam, karasal alana yerleşmiştir (Şekil 132).



Şekil 130. İncelenen örneklerin $Pr/n-C_{17}$ ve $Ph/n-C_{18}$ diyagramındaki dağılımları (Shanmugam, 1985)



Şekil 131. İncelenen örneklerin $C_{21}/C_{23}TT$ ve $C_{26}/C_{25}TT$ diyagramındaki dağılımları (Gao vd., 2018)



Şekil 132. İncelenen örneklerin Pr/Ph ve Hopan/Steran diyagramındaki dağılımları (Zajuli ve Panggabean, 2013)

Kireçtaşı örneklerinin hesaplanan C_{19}/C_{23} TT oranı 0.79–2.51 arasında değişmekte olup, en düşük değer Sondaj kuyusu örneğine, en yüksek değer ise Keçikaya ÖSK örneğine aittir. Karasal organik maddenin C_{19}/C_{23} TT oranı >1 iken, denizel organik maddenin C_{19}/C_{23} TT oranı <1 dir, dolayısıyla ortamda hem denizel hem de karasal organik madde mevcuttur. Analizi yapılan örneklerin $C_{24}Tet/(C_{24}Tet+C_{23}TT)$ oranı 0.73–0.91 arasında değişmektedir. En düşük değer Sondaj kuyusu örneğine en yüksek değer ise Keçikaya ÖSK örneğine ait olup, hesaplanan bu değerler >0.5 dir ve organik maddenin hem karasal hem de sucül alg ve bakterilerden türediğini teyit etmektedir. Kireçtaşı örneklerinin steran/hopan oranı çok düşük olup 0.06–0.16 arasında değişmektedir. En düşük değer Keçikaya ÖSK örneği, en yüksek değer ise Çukutbaşı ÖSK örneği için hesaplanmıştır ve bu değerler organik maddenin bakteri hakimiyetinde olduğuna işaret etmektedir. Tüm örneklerde $C_{29}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{27}\alpha\alpha\alpha 20R > C_{28}\alpha\alpha\alpha 20R$ sıralaması gözlenmektedir. Buna göre incelenen kireçtaşlarında baskın organik maddenin karasal olmasıyla birlikte, plankton ve bakteri de içermektedir.

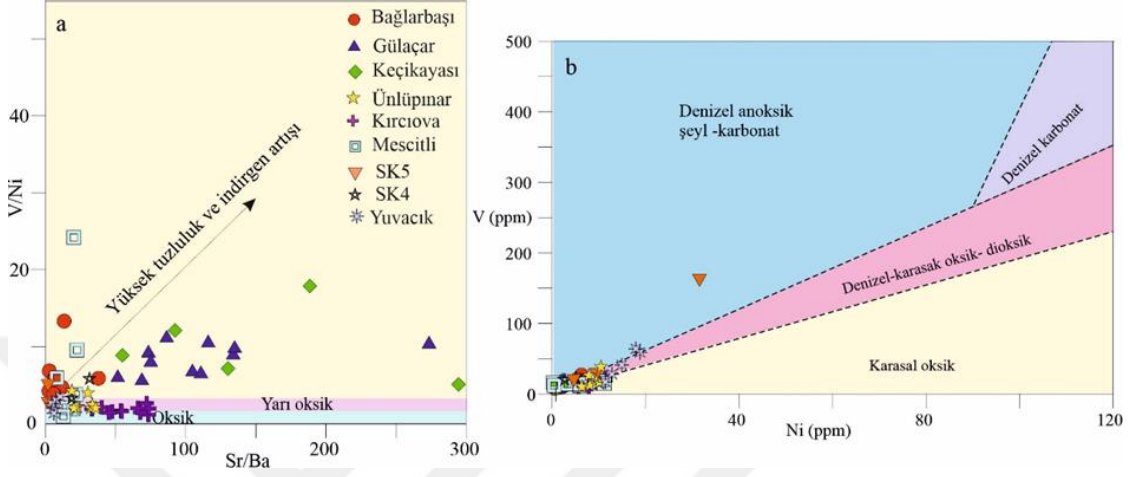
Örneklerin Log (1MP/9MP) oranı -0.12 ile 0.05 arasında değişmekte olup, en düşük değer Çukutbaşı ÖSK’da, en yüksek değer ise Akçakale ÖSK’da ölçülmüştür. Bu değerlere göre Akçakale ÖSK’da daha fazla karasal kökenli organik madde mevcut olmakla birlikte incelenen kireçtaşlarında, genel olarak hem karasal hem de denizel organik maddenin karışımının olduğunu söylemek mümkündür. Örneklerin C_{29}/C_{27} sterol

oranları 1.66 ile 3.11 arasında değişmekte olup en yüksek değer Keçikaya ÖSK, en düşük değer ise Çukutbaşı ÖSK örneğinde hesaplanmıştır. C_{29}/C_{27} sterol <1 değeri çökelme ortamında fitoplankton/algal girdinin daha hâkim olduğunu göstermekle birlikte, C_{29} sterollerin (kimyasal yapısına dayanarak) sucul bitkilerden türemiş olabileceği de göz önünde bulundurularak, çökelme ortamında hem karasal, hem denizel organik maddenin mevcut olduğu çıkarımı yapılmaktadır.

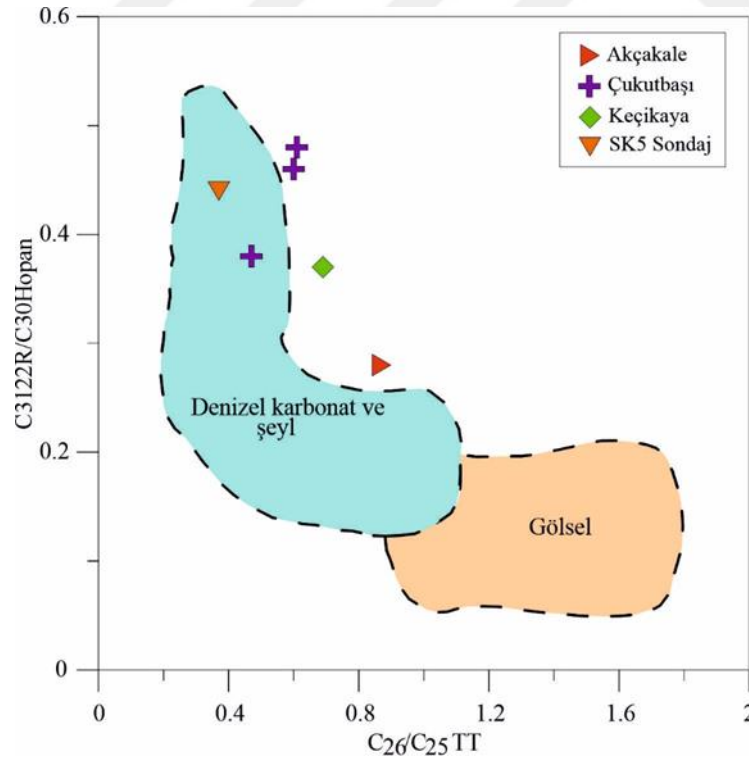
İncelenen örneklerin $\delta^{13}C$ izotop bulk değerleri ‰ -25.49 ile 24.05 arasında değişmekte olup en düşük değer Akçakale, en yüksek değer ise Keçikaya ÖSK'ya aittir. Örneklerin doygun ve aromatik izotop değerleri sırasıyla ‰ -26.65 ile -24.45 ve -25.11 ile -24.23 arasında değişmektedir. En düşük doygun izotop değeri Çukutbaşı, en yüksek doygun izotop değeri Keçikaya ÖSK'dan, en düşük aromatik izotop değeri Akçakale, en yüksek aromatik izotop değeri ise Çukutbaşı ÖSK'dan ölçülmüştür. Ölçülen bu izotop değerleri, karasal damarlı bitkilerin izotop değerleri (‰ -22 - -33) ile sucul bitkilerin izotop değerleri (‰ -13 - -27) arasında yer almaktadır. Dolayısıyla incelenen organik maddenin karasal damarlı bitkilerle, sucul organizmanın karışımı olduğu ortaya çıkmaktadır.

Ayrıca, kireçtaşı örneklerinin paleo-çökelme ortam ve şartlarını yorumlamak için örneklerin toplam kükürt (TS) değerleri, V/Ni ve Sr/Ba oranları kullanılmıştır. İncelenen kireçtaşı örneklerinin toplam kükürt (TS) değerleri ‰0.02 ile 0.63 arasında değişmekte olup, en düşük değer Bağlarbaşı ve Keçikaya ÖSK ile SK5 nolu sondaj kuyusunda ölçülürken, en yüksek değer Yuvacık ÖSK'da ölçülmüştür. Bu veriler çökelme ortamının karasal (TS<‰0.5) ve denizel (TS>‰0.5) etki altında olduğuna işaret etmektedir. İncelenen örneklerin Sr/Ba oranları 0.55 ile 278.1 arasında değişmekte olup en düşük değer Yuvacık, en yüksek değer ise Gülaçar ÖSK'ya aittir. Yüksek Sr/Ba oranı yüksek tuzluluğa işaret etmektedir. Ancak örnekler kireçtaşı olduğu için Sr miktarının yüksek olması beklenen bir durumdur ve dolayısıyla çökelme ortamı yorumlanırken diğer kriterlerde göz önünde bulundurulmuş ve çökelme ortamının denizel ve karasal etki altında olduğu belirlenmiştir. Kireçtaşlarının V/Ni oranları 1.23 ile 53.33 arasında değişmekte olup, en düşük değer Çukutbaşı ÖSK, en yüksek değer ise Mescitli ÖSK için hesaplanmıştır. Düşük V/Ni oranı (1.9–3) çökelme ortamının suboksik ve organik maddenin de karışık orjinli (denizel-karasal) olduğunu, yüksek V/Ni oranı (>3) çökelme ortamının anoksik olduğunu göstermektedir. Örneklerin hesaplanan V/Ni oranları da çökelme ortamının karasal ve denizel etki altında olduğunu desteklemektedir. Ayrıca Sr/Ba ve V/Ni diyagramında örnekler oksikten, yüksek tuzlu indirgen ortama doğru dağılım göstermektedir (Şekil 133a). Ni ve V diyagramında örnekler karasal oksik

ortamdan denizel-karasal oksik-dioksik, denizel anoksik şeyl-karbonata kadar dağılım göstermektedir (Şekil 133b). Ayrıca, biyomarker analizi yapılan sınırlı sayıdaki örneğin $C_{26}/C_{25}TT$ ve $C_{31}22R/C_{30}Hopan$ oranına göre yapılan diyagramında da örnekler denizel karbonat, şeyl alanına veya yakınına yerleşmişlerdir (Şekil 134).



Şekil 133. Kireçtaşı örneklerinin a) Sr/Ba ve V/Ni (Hosseini vd., 2021'den değiştirilerek) b) Ni-V diyagramındaki dağılımları (Adegoke vd., 2015)

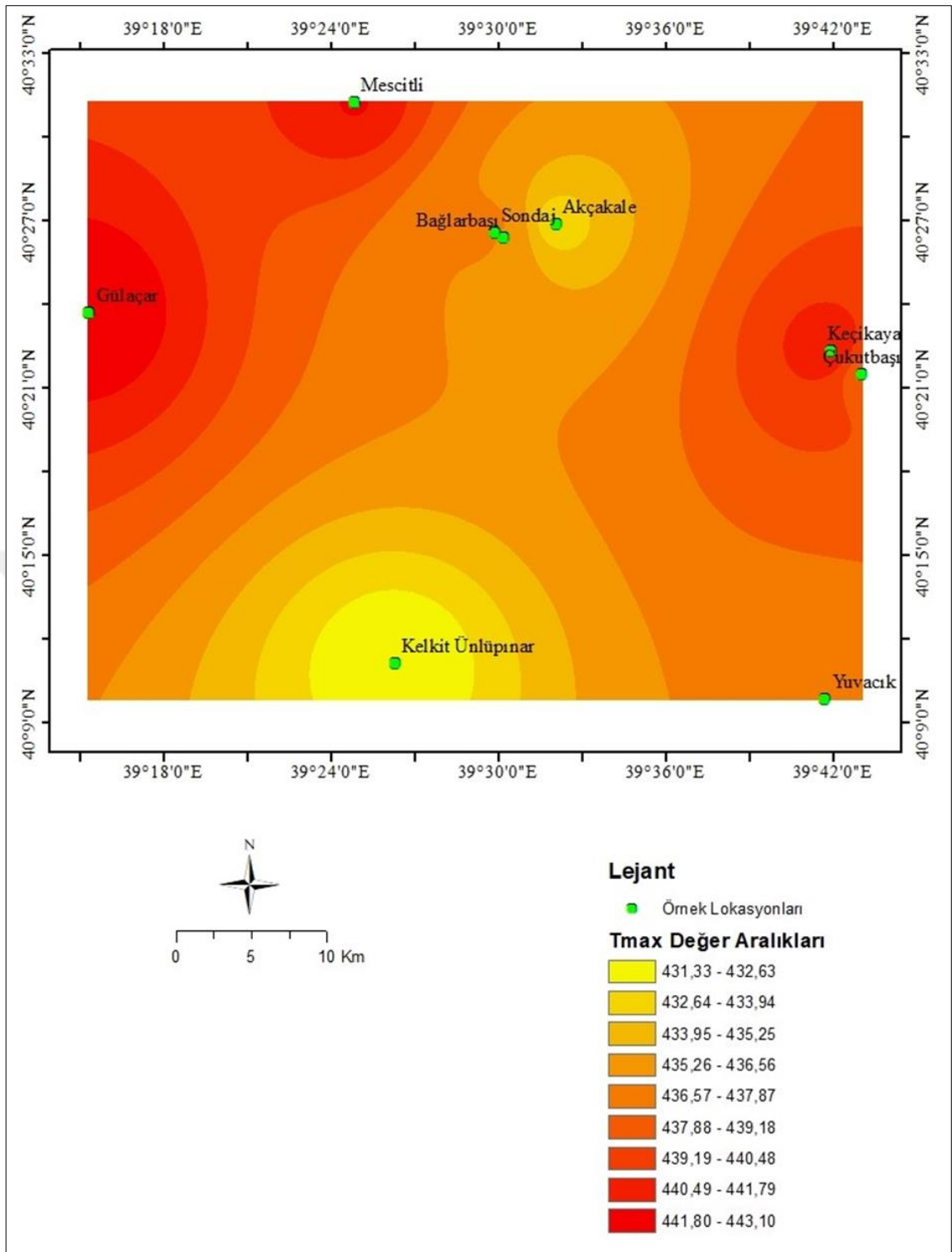


Şekil 134. Kireçtaşı örneklerinin $C_{31}22R/C_{30}Hopan$ ve $C_{26}/C_{25}TT$ diyagramındaki dağılımları (Lashin vd., 2023)

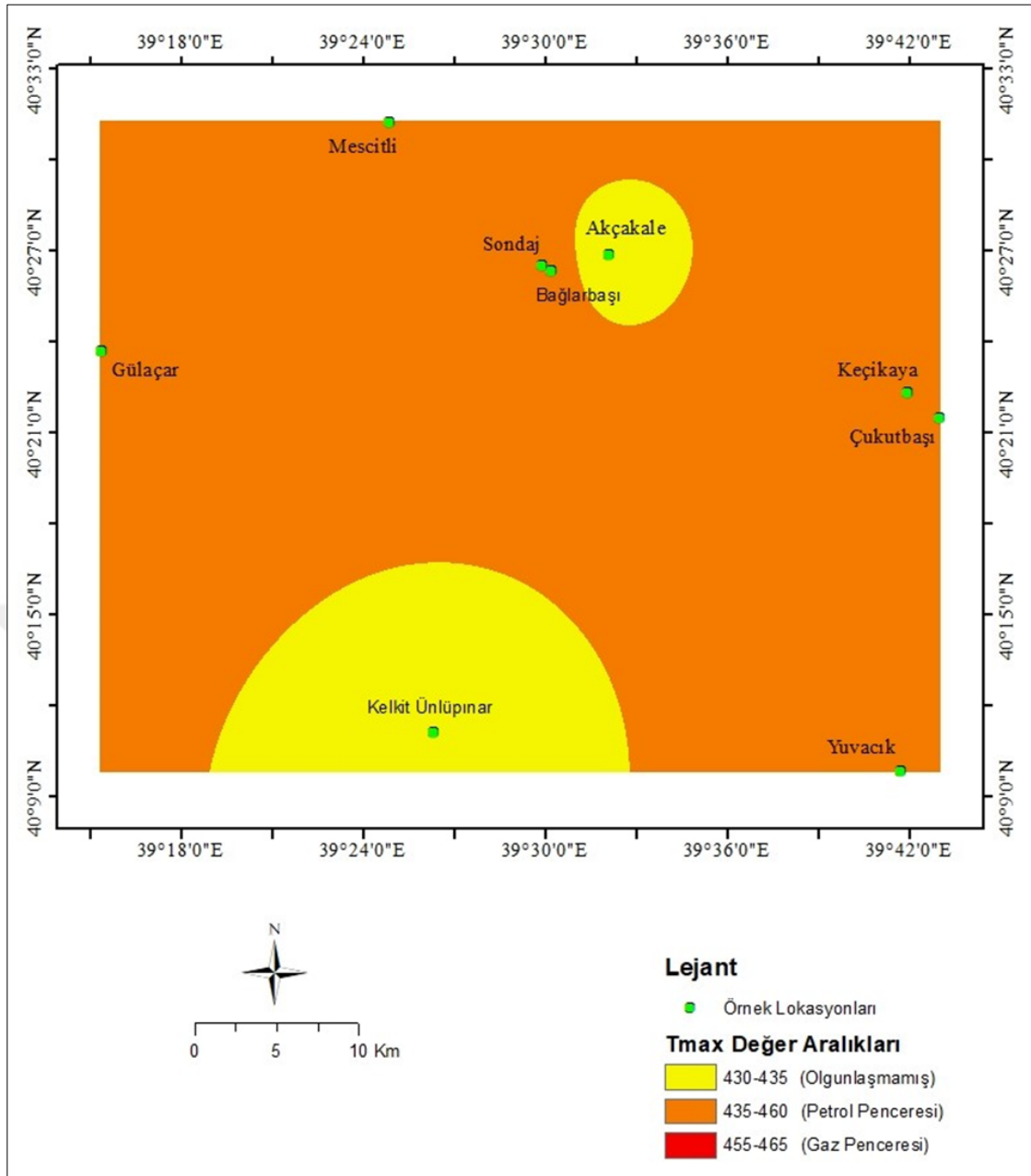
Bu bağlamda, incelenen kayaçların karasal-denizel etki altındaki geçiş ortamında çökeldiği gözlenmekle birlikte, bazı ÖSK'ların karaya daha yakın ve karasal malzemeden daha fazla aldığı (Akçakale gibi), bazı ÖSK'ların ise denizel etki altında daha fazla kaldığı gözlenmektedir.

4.4. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu ve Hidrokarbon Potansiyeli

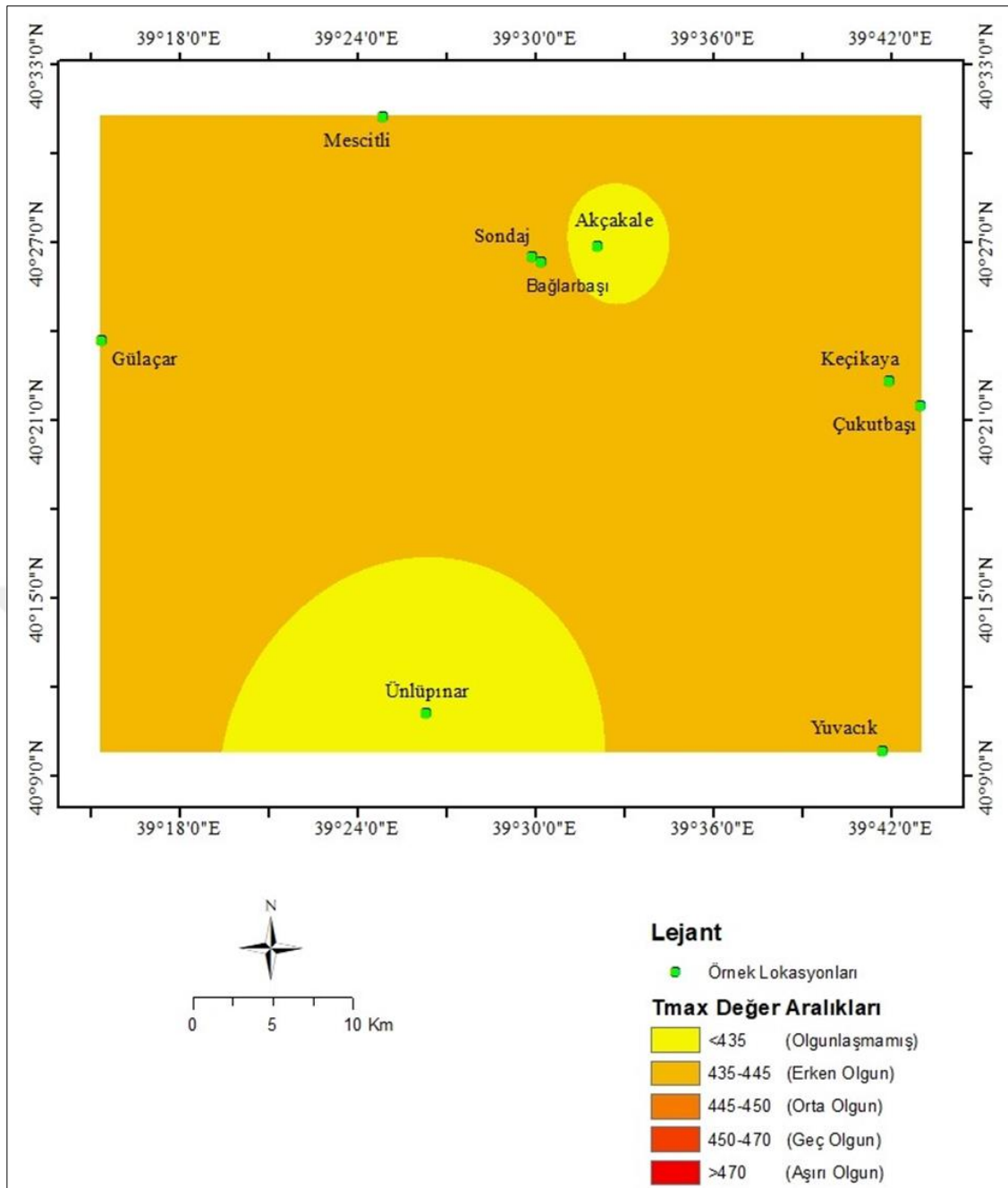
İncelenen kireçtaşlarının T_{max} değeri 416 °C ile 452 °C arasında değişmekte olup, en düşük değer Ünlüpınar, en yüksek değer ise Çukutbaşı ÖSK'ya ait örnekte ölçülmüştür (Şekil 135). Bu T_{max} değerleri kullanılarak hesaplanan %Ro değeri ise 0.33 ile 0.98 arasında değişiklik göstermektedir. İncelenen kireçtaşı örneklerinin ortalama T_{max} değerlerinin IDW yöntemi kullanılarak Espitalié vd. (1977) ve Peters ve Cassa (1994) sınıflandırmalarına göre mekânsal dağılımlarını gösteren diyagramlar çizilmiştir. Espitalié vd. (1977) sınıflamasına göre çizilen diyagramda, Akçakale ve Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşları ısısal olarak olgunlaşmamışken, Sondaj kuyuları, Bağlarbaşı, Mescitli, Gülaçar, Keçikaya, Çukutbaşı ve Yuvacık ÖSK kireçtaşları ısısal olarak petrol penceresine ulaşmışlardır (Şekil 136). Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre Akçakale ve Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşları ısısal olarak olgunlaşmamış, diğer ÖSK'lara ait kireçtaşları ise ısısal olarak erken olgun olarak değerlendirilmiştir (Şekil 137).



Şekil 135. İncelenen örneklerin ortalama T_{max} değerlerinin mekânsal dağılımları



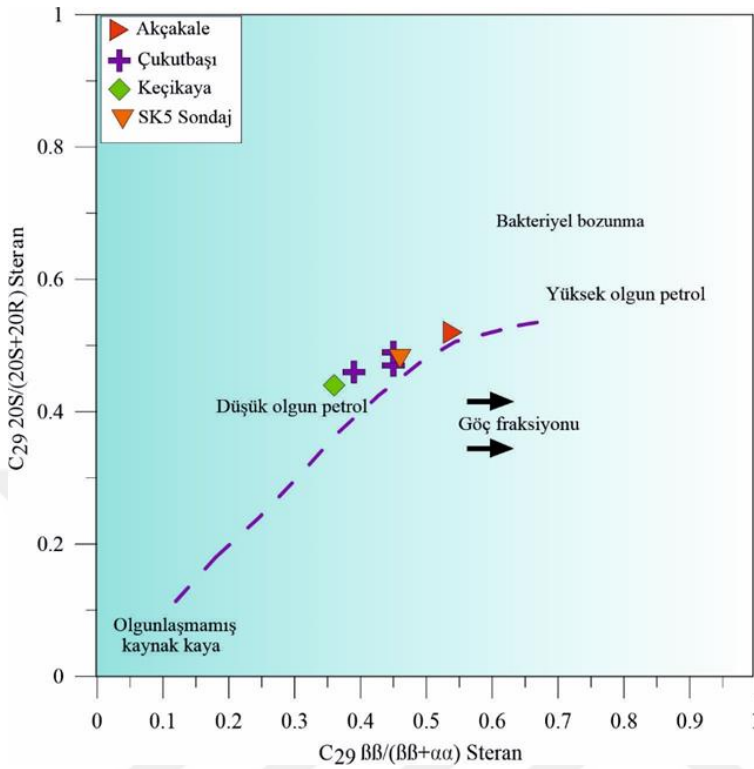
Şekil 136. İncelenen örneklerin ortalama T_{max} değerlerinin Espitalié vd. (1977) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları



Şekil 137. İncelenen örneklerin ortalama $T_{\max}$ değerlerinin Peters ve Cassa (1994) sınıflamasına göre mekânsal dağılımları

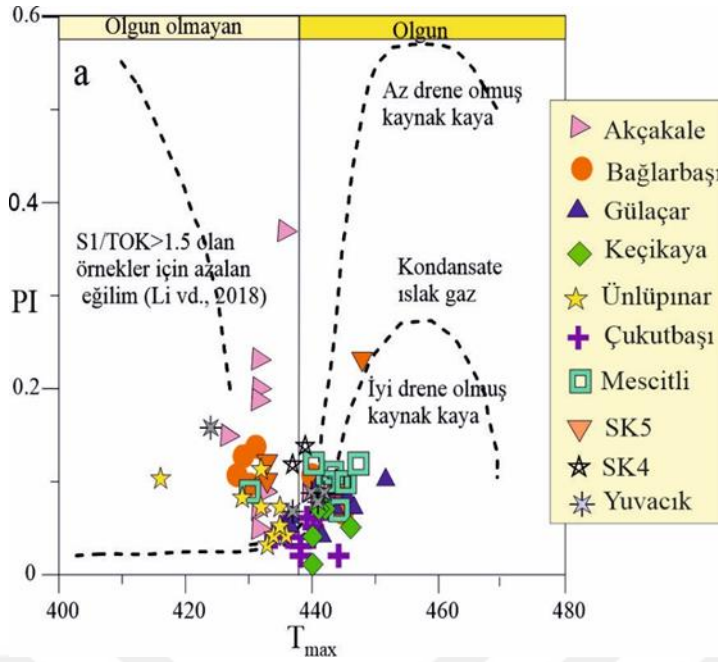
Biyomarker analizine tabii tutulan 6 örneğin (1 adet SK5 nolu sondaj kuyusuna, 1 adet Akçakale, 1 adet Keçikaya, 3 adet Çukutbaş ÖSK'larına ait örnekler) $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta/\alpha\alpha)$ steran ve $C_{29}20S/(20S+20R)$ steran diyagramında dağılımlarına bakıldığında, örneklerin düşük olgun petrolden yüksek olgun petrole doğru doğrusal bir dağılım gösterdiği gözlenmektedir. Keçikaya ÖSK'ya ait örnek düşük olgun petrole en yakın, Akçakale ÖSK'ya ait örnek yüksek olgun petrole daha yakın, diğer örnekler ise ortada konumlanmıştır (Şekil 138). Akçakale ÖSK'ya ait örneğin yüksek olgun petrol alanına yakın çıkması, Şekil 136 ve 137 ile çelişiyor gibi görünmekte, ancak bu şekillerde

ortalama T_{max} değeri alınmıştır ve Akçakale ÖSK'nın ortalama T_{max} değeri, diğer ÖSK'lara ve sondaj kuyularına göre daha düşüktür.



Şekil 138. Kireçtaşı örneklerinin $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran ve $C_{29}20S/(20S+20R)$ steran diyagramındaki dağılımları (Waples ve Machihara, 1991; Peters ve Moldowan, 1993; Al-Khafaji vd., 2021)

İncelenen kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.08-11.17 arasında değişmektedir. En düşük PY değeri Bağlarbaşı, en yüksek PY değeri ise Keçikaya ÖSK'ya ait örnekte hesaplanmıştır. Tissot ve Welte (1984) sınıflamasına göre, kireçtaşı örneklerinin büyük bir kısmı hidrokarbon türetme potansiyeline sahip olmamakla birlikte bir kısmı orta derecede, bir kısmı ise iyi derecede hidrokarbon türetme potansiyeline sahiptir. İncelenen örneklerin T_{max} -PI diyagramındaki dağılımlarına bakıldığında Bağlarbaşı, Gülaçar, Keçikaya, Çukutbaşı ve Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin büyük bir kısmı iyi drene olmuş kaynak kaya alanında dağılım göstermektedir, bu demektir ki bu örnekler bir miktar hidrokarbon üretmiş, ancak kayacın içermiş olduğu kırık ve çatlaklardan bu hidrokarbon drene olmuştur. SK5 nolu sondaj kuyusuna ait 1 adet örnek kondansate ıslak gaz alanında yer alırken, Akçakale ÖSK'dan 1 örnek hariç ve Ünlüpınar ÖSK'ya ait örneklerin tamamı olgunlaşmamış bölgede yer aldığı için herhangi hidrokarbon türetme potansiyeline sahip olmadığı dikkat çekmektedir (Şekil 139).



Şekil 139. İncelenen kireçtaşı örneklerinin T_{max} -PI diyagramlarındaki dağılımları (Lafargue vd., 1998)

4.5. İncelenen Kireçtaşlarının Çökelim modeli

Karbonat kayaçları kimyasal bileşen olarak CO_3^{2-} iyon içerirler. Başlıca kireçtaşı ve dolomit olmak üzere ikiye ayrılırlar. Çoğunlukla kalsit ($CaCO_3$) minerali içeren karbonat kayaçlara kireçtaşı, dolomit minerali $CaMg(CO_3)_2$ içeren de dolomit veya dolotaşı denilmektedir. Kireçtaşları biyolojik, biyokimyasal ve inorganik işlevler sonucunda oluşurlar. Dolomitlerin oluşumu hakkında tartışmalar hala devam etmekle birlikte, mevcut kireçtaşlarının, Mg etkisiyle dolomite dönüştüğü fikri genel olarak benimsenmiştir (Plummer vd., 2016). Gümüşhane’de yüzeyleme veren dolomitlerin de yer değiştirme sonucu oluştuğu tespit edilmiştir (Özyurt, 2019). Buna göre önce kireçtaşı çökelmiş, daha sonra ortama Mg gelerek bu kayaçları dolomite dönüştürmüştür.

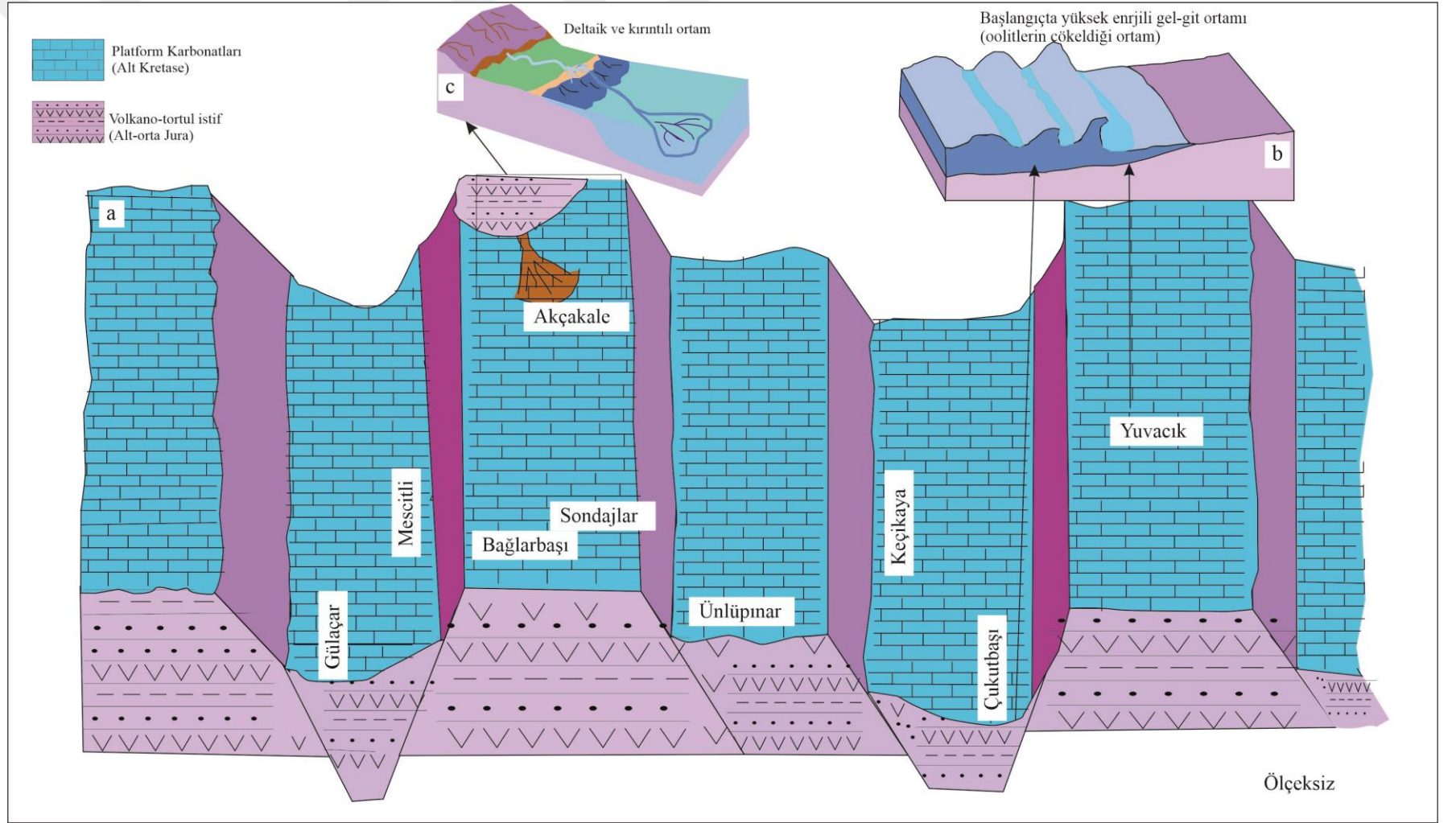
Karbonatlar, yeryüzünde yaygın olup oldukça değişik ortamlarda çökelmektedirler ve çökelme ortamları karasal ve denizel olmak üzere başlıca iki ana grup altında toplanmıştır. Denizel karbonatların çoğunluğu sığ denizel kireçtaşlarından oluşur ve bu istifler için karbonat platform terimi kullanılır. Karbonat platformları genel olarak intrakratonik havzalar, pasif kıta kenarları, başarısız rift ortamları ve foreland (kıtaönü) havzalarda çökelirler (Tucker, 1991).

Bu çalışmaya konu olan karbonat kayaçları, inceleme alanında gerek kalınlık gerekse fasiyes bakımından oldukça çeşitlilik göstermektedir. Bağlarbaşı yöresinde en düşük kalınlık (90 m) gösterirken, Çukutbaşı yöresinde en yüksek kalınlığa (600 m) ulaşmıştır. İstifin kalınlığındaki bu değişim söz konusu kayaçların rift ortamında

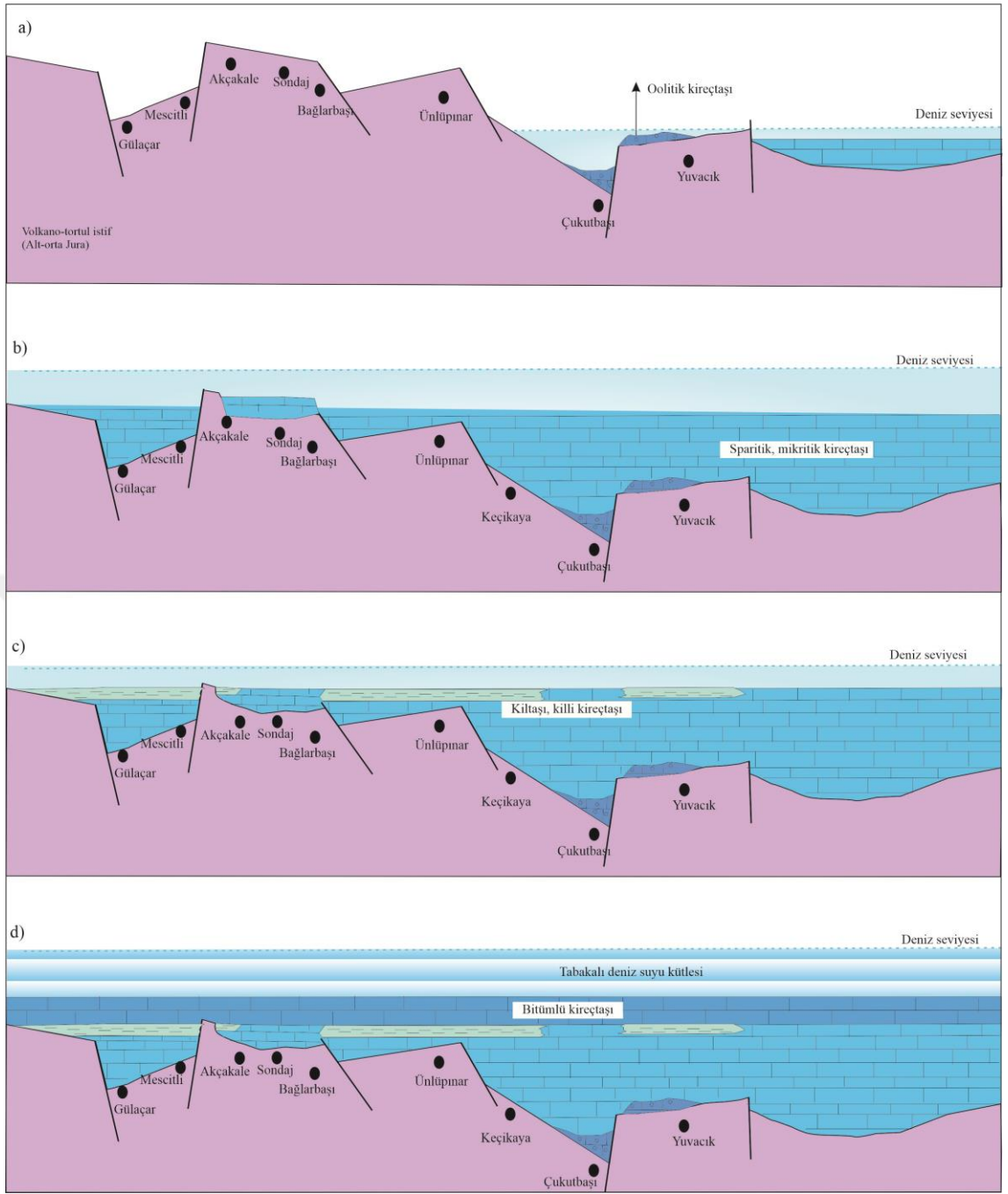
çökeldiğini göstermektedir. Ölçülen kesitlerin kalınlıklarından yola çıkarak, Çukutbaşı, Keçikaya, Gülaçar, Mescitli ÖSK'ların grabenlerin engebeli topoğrafyasında, Bağlarbaşı, Akçakale, Ünlüınar ve Yuvacık ÖSK'ların ise birbirine göre yükseklik farkı gösteren horstlarda çökeldiği düşünülmektedir (Şekil 140a). İstif Çukutbaşı ve Yuvacık yöresinde farklı kalınlıklarda oolitik kireçtaşları ile başlarken, Akçakale, Bağlarbaşı, Gülaçar, Keçikaya, Mescitli ve Ünlüınar yörelerinde farklı kalınlıklarda dolomitlerle başlamaktadır. Oolitik kireçtaşı kum boyutlu ooidlerin çimentolanması ile oluşan kendine özgü bir inorganik kireçtaşıdır, bu küçük kalsit küreleri ılık, sığ deniz suyunda çökelerler. Güçlü gelgit akıntıları oolitleri ileri geri yuvarlayarak büyüdükçe neredeyse küresel bir şekil almalarını sağlar. Dalga hareketi aynı zamanda şekillerine de katkıda bulunabilmektedir. Oolitik kireçtaşı kırıntılı bir dokuya sahiptir (Plummer vd., 2016). Buna göre rift oluşumundan sonra, ilk olarak Çukutbaşı ve Yuvacık yöreleri sığ ve dalgalı deniz suyu etkisinde kalarak, tabanda oolitik kireçtaşının çökmesine sebebiyet vermiştir (Şekil 140b). Deniz seviyesinin yükselmesi veya karaların çökmesi ile Keçikaya, Ünlüınar, Akçakale, Bağlarbaşı, Mescitli ve Gülaçar'da deniz suyu etkisinde kalarak kireçtaşlarının oluşumunu sağlamıştır. İnorganik jeokimyasal veriler incelenen kireçtaşlarının çökeldiği ortamın (Akçakale ÖSK hariç) oksik-suboksik, yer yer anoksik geçiş ortamı olduğunu göstermektedir. GC, GC-MS, izotop verileri Çukutbaşı ÖSK, Sondaj kuyusu ve Keçikaya ÖSK için geçiş ortamını desteklemektedir. Ancak Akçakale GC, GC-MS ve izotop verileri yüksek oksijenli deltayik ortam, karasal ortam olduğunu göstermektedir. Akçakale civarlarının horst üzerinde yer aldığı daha önce vurgulanmıştı, bu horstun Akçakale kısmının çok yüksek olduğu ve buradan akarsularla denize çok fazla karasal malzeme taşındığı düşünülmektedir (Şekil 140c). İncelenen karbonat kayaçların çökeldiği tabanın rift ortamı olmasından dolayı, bazı kesimlerde nispeten anoksik şartlar sağlanırken, bazı kesimlerde oksijenli bir ortam hakim olmuştur. Bundan dolayıdır ki her ÖSK'da aynı miktarda organik madde birikmemiştir ve biriken organik madde de genellikle stratigrafik kesitlerin üst kısmında toplanmıştır. Organik maddenin birikmesi için şu şartların sağlanması gerekmektedir:

Öncelikle, deniz seviyesinin yükselmesi gerekir, çünkü deniz seviyesinin yükselmesi su sütunun tabakalaşmasını teşvik eder, böylece derin sularda anoksik bir ortam oluşur. İkinci olarak, deniz seviyesinin yükselmesi besin akışını artırır ve su derinliğinin yanı sıra oksijenli-anoksik ara yüzeyler biyolojik türlerin çoğalmasına sebep olur (Pan vd., 2021). Ayrıca, organik madde birikimi esas olarak birincil üretkenlik, redoks koşulları ve karasal akışın seyreltilmesi tarafından kontrol edilmektedir. Denizel ortamlardan farklı olarak, geçiş ortamlarında organizma türleri ve bolluğunu deniz

seviyesindeki dalgalanmalar ve redoks şartları da büyük ölçüde etkilemektedir. İncelenen kireçtaşlarının geçiş ortamında çökeldiği daha önce ifade edilmişti ve ortamdaki organik madde zenginleşmesini, Akçakale ÖSK’da karasal akışın yoğunluğunun yanı sıra redoks şartlarının etkili olduğu düşünülmektedir. Mescitli, Gülaçar, Ünlüınar, Keçikaya ÖSK’ların yer yer killi seviyeler içerdikleri görülmektedir, dolayısıyla burada da karasal akışın yanı sıra redoks koşullarının etkili olduğu düşünülmektedir. Bağlarbaşı, Çukutbaşı ÖSK ve sondaj kuyularında ise esas olarak redoks koşulları, daha az olarak da karasal akışın etkisinden bahsetmek mümkündür. Dolayısıyla, Berriyasian–Apsiyen kireçtaşlarının çökelimi esnasında deniz seviyesinin durağan olmadığı, zaman zaman yükselip (Şekil 141a, b), zaman zaman da alçaldığı söylenebilmektedir (Şekil 141c). Organik maddece zengin seviyelerin genellikle istifin üst kısımlarında tabakalı veya mercekler halinde bulunarak bu maddelerin çökelim esnasında deniz seviyesinin yükseldiğini ve nispeten tabakalı bir su kütesinin oluştuğuna işaret etmektedir (Şekil 141d).



Şekil 140. Kireçtaşlarının çökelediği ortamı gösteren şematik şekil



Şekil 141. Kireçtaşlarının çökelim safhaları ve deniz seviyesini gösteren şematik şekil

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Gümüşhane yöresinde geniş bir alanda yüzeylenme veren ve Berdiga Formasyonu olarak bilinen karbonat kayaçların organik jeokimyasal özellikleri, çökelme ortam ve şartları incelenmiş ve yapılan jeolojik, organik ve inorganik jeokimyasal çalışmalar kapsamında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Gümüşhane bölgesinde seçilen pilot alanlarda ölçülen stratigrafik kesitlerden yola çıkarak Berdiga Formasyonu'na ait karbonat kayaçların kalınlığının 90 ile 600 m arasında değiştiği belirlenmiştir, en düşük kalınlık 90 m olarak Bağlarbaşı yöresinde ölçülürken, en yüksek kalınlık 600 m olarak Çukutbaşı alanında tespit edilmiştir.

2. Karbonat kayaçları üzerinde yapılan litolojik ve sedimantolojik incelemeler sonucunda formasyonun 7 ayrı litolojik özellik sergilediği görülmüştür. Birim, Bağlarbaşı, Akçakale, Mescitli, Gülaçar, Keçikaya ve Ünlüpınar yörelerinde tabanda orta-kalın tabakalı, genelde gri, bej renkli dolomitlerle, Çukutbaşı ve Yuvacık yörelerinde ise orta-kalın tabakalı, bej, gri, yer yer koyu gri renkli oolitik kireçtaşları ile başlamaktadır. Bunun üzerinde genellikle orta-kalın tabakalı bej, gri renkli sparitik kireçtaşları, gri, koyu gri renkli ince-orta tabakalı mikritik ve killi kireçtaşı gözlenmektedir. Çukutbaşı yöresinde bu ardalanmaya çörtlü kireçtaşları da eşlik etmektedir. Bağlarbaşı, Ünlüpınar yörelerinde sparitik ve mikritik kireçtaşı tabakalarında merccekler şeklinde bitümlü kireçtaşları mevcutken, Akçakale, Mescitli, Gülaçar, Keçikaya, Çukutbaşı yörelerinde kalınlığı yaklaşık 5 ila 55 m arasında değişen koyu gri, siyah, ince, orta tabakalı bitümlü kireçtaşı seviyeleri gözlenmektedir.

3. İstiflerden alınan kireçtaşı örneklerinin ince kesitlerinin paleontolojik yaş tayini neticesinde, kireçtaşlarının içermiş olduğu fosillerin yaş aralığının Barriyasiyen–Apsiyen (Erken Kretase) zaman dilimini temsil ettiği belirlenmiştir.

4. İncelenen kireçtaşlarının TOK değerlerinin %0.05–2.91 arasında değiştiği tespit edilmiştir. En düşük ortalama TOK değeri Mescitli ÖSK'da hesaplanmış olup, bunu sırasıyla Bağlarbaşı ÖSK, Gülaçar ÖSK, Ünlüpınar ÖSK=Yuvacık ÖSK, Akçakale ÖSK, Keçikaya ÖSK, Sondaj örnekleri takip etmektedir ve en yüksek ortalama TOK değeri ise Çukutbaşı ÖSK'da hesaplanmıştır. Ortalama değerler dikkate alınarak yapılan değerlendirmeler sonucu Çukutbaşı ve SK5 Sondaj kuyusu kireçtaşlarının orta-uygun derecede kaynak kaya potansiyeli taşıdığı, diğer bütün ÖSK'lara ait kireçtaşı örneklerinin ise petrol kaynak kaya potansiyeli taşımadığı belirlenmiştir. TOK değerlerinin, çalışma alanındaki mekânsal dağılımına bakıldığında, Keçikaya'da kısmen ve özellikle Çukutbaşı

civarlarında yüksek anomali verdiği ve kaynak kaya potansiyeli taşıdığı görülmektedir.

5. İncelenen kireçtaşlarının T_{max} değeri 416 °C ile 452 °C arasında değişmekte olup en düşük değer Ünlüpınar, en yüksek değer ise Çukutbaşı ÖSK'ya ait örnekte ölçülmüştür. T_{max} değerleri kullanılarak hesaplanan %Ro değerleri ise 0.33 ile 0.98 arasında değişiklik göstermektedir. Ortalama T_{max} ve hesaplanan %Ro değerlerine göre Akçakale ve Ünlüpınar ÖSK'ya ait kireçtaşları ısısal olarak olgunlaşmamışken, Bağlarbaşı, Mescitli, Gülaçar, Keçikaya, Çukutbaşı, Yuvacık ile Sondaj kuyuları kireçtaşlarının ısısal olarak petrol penceresine ulaştığı görülmektedir. GC-MS analizi yapılan örneklerin MA(I)/MA(I+II), TA(I)/TA(I+II), $C_{29}\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ steran, $C_{29}20S/(20S+20R)$ ve (4MDBT/1MDBT) oranlarına göre ise örnekler termal olarak erken-orta olgun seviyeye ulaşmıştır.

6. En düşük ortalama HI değeri Gülaçar ÖSK'da hesaplanmış olup, bunu sırasıyla Bağlarbaşı, Sondaj kuyuları, Akçakale, Mescitli, Yuvacık, Ünlüpınar, Keçikaya ÖSK'lar takip etmektedir ve en yüksek ortalama HI değeri Çukutbaşı ÖSK'ya aittir. Hesaplanan en düşük ortalama S_2/S_3 oranı Bağlarbaşı ve Gülaçar ÖSK'ya ait olup bunu sırasıyla Yuvacık, Mescitli, Sondaj kuyuları, Ünlüpınar, Çukutbaşı ÖSK takip etmektedir, en yüksek oran ise Keçikaya ÖSK'da hesaplanmıştır. Keçikaya ve Çukutbaşı ÖSK'lara ait örneklerin Tip II/III kerojen içerdiği ve karışık gaz/petrol türetecek organik madde muhtevasına sahip olduğu, Bağlarbaşı, Mescitli, Gülaçar, Akçakale, Ünlüpınar, Yuvacık ÖSK'lar ve Sondaj kuyularına ait örneklerin ise Tip III kerojen içerdiği, gaz/petrol türetecek organik madde muhtevasına sahip olduğu tespit edilmiştir.

7. İncelenen kireçtaşı örneklerinin Potansiyel Verim (PY) değerleri 0.08-11.17 mg HK/g kaya arasında değişmektedir. En düşük PY değeri Bağlarbaşı, en yüksek PY değeri ise Keçikaya ÖSK'ya ait örnekte hesaplanmıştır. Kireçtaşı örneklerinin büyük bir kısmı hidrokarbon türetme potansiyeline sahip olmamakla birlikte bir kısmı orta derecede, bir kısmı ise iyi derecede hidrokarbon türetme potansiyeline sahiptir. Ortalama PY değerlerine göre Keçikaya ve Çukutbaşı ÖSK'lara ait örneklerin orta derecede hidrokarbon türetme potansiyeline sahip olduğu, diğer ÖSK'lar ve sondaj kuyularına ait bütün örneklerin ise hidrokarbon türetme potansiyeline sahip olmadığı belirlenmiştir. T_{max} -PI'in karşılıklı değerlerine göre, Bağlarbaşı, Gülaçar, Keçikaya, Çukutbaşı ve Yuvacık ÖSK'ya ait örneklerin büyük bir kısmının iyi drene olmuş kaynak kaya olduğu, dolayısıyla bir miktar hidrokarbon ürettiği, ancak kayacın içermiş olduğu kırık ve çatlaklardan üretilen hidrokarbonun uzaklaştığı düşünülmektedir.

8. İncelenen kireçtaşı örneklerinin toplam kükürt (TS) değerleri, Sr/Ba, V/Ni oranları, n-alkan dağılımları, Pr/Ph, n-C₁₇/n-C₂₇ oranları, TAR değerleri, Pr/n-C₁₇ ve

Ph/n-C₁₈, C₁₉/C₂₃ TT, C₂₄Tet/(C₂₄Tet+C₂₃TT), C₂₁/C₂₃TT, C₂₆/C₂₅TT C₃₁22R/C₃₀H, C₃₅/C₃₄ homohopan, C₃₁22R/C₃₀H, C₃₅/C₃₄ homohopan oranları, C₂₉ααα20R>C₂₇ααα20R>C₂₈ααα20R steran sıralaması, Log (1MP/9MP) ve C₂₉/C₂₇ sterol oranları çökelme ortamının karasal-denizel (geçiş) ortamı olduğunu, oksik-suboksik, yer yer anoksik redoks şartlarının hüküm sürdüğü, organik maddenin karasal ve denizel kökenli olduğunu, ancak karasal olanların daha baskın olduğunu göstermektedir. İzotop analizi yapılan örneklerin, δ¹³C izotop bulk değerlerinin karasal damarlı bitkilerin izotop değerleri (‰ -22 - -33) ile sucul bitkilerin izotop değerleri (‰ -13 - -27) arasında yer alması, incelenen kireçtaşlarının karasal ve denizel (geçiş) şartların hakim olduğu ve mevcut organik maddenin her iki ortamdan geldiğini teyit etmektedir.

9. İncelenen kireçtaşlarının çalışma alanında başarısız rift ortamında, Berriyasiyen –Apsiyen zaman diliminde çökeldiği, çökelişi esnasında deniz seviyesinin durağan olmadığı, zaman zaman yükselip, zaman zaman da alçaldığı düşünülmektedir. Bundan dolayı bazı kesimlerde nispeten anoksik şartlar sağlanırken, bazı kesimlerde oksijenli bir ortam hakim olmuştur ve her yerde aynı miktarda organik madde birikmemiştir. Organik maddece zengin seviyelerin genellikle istifin üst kısımlarında tabaka veya merccekler halinde bulunarak bu maddelerin çökelişi esnasında deniz seviyesinin yükseldiğini ve nispeten tabakalı bir su kütleinin oluştuğuna işaret etmektedir.

KAYNAKÇA

- Adegoke, A. K., Abdullah, W. H., Hakimi, M. H. ve Yankoka, B. M. S. (2015). Geochemical characterization and organic matter enrichment of upper Cretaceous Gongila shales from Chad (Bornu) Basin, northeastern Nigeria: Bioproductivity versus anoxia conditions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135:73–87.
- Ağar, Ü. (1977). *Demirözü (Bayburt) ve Köse (Kelkit) Bölgesinin Jeolojisi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, İstanbul.
- Ağırman Aktürk, E. (2023). *Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Yer Alan Kaynak Kaya ve Petrollerin C-İzotop ve Biyomarker Verileri ile Korelasyonu*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Ahmed, O. E., El Fadly, A. A. ve El Nady, M. M. (2017). Evaluation of biogenic and anthropogenic inputs sediment along the Suez Gulf Shoreline: An implication from aliphatic and alicyclic hydrocarbons. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 773 39 (4), 389-397.
- Akaryalı, E. ve Akbulut, K. (2016). Constraints of C–O–S isotope compositions and the origin of the Ünlüpınar volcanic-hosted epithermal Pb–Zn ± Au deposit, Gümüşhane, NE Turkey. *Journal of Asian Earth Science*, 117, 119-134.
- Akdeniz, N. (1988). Demirözü Permo-Karboniferi ve bölgesel yapı içindeki yeri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 31, 71-80.
- Alexander, R., Kagi, R. ve Woodhouse, G. W. (1981). Geochemical correlation of Windalia oil and extracts of Winning Group (Cretaceous) potential source rocks, Barrow Subbasin, Western Australia. *AAPG Bulletin*, 65, 235–50.
- Alexander, R., Kagi, R. I. ve Sheppard, P. N. (1983). Relative abundance of dimethylnaphthalene isomers in crude oils. *Journal of Chromatography*, 267, 367–72.
- Alexander, R., Larcher, A. V., Kagi, R. I. ve Price, P. L. (1988). The use of plant- derived biomarkers for correlation of oils with source rocks in the Cooper/Eromanga Basin System, Australia. *APPEA Journal*, 28 (1), 310–324.
- Al-Khafaji, A. J., Hakimi, M. H., Ibrahim, E. K., Najaf, A. A., Al Faifi, H. ve Lashin, A. (2020). Organic geochemistry of oil seeps from the Abu-Jir Fault Zone in the Al-Anbar Governorate, western Iraq: Implications for early-mature sulfur-rich source rock. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 184, 106584.

- Alp, D. (1972). Amasya Yöresinin Jeolojisi, *İstanbul Üniversitesi Fen Fak. Monografileri*, 22, İstanbul, 135.
- Altinkaynak, L. (2001). *Ağvanis Masifi Doğu Kesimi ve Çevre Kayaçlarının Jeolojisi, Petroğrafisi ve Jeokimyası*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Aquino Neto, F. R., Trendel, J. M., Restle, A., Connan, J. ve 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 and Sons, New York, 659–676.
- Arslan, M. ve Aliyazıcıoğlu, I. (2001). Geochemical and Petrological Characteristics of The Kale (Gümüşhane) Volcanic Rocks: Implications for the Eocene Evolution of Eastern Pontide Arc Volcanism, Northeast Turkey. *International Geology Review*, 43, 595–610.
- Arslan, M. ve Aslan, Z. (2006). Mineralogy, petrography and whole-rock geochemistry of the Cenozoic granitic intrusions in the Eastern Pontides (Turkey). *Journal of Asian Earth Sciences*, 27, 177-193.
- Arslan, M., Temizel, İ., Abdioğlu, E., Kolaylı, H., Yücel, C., Boztuğ, D. ve Şen, C. (2013). ^{40}Ar - ^{39}Ar dating, whole-rock and Sr-Nd-Pb isotope geochemistry of post-collisional Eocene volcanic rocks in the southern part of the Eastern Pontides (NE Turkey): Implications for magma evolution in extension-induced origin. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166, 113-142.
- Asif, M., Fazeelat, T. ve Grice, K. (2011). Petroleum geochemistry of the Potwar Basin, Pakistan: 1. Oil-oil correlation using biomarkers, $\delta^{13}\text{C}$ and δD . *Organic Geochemistry*, 42(10), 1226-1240.
- Aslan, Z. (2010). U-Pb Zircon SHRIMP Age, geochemical and petrographical characteristics of tuffs within calc-alkaline Eocene volcanics around Gümüşhane (NE Turkey), Eastern Pontides. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 187(3), 329-346.
- Aslan, Z., Arslan, M., Temizel, İ. ve Kaygusuz, A. (2014). K-Ar dating, whole-rock and Sr-Nd isotope geochemistry of calc-alkaline volcanic rocks around the Gümüşhane area: Implications for post-collisional volcanism in the Eastern Pontides. *Mineralogy and Petrology*, 108, 254-267.
- Atay, H. E. (2022). *Gülaçar (Gümüşhane) ve civarındaki paleozoyik yaşlı plutonik kayaçların petrografik, jeokimyasal ve petrolojik özelliklerinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Gümüşhane Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Gümüşhane.

- Aydınçakır, E. ve Şen, C. (2013). Petrogenesis of the post-collisional volcanic rocks from the Borçka (Artvin) area: implications for the evolution of the Eocene magmatism in the Eastern Pontides (NE Turkey). *Lithos*, 172-17.
- Aydınçakır, E. (2014). The petrogenesis of Early Eocene non-adakitic volcanism in NE Turkey: Constraints on the geodynamic implications. *Lithos*, 208, 361-377.
- Barnes, M. A. ve Barnes, W. C. (1978). *Organic compounds in lake sediments*. In Lakes: Chemistry, Geology, Physics (pp. 127-152). New York, NY: Springer New York.
- Barrett, S .M., Volkman, J. K., Dunstan, G.A. ve LeRoi, J.-M. (1995). Sterols of 14 species of marine diatoms (Bacillariophyta). *Journal of Phycology*, 31, 360–369.
- Baykal, F. (1952). Kelkit-Şiran Bölgesinde Jeolojik Araştırmalar. MTA Raporu, 2205, Ankara.
- Bechtel, A., Gratzner R. ve Sachsenhofer R.F. (2001). Chemical characteristics of upper cretaceous (Turonian) jet of the Gosau Group of gams/ Hiefau (Styria, Austria). *International journal of coal geology*, 46:27–49.
- Beaumont, E. ve Foster, N. (1999). *Exploring for Oil and Gas Traps, Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology*. American Association of Petroleum Geologist, Tulsa, Oklahoma, U.S.A, 74101.
- Bektaş, O. (1986). Doğu Pontid Ark Gerisi Bölgelerinde Paleostres Dağılımı ve Çok Safhalı Riftleşme. *Maden Tetkik Arama Dergisi*, Ankara, 103, 104, 25-39.
- Bektaş, O., Yılmaz, C., Taslı, K., Akdağ, K. ve Özgür, S. (1995). Cretaceous, Rifting of the Eastern Pontide Carbonate Platform (NE Turkey); the Formation of Carbonate Breccias and Türbidites as Evidiance of a Drowned Platform. *Giornale di Geologia*, 57.
- Bektaş, O., Şen, C., Atıcı, Y. ve Köprübaşı, N. (1999). Migration of the Upper Cretaceous Subduction-Related Volcanism Towards the Back-Arc Basin of the Eastern Pontide Magmatic Arc (NE Turkey). *Geological Journal*, 34, 95-106.
- Bergougnan, H. (1987). *Etudes Geologiques Dans Lest-Anatolien. Ph.D. Thesis, University Pierre Et Marie Curie, Paris, France, 606p.*
- Berner, R.A. ve Raiswell, R. (1983). Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47(5), 855–862.
- Bilici, T. (2022). *Adıyaman Bölgesi üst kretase istiflerin kaynak kaya potansiyeli ve kaynak kaya-petrol korelasyonu. Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.*

- Blumer, M., Guillard, R.R.L. ve Chase, T. (1971). Hydrocarbons of marine phytoplankton. *Marine Biology*, 8, 183–189.
- Bourbonniere, R.A. ve Meyers, P. A. (1996). Anthropogenic influences on hydrocarbon contents of sediments deposited in eastern Lake Ontario since 1800. *Environmental Geology*, 28 (1), 22–28.
- Brassell, S.C. ve Eglinton, G. (1981). Biogeochemical significance of a novel sedimentary C₂₇ stanol. *Nature*, 290, 579–582.
- Bray, E. E. ve 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. D., Gould, K. ve Smith, J. W. (1969). Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum. *Nature*, 222, 257–9.
- Boon, J. J., Hine, S. H., Burlingame, A. L., Klok, J., Rijpstra, W. I. C., De Leeuw, J. W., ... Eglinton, G. (1983). *Organic Geochemical Studies of Solar Lake Laminated Cyanobacterial Mats*. In: Bjoroy, M., Albrecht, C., Cornford, C. et al., (Eds), *Advances in Organic Geochemistry 1981*. John Wiley and Sons, New York, pp. 207-27.
- Bucur, I. I., Koch, R., Kirmaci, Z. M. ve Tasli, K. (2000). Les algues Dasycladales du Crétacé inférieur (Calcaire de Berdiga) de Kircaova (région de Kale-Gümüşhane, NE Turquie). *Revue de Paléobiologie*, 19(2), 435-463.
- Burşuk, A. (1975). *Bayburt Yöresinin Mikropaleontolojik ve Stratigrafik İrdelenmesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 196.
- Charollais, J., Brönnimann, P. ve Zaninetti, L. (1966). Troisième note sur les foraminifères du Crétacé inférieur de la région genevoise. Remarques stratigraphiques et description de *Pseudotextulariella salevensis*, n. sp. *Haplophragmoides joukowskyi*, 23-48.
- Chen, Z., Lavoie, D., Jiang, C., Duchesne, M. J. ve Malo, M. (2016). *Geological characteristics and petroleum resource assessment of the Macasty Formation, Anticosti Island, Québec, Canada*. Ottawa, Ontario, Canada: Geological Survey of Canada.
- Clark, J. P. ve Philp, R. P. (1989). Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the Black Creek Basin, Alberta. *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 37(4), 401-416.

- Clementz, D. M., Demaison G. J. ve Daly A. R. (1979). Well Site Geochemistry by Programmed Pyrolysis. Proceedings of The 11th Annual Offshore Technology Conference, Houston, OTC 3410, 1, 465-470.
- Coffin, R. B., Fry, B., Peterson, B. J. ve Wright, R. T. (1989). Carbon isotopic compositions of estuarine bacteria. *Limnology and Oceanography*, 34, 1305–1310.
- Colom, G. (1939). Tintinnidos fosiles (Infusorios Oligotricos). *Las Ciencias*, 4, 815-25.
- Colom, G. (1948). Fossil tintinnids: loricated infusoria fo the order of the oligotricha. *Journal of Paleontology*, 233-263.
- Connan, J., Bouroulllec, J., Dessort, D. ve Albrecht, P. (1986). The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: a molecular approach. *Organic Geochemistry*, 10, 29–50.
- Cranwell, P.A. (1984). Lipid geochemistry of sediments from Upton Broad, a small productive lake. *Organic Geochemistry*, 7, 25-37.
- Curiale, J. A., Cameron, D. ve Davis, D. V. (1985). Biological marker distribution and significance in oils and rocks of the Monterey Formation, California. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 271–288.
- Çoğulu, H. E. (1975). Gümüşhane Rize Bolgelerinde Petrolojik ve Jeokronometrik Arastirmalar. Istanbul Tek. Üniv. Kütüphanesi, No. 1034, Istanbul.
- Delaloye, M., Çoğulu, E. ve Chessex, R. (1972). Etude Geochronometrique des Massifs Cristallins de Rize et de Gümüşhane, Pontides Orientales (Turguie): C.R. des Seances, SPHN, Ceneve, NS, 7/2-3, 43–52.
- Dembicki, Jr. H. (2017). *Petroleum geochemistry for exploration and production*. Elsevier.
- Deng, H. W. ve Qian, K. (1993). Sedimentary geochemistry and environmental analysis. *Gansu Science and Technology Press: Lanzhou, China*, 30-50.
- Didyk, B. M., Simoneit, B. R. T. ve Brassell, S. C. (1978). Geochemical Indicators of Paleoenvironmental Conditions of Sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Dokuz, A. (2000). *Yusufeli Yöresinin Jeolojisi, Jeotektoniği, Magmatik-Metamorfik Kayaçların Jeokimyası ve Petrojenezi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Dokuz, A. ve Tanyolu, E. (2006). Geochemical Constraints on the Provenance, Mineral Sorting and Subaerial Weathering of Lower Jurassic and Upper Cretaceous Clastic Rocks from the Eastern Pontides, Yusufeli (Artvin), NE Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 15, 181-209.

- Dokuz, A. (2011). A Slab Detachment and Delamination Model for the Generation of Carboniferous High-Potassium I-Type Magmatism in the Eastern Pontides, NE Turkey: The Köse Composite Pluton. *Gondwana Research*, 19, 926-944.
- Dokuz, A., Uysal, I., Kaliwoda, M., Karsli, O., Ottley, C.J. ve Kandemir, R. (2011). Early abyssal and late SSZ-type vestiges of the Rheic oceanic mantle in the Variscan basement of the Sakarya Zone, NE Turkey: implications for the sense of subduction and opening of the Paleotethys. *Lithos*, 127, 176–191.
- Dokuz, A., Uysal, İ., Siebel, W., Turan, M., Duncan, R. ve Akçay, M. (2013). Post-Collisional Adakitic Volcanism in the Eastern Part of the Sakarya Zone, Turkey: Evidence for Slab and Crustal Melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 166, 1443– 1468.
- Dokuz, A., Uysal, İ., Dilek, Y., Karşlı, O., Meisel, T. ve Kandemir, R. (2015). Geochemistry, Re–Os isotopes and highly siderophile element abundances in the Eastern Pontide peridotites (NE Turkey): Multiple episodes of melt extraction–depletion, melt–rock interaction and fertilization of the Rheic Ocean mantle. *Gondwana Research*, 27, 612–628.
- Dokuz, A., Aydınçakır, E., Kandemir, R., Karşlı, O., Siebel, W., Derman, A.S. ve Turan, M. (2017). Late Jurassic Magmatism and Stratigraphy in the Eastern Sakarya Zone, Turkey: Evidence for the Slab Breakoff of Paleotethyan Oceanic Lithosphere. *The Journal of Geology*, 125, 1-31.
- Eglinton, G. ve Hamilton, R. J. (1967). Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156.
- Ekweozor, C.M. ve Udo, O.T. (1988). The oleananes: origin, maturation and limits of occurrence in Southern Nigeria sedimentary basins. In: *Organic Geochemistry in Petroleum Exploration*, Elsevier, pp. 131–140.
- Elias, V.O., Simoneit, B.R. ve Cardoso, J.N. (1997). Even n-alkane predominances on the Amazon shelf and a Northeast Pacific hydrothermal system. *Naturwissenschaften*, 84, 415-420.
- El-Sabagh, S. M., El-Naggar, A. Y., El Nady, M. M., Ebiad, M. A., Rashad, A. M. ve Abdullah, E. S. (2018). Distribution of triterpanes and steranes biomarkers as indication of organic matters input and depositional environments of crude oils of oilfields in Gulf of Suez, Egypt. *Egyptian journal of petroleum*, 27(4), 969-977.
- Ensminger, A. (1977). *Evolution de Composés Polycycliques Sediments. These de Doctorat es-Science, University L. Pasteur*, 149 p.
- Eren, M. (1983). *Gümüşhane-Kale Arasının Jeolojisi ve Mikrofasiyes İncelemesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Eren, M. ve Tasli, K. (2002). Kilop Cretaceous Hardground (Kale, Gümüşhane, NE Turkey): Description And Origin. *Journal Of Asian Earth Sciences*, 20/5, 433-448.
- Espitalié, J., Laporte, J. L. Madec, M., Marquis, F., Leplat, P., Paulet, J. ve Boutefeu, A. (1977). Methode rapide de caracterisation des roches meres de leur potentiel petrolier et de leur degre d'evolution. *Rev. Inst. Fr. Pet*, 32, 23-42.
- Espitalie, J. (1982). Syntheses Geologiques et Geochimie. *Institute Français du Pétrole*, 7020.
- Espitalié, J., Deroo, G. ve Marquis, F. (1985). La pyrolysis rock-eval applications, Premiere Partie. *Revue de l'Institut français du Pétrole*, 40, 563-579.
- Eyüboğlu, Y. (2006). *Doğu Pontid Magmatik Yayında (KD Türkiye) Alaska-Tip Mafik-Ultramafiklerin Tanımı ve Jeotektonik Önemi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Eyüboğlu, Y., Bektaş, O., Seren, A., Maden, N., Jacoby, W.R. ve Özer, R. (2006). Three Axial Extensional Deformation and Formation of Liassic Rift Basins in the Eastern Pontides (NE Turkey). *Geologica Carpathica*, 57, 337-346.
- Eyüboğlu, Y., Chung, S.L., Santosh, M., Dudas, F.O. ve Akaryalı, E. (2011). Transition from Shoshonitic to Adakitic Magmatism in the Eastern Pontides, NE Turkey: Implications for Slab Window Melting. *Gondwana Research*, 19, 2, 413-429.
- Eyüboğlu, Y. (2015). Petrogenesis and U-Pb Zircon Chronology of Felsic Tuffs Interbedded with Turbidites (Eastern Pontides Organic Belt, NE Turkey): Implications for Mesozoic Geodynamic Evolution of the Eastern Mediterranean Region and Accumulation Rates of Turbidite Sequences. *Gondwana Research*, 212-215, 74-92.
- Farriomond, P., Bevan, J. C. ve Bishop, A. N. (1999). Tricyclic terpane maturity parameters: Response to heating by an igneous intrusion. *Organic Geochemistry*, 30 (8), 1011–1019.
- Ficken, K. J., Li, B., Swain, D. L. ve Eglinton, G. (2000). An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry*, 31, 745–749.
- Galarraga, F., Reategui, K., Martínez, A., Martínez, M., Llamas, J. F. ve Márquez, G. (2008). V/Ni ratio as a parameter in the palaeoenvironmental characterization of nonmature medium-crude oils from several Latin American basins. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 61:9–14.

- Gao, G., Yang, S., Ren, J., Zhang, W. ve Xiang, B. (2018). Geochemistry and depositional conditions of the carbonate-bearing lacustrine source rocks: A case study from the Early Permian Fengcheng Formation of Well FN7 in the northwestern Junggar Basin. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 162, 407-418.
- Garrigues, P., Saptorahardjo, A., Gonzalez, C., Wehrung, P., Albrecht, P., Saliot, A. ve Ewald, M. (1986). Biogeochemical aromatic markers in the sediments from Mahakam Delta (Indonesia). *Organic geochemistry*, 10, 959-964.
- Gedik, İ., Kırmacı, Z., Çapkinoğlu, Ş., Özer, E. ve Eren, M. (1996). Doğu Pontidler'in Jeolojik Gelişimi. KTÜ Jeoloji Mühendisliği Bölümü 30. Yıl Sempozyumu Bildiriler Kitabı, Cilt II, 654-677.
- George, S. C., Ruble, T. E., Dutkiewicz, A. ve Eadington, P. J. (2001). Assessing the maturity of oil trapped in fluid inclusions using molecular geochemistry data and visually-determined fluorescence colours. *Applied Geochemistry*, 16 (4), 451-473.
- Gorbachik, T. N. (1959). Noviiie vidi foraminiferi iz nijnevomela Krima i Servo-zapadno Kavkaza. *Paleontologicheskii Zhurnal*, 1, 78-91.
- Guenther, F., Aichner, B., Siegwolf, R., Xu, B., Yao, T. ve Gleixner, G. (2013). A synthesis of hydrogen isotope variability and its hydrological significance at the Qinghai–Tibetan Plateau. *Quaternary International*, 313-314, 3-6.
- Güven, İ. H. (1993). Doğu Pontidler'in 1/250.000 ölçekli kompilasyonu. M.T.A. Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Güven İ. H. (1993). 1/25.000 Ölçekli Sayısal Jeoloji Haritaları, Trabzon G42-c3 Paftası, Türkiye Jeoloji Veri Tabanı, Jeoloji Etütleri Dairesi Başkanlığı, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Hacıoğlu, T. (1983). *Kale-Vavuk Dağı (Gümüşhane) Arasının Jeolojisi ve Mikrofaşiyes İncelemesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 121.
- Haines, E. B. (1976). Stable carbon isotope ratios in the biota, soils and tidal water of a Georgia salt marsh. *Estuarine and Coastal Marine Science*. 4, 609-616.
- Hakimi, M. H., Abdullah, W. H. ve Shalaby, M.R. (2010). Organic geochemistry and thermal maturity of the Madbi Formation, East Shabowah Oil fields, Masila Basin, Yemen. *Bulletin of the Geological Society of Malaysia*, 56, pp. 41-48.
- Hakimi, M. H., Abdullah, W. H., Alqudah, M., Makeen, Y. M. ve Mustapha, K. A. (2016). Organic geochemical and petrographic characteristics of the oil shales in the Lajjun area, Central Jordan: Origin of organic matter input and preservation conditions. *Fuel*, 181, 34-45.

- Hamilton, W. J. (1842). *Researches In Asia Minor, Pontus and Armenia with Some Account of Their Antiquities and Geology (Volume I.)*. London, England.
- Hofker, J. (1965). Some foraminifera from the Aptian-Albian passage of northern Spain. *Leidse Geologische Mededelingen*, 33, 183-189.
- Holba, A. G., Dzou, L. I., Wood, G. D., Ellis, L., Adam, P., Schaeffer, P., ... Hughes, W. B. (2003). Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from freshbrackish water environments. *Organic Geochemistry*, 34, 441–469.
- Hosseini, Z., Mahboubi, A., Moussavi-Harami, R., Swennen, R., MahmudyGharaie, M.H. ve Khajehzadeh, A. (2021). Geochemical analysis of Shemshak shale formation in Gushfl Mine (Iran): paleo-depositional environment and organic matter thermal maturity. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 11(2):22–29.
- Hoş Çebi, F., Korkmaz, S. ve Akçay, M. (2009). Trace element geochemistry of Jurassic Coals from eastern Black Sea Region, NE-Turkey. *Energy Sources, Part A*, 31; 664- 670.
- Huang, W. Y. ve Meinschein, W. G. (1979). Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739–745.
- Huang, H. ve Pearson, M. J. (1999). Source rock palaeoenvironment sand controls on the distribution of dibenzothiophenesin lacustrine crude oils, Bohai Bay Basin, Eastern China. *Organic Geochemistry*, 30:1455–1470.
- Hughes, W. B., Holbaa, G. ve Dzou, L. I. P. (1995). The Ratio of Dibenzothiophene to Phenanthrene and Pristane to Phytane as Indicators of Depositional Environment and Lithology of Petroleum in Source Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3581-3598.
- Hunt, J. M. (1979). *Petroleum geochemistry and geology*: W. H. Freeman. San Francisco, 617 p.
- Hunt, J. M. (1995). *Petroleum geochemistry and geology*. W. H. Freeman and Company, New York, 743 s.
- Hunt, J. M. (1996). *Petroleum geochemistry and geology (second edition)*. W. H. Freeman and Company, New York, 850p.
- Jarvie, D. M. (1991). Total Organic Carbon (TOC) Analysis. (Merill, R.K., Ed.), Source and Migration Processesand Evalution Techniques, Tulsa, American Association Of Petroleum Geologist, Treatise of Petroleum Geology Handbook of Petroleum Geology, 113-118.

- Jarvie, D. M. ve Tobey, M. H. (1999). *TOC, Rock-Eval and Sr Analyzer Interpretive Guidelines*. In Application Note 99-4, Humble Instruments and Services, Inc. Geochemical Services Division, Texas.
- Jarvie D.M., Claxton B.L., Henk F. ve Breyer J.T. (2001). *Oil and shale gas from the Barnett Shale, Ft, Worth Basin, Texas (abs)*, AAPG Annual Meeting Program, pp. A100.
- Jiamo, F., Guoying, S., Pingan, P., Brassell, S. C., Eglinton, G. ve Jigang, J. (1986). Peculiarities of salt lake sediments as potential source rocks in China. *Organic Geochemistry*, 10(1-3), 119-126.
- Jones, R. W. (1984). Comparison of carbonate and shale source rocks. In: Palacas, J. (Ed.), *Petroleum Geochemistry and Source Potential of Carbonate Rocks: AAPG Studies in Geology*, p. 18.
- Kandemir, R. (2004). *Gümüşhane ve Yakın Yöresindeki Erken-Orta Jura Yaşlı Şenköy Formasyonu'nun Çökel Özellikleri ve Birikim Koşulları*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kandemir, R. ve Yılmaz C. (2009). Lithostratigraphy, Facies, and Deposition Environment of the Lower Jurassic Ammonitico Rosso Type Sediments (ARTS) in the Gümüşhane Area, NE Turkey: Implications for the Opening of the Northern Branch of the NeoTethys Ocean. *Journal of Asian Earth Sciences*, 34, 586-598.
- Kara Gülbay, R. (2004). *Kuzeybatı Anadolu'daki bitümlü şeyllerin organik jeokimyasal özellikleri, çökelme ortamları ve hidrokarbon potansiyeli*. Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kara Gülbay, R., Kırmacı, M. Z. ve Korkmaz, S. (2012). Organic Geochemistry And Depositional Environment Of The Aptian Bituminous Limestone In The Kale Gümüşhane Area (NE-Turkey): An Example Of Lacustrine Deposits On The Platform Carbonate Sequence. *Organic Geochemistry*, 49: 6-17.
- Karlı, O., Chen, B., Aydın, F. ve Şen, C. (2007). Geochemical and Sr-Nd-Pb isotopic compositions of the Eocene Dölek and Sarıççek plutons, Eastern Turkey: Implications for magma interaction in the genesis of high-K calc-alkaline granitoids in a post-collision extensional setting. *Lithos*, 98, 67-96.
- Karlı, O., Dokuz, A. ve Kandemir R. (2016). Subduction-related Late Carboniferous to Early Permian Magmatism in the Eastern Pontides, the Camlik and Casurluk plutons: Insights from geochemistry, whole-rock Sr-Nd and in situ zircon LuHf isotopes, and U-Pb geochronology. *Lithos*, 266, 98-114.

- Kaygusuz, A., Siebel, W., Şen, C. ve Satır, M. (2008). Petrochemistry and petrology of I-type granitoids in an arc setting: the composite Torul Pluton, Eastern Pontides, NE Turkey. *International Journal of Earth Sciences*, 97, 739-764.
- Kaygusuz, A. ve Aydınçakır, E. (2009). Mineralogy, Whole-Rock and Sr-Nd Isotope Geochemistry of Mafic Microgranular Enclaves in Cretaceous Dağbaşı Granitoids, Eastern Pontides, NE Turkey: Evidence of Magma Mixing, Mingling and Chemical Equilibration. *Chemie der Erde Geochemistry*, 69, 247–277, 85.
- Kaygusuz, A., Chen, B., Arslan, Z., Siebel, W. ve Şen, C. (2009). U-Pb SHRIMP zircon ages, geochemical and Sr–Nd isotopic compositions of the Late Cretaceous I-type Sariosman pluton, Eastern Pontides, NE Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 18, 549-581.
- Kaygusuz, A., Siebel, W., İlbeyli, N., Arslan, M., Satır, M. ve Şen, C. (2010). Insight Into Magma Genesis at Convergent Plate Margins – A Case Study From the Eastern Pontides (NE Turkey). *Journal of Mineralogy and Geochemistry*, 187/3, 265 – 287.
- Kaygusuz, A., Arslan, M., Siebel, W. ve Şen, C. (2011). Geochemical and Sr-Nd İstotopic Characteristics of Post-Collisional Calc-Alkaline Volcanics in the Eastern Pontides (NE Turkey). *Turkish Journal of Earth Sciences*, 20, 137-159.
- Kaygusuz, A., Arslan, M., Siebel, W., Sipahi, F. ve İlbeyli, N. (2012). Geochronological evidence and tectonic significance of Carboniferous magmatism in the southwest Trabzon area, eastern Pontides, Turkey. *International Geology Review*, 54(15), 1776-1800.
- Kaygusuz, A., Arslan, M., Siebel, W., Sipahi, F., İlbeyli, N. ve Temizel, İ. (2014). LAICP MS zircon dating, whole-rock and Sr-Nd-Pb-O isotope geochemistry of the Camiboğazı pluton, Eastern Pontides, NE Turkey: Implications for lithospheric mantle and lower crustal sources in arc-related I-type magmatism. *Lithos*, 192-195, 271-290.
- Kaygusuz, A. ve Öztürk, M. (2015). Geochronology, geochemistry, and petrogenesis of the Eocene Bayburt intrusions, Eastern Pontide, NE Turkey: Implications for lithospheric mantle and lower crustal sources in the high-K calc-alkaline magmatism. *Journal of Asian Earth Sciences*, 108, 97-116.
- Kaygusuz, A., Arslan, M., Sipahi, F. ve Temizel, İ. (2016). U–Pb zircon chronology and petrogenesis of Carboniferous plutons in the northern part of the Eastern Pontides, NE Turkey: Constraints for Paleozoic magmatism and geodynamic evolution. *Gondwana Research*, 39, 327-346.

- Kaygusuz, A., Yücel, C., Arslan, M., Temizel, İ., Yi, K., Jeong, Y. J., ... Sipahi, F. (2020). Eocene I-type magmatism in the Eastern Pontides, NE Turkey: Insights into magma genesis and magma-tectonic evolution from whole-rock geochemistry, geochronology and isotope systematics. *International Geology Review*, 62(11), 1406-1432.
- Kaygusuz, A., Yücel, C., Aydınçakır, E., Gücer, M.A. ve Ruffet, G. (2022). ^{40}Ar – ^{39}Ar dating, whole-rock and Sr-Nd isotope geochemistry of the Middle Eocene calc-alkaline volcanic rocks in the Bayburt area, Eastern Pontides (NE Turkey): Implications for magma evolution in an extension-related setting. *Mineralogy and Petrology*, 116, 379-399.
- Kesgin, Y. (1983). *Bayburt (Gümüşhane) İlçesi Akşar Köyü ve Güneybatısının Jeolojik İncelemesi*. Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Keskin, İ. (1986). 1/25.000 Ölçekli Sayısal jeoloji Haritaları, Trabzon H43-d2 Paftası, Türkiye Jeoloji Veri Tabanı, Jeoloji Etütleri Daire Başkanlığı, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Ketin, İ. (1950). Bayburt Bölgesinin Jeolojisi. MTA Enstitüsü, Derleme, Rapor No. 1949, (yayınlanmamış).
- Ketin, İ. (1951). Bayburt bölgesinin Jeolojisi Hakkında. İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Mecmua 21, 113-127.
- Ketin, İ. (1966). Türkiye'nin Tektonik birlikleri. MTA Yayını, No:66, Ankara, 20-34.
- Ketin, İ. ve Canitez, N. (1972). Yapısal Jeoloji. İTÜ Kütüphanesi, 520, İstanbul.
- Kırmacı, Z. (1992). *Alucra-Gümüşhane-Bayburt Yörelerindeki (Doğu Pontid Güney Zonu) Üst Jura-Alt Kretase Yaşlı Berdiga Kireçtaşı'nın Sedimentolojik İncelemesi*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kırmacı, M. Z., Koch, R. ve Bucur, J. I. (1996). An Early Cretaceous Section In The Kırcaova Area (Berdiga Limestone, NE-Turkey) and Its Correlation With Platform Carbonates In W-Slovenia. *Facies*, 34, 1-22.
- Kırmacı, M. Z. (2000). Geç Jura Yaşlı Karbonat Platformunun Litofasiyes Özellikleri Ve Evrimi, Uluçayır Yöresi (Bayburt, Doğu Pontidler). *Türkiye Jeoloji Bülteni*, Cilt 43, Sayı 2, 33-47.
- Kırmacı, M. Z., Yıldız, M., Kandemir, R. ve Eroğlu Gümrük, T. (2018). Multistage dolomitization in Late Jurassic–Early Cretaceous platform carbonates (Berdiga Formation), Başoba Yayla (Trabzon), NE Turkey: Implications of the generation of magmatic arc on dolomitization. *Marine and Petroleum Geology*, 89, 515–529.

- Killops, S. ve Killops, V. (2005). *Introduction to Organic Geochemistry*. Second edition, Blackwell Science Ltd., ISBN 0-632-06504-4.
- Koch, R., Bucur, I. I., Kırmacı, M. Z., Eren, M. ve Taslı, K. (2008). Upper Jurassic and Lower Cretaceous Carbonate Rocks of The Berdiga Limestone-Sedimentation on an onbound Platform with Volcanic and Episodic Siliciclastic İnflux. Biostratigraphy, Facies and Diagenesis (Kırcaova, Kale-Gümüşhane Area; NE-Turkey). *Neues Jahrbuch Für Geologie Und Palaontologie*, 247, 23-61.
- Kolaczowska, E., Slougui, N. E., Watt, D. S., Maruca, R. E. ve Moldowan, J. M. (1990). Thermodynamic stability of various alkylated, dealkylated and rearranged 17 α -and 17 β -hopane isomers using molecular mechanics calculations. *Organic geochemistry*, 16(4-6), 1033-1038.
- Korkmaz, S. ve Baki, Z. (1984). Demirözü (Bayburt) yöresinin stratigrafisi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 5, 107-115.
- Korkmaz, S. (1993). Tonya-Düzköy (GB Trabzon) Yöresinin Stratigrafisi. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 36 (1), 151-158.
- Kostova, I., Zdravkov, A., Bechtel, A., Botoucharov, N., Groß, D., Dochev, D. ve Apostolova, D. (2022). Characterization of organic matter from the Cretaceous sedimentary and volcano-sedimentary strata from Livingston Island, Antarctic Peninsula: Insights from organic petrology, molecular proxies and carbon and hydrogen isotopes. *International Journal of Coal Geology*, 252, 103940.
- Köster, J., Van Kaam-Peters, H. M., Koopmans, M. P., De Leeuw, J. W. ve Damsté, J. S. S. (1997). Sulphurisation of homohopanoids: Effects on carbon number distribution, speciation, and 22S22R epimer ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, 2431-2452.
- Kumar, D., Ghosh, S., Tiwari, B., Varma, A. K., Mathews, R. P. ve Chetia, R. (2021). Palaeocene-Eocene organic sedimentary archives of Bikaner-Nagaur Basin, Rajasthan, India: An integrated revelation from biogeochemical and elemental proxies. *International Journal of Coal Geology*, 247, 103848.
- Lafargue, E., Marquis, F. ve Pillot, D. (1998). Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, production, and soil contamination studies. *Revue de l'institut français du pétrole*, 53, 421-437.
- Lamb, A. L., Wilson, G. P. ve Leng, M. J. (2006). A review of coastal palaeoclimate and relative sea-level reconstructions using $\delta^{13}\text{C}$ and C/N ratios in organic material. *Earth-Science Reviews*, 75, 29-57.

- Lashin, A., Hakimi, M. H., AlGhamdi, F., Amao, A. M., AlQuraishi, A., Fattah, K. A., ve Laboun, A. B. (2023). Elemental Geochemistry and Biomarker Measurements of the Silurian Shale of Qusaiba Formation, Tayma Area, Northwestern Saudi Arabia: Implication for Organic Matter Input and Paleoenvironmental Conditions. *Minerals*, 13(4), 468.
- Lijmbach, G. W. M. (1975). On the origin of petroleum. Proceedings of the 9th World Petroleum Congress, Applied Science Publisher, London, 357–369.
- Li, B., Zhuang, X., Li, J., Querol, X., Font, O. ve Moreno N. (2016). Geological controls on mineralogy and geochemistry of the Late Permian coals in the Liulong Mine of the Liuzhi Coalfield, Guizhou Province, Southwest China. *International Journal of Coal Geology*, 154–155:1–15.
- Liu, B. J. (1980). *Sedimentary Petrology*. Beijing, Geological Publishing House, pp. 286–289.
- Liu, Y. J., Cao, L. M., Li, Z. L., Wang, H. N., Chu, T. Q. ve Zhang, J. R. (1984). *Element Geochemistry*. Science Press, Beijing, pp 283–372 (in Chinese).
- Lloyd, A. J. (1962). Polymorphinid, miliolid and rotaliform foraminifera from the type Kimmeridgian. *Micropaleontology*, 8, 369-383.
- Loureiro, M., R. ve Cardoso, J. N. (1990). Aromatic hydrocarbons in the Paraiba Valley oil shale. *Organic geochemistry*, 15, 351-359.
- Lozo, F. E. (1944). Biostratigraphic relations of some north Texas Trinity and Fredericksburg (Comanchean) foraminifera. *The American Midland Naturalist*, 31, 513-582.
- Mackenzie, A. S., Patience, R. L. ve Maxwell, J. R. (1981). *Molecular changes and the maturation of sedimentary organic matter*. In: Atkinson, G., Zuckerman, J. (Eds.), *Origin and Chemistry of Petroleum*, pp. 1–31.
- Mackenzie, A. S., Patience, R. L., Yon, D. A. ve Maxwell, J. R. (1982b). The effect of maturation on the configurations of acyclic isoprenoid acids in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 783–92.
- Mann, U., Korkmaz, S., Boreham, C. J., Hertle, M., Radke, M. ve Wilkes, H. (1998). Regional Geology, Depositional Environment and Maturity of Organic Matter of Early to Middle Jurassic Coals, Coaly Shales, Shales and Claystones from the Eastern Pontides, NE Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 37, 3-4, 257-286.

- McCarthy, K., Rojas, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K. ve Stankiewicz, A. (2011). Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. *Oilfield Review Summer-Schlumberger*, 23(2), 32-43.
- Mello, M. R., Gaglianone, P. C., Brassell, S. C. ve Maxwell, J. R. (1988). Geochemical and biological marker assessment of depositional environments using Brazilian offshore oils. *Marine and petroleum Geology*, 5(3), 205-223.
- Merrill, R. K. (1991). *Source and migration processes and evaluation techniques* (R. K. Merrill, ed.). Oklahoma, USA.
- Meyers, P. A. (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary OM. *Chemical Geology*, 114, 289–302.
- Meyers, P. A. ve Ishiwatari, R. (1995). *Organic matter accumulation records in lake sediments*. In: Lerman, A., Imboden, D.M., Gat, J.R. (Eds.), *Physics and Chemistry of Lakes*, Springer, Berlin.
- Middelburg, J. J. ve Nieuwenhuize, J. (1998). Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. *Marine Chemistry*, 60, 217–225.
- Mille, G., Asia, L., Guiliano, M., Malleret R. ve Doumenq, P. (2007). Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean Sea (Gulf of Fos area, France). *Marine Pollution Bulletin*, 54, 566- 575.
- Moldowan, J. M., Seifert, W. K. ve Gallegos, E. J. (1985). Relationship Between Petroleum Composition and Depositional Environment of Petroleum Source Rocks. *AAPG Bulletin*, 69, 1255–1268.
- Moldowan, J. M., Sundararaman, P. ve Schoell, M. (1986). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the lower Toarcian of SW-Germany. *Organic Geochemistry*, 10, 915–926.
- Moldowan, J. M. ve Fago, F. J. (1986). Structure and significance of a novel rearranged monoaromatic steroid hydrocarbon in petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(3), 343-351.
- Moldowan, J. M., Dahl, J., Huizinga, B. J., Fago, F. J., Hickey, L. J., Peakman, T.M. ve Taylor, D. (1994). The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms. *Science*, 265 (5173), 768– 771.
- Moore, W. J., McKee E. H. ve Akıncı, Ö. (1980). Chemistry And Chronology Of Plutonic Rocks İn The Pontid Montains, Northern Turkey. *European Copper Deposits*, 209-216.

- MTA, (2002). 1/25.000 ölçekli Trabzon-H43-a1 paftası jeoloji haritası. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- MTA, (2002). 1/25.000 ölçekli Trabzon-H42-b1 paftası jeoloji haritası. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- MTA, (2002). 1/25.000 ölçekli Trabzon-H42-b2 paftası jeoloji haritası. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Mukhopadhyay, P. K., Wade, J. A. ve Kruger, M. A. (1995). Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin, Canada. *Organic Geochemistry*, 22, 1, 85-104.
- Murgeanu, G. Ve Filipescu, M. G. (1933). Calpionella carpathica n. sp. dans les Carpathes roumaines. *Notationes Biologicae*, 1(2), 63-64.
- Nazir, A. ve Fazeelat, T. (2014). Petroleum geochemistry of Lower Indus Basin, Pakistan: I. Geochemical interpretation and origin of crude oils. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 122, 173–179.
- Neagu, T. (1984). Nouvelles donnees sur la morphologie du test, sur la systematique et la nomenclature des miliolides agatisthegues du Mesozoique. *Revista española de micropaleontologia*, 16(1-3), 75-90.
- Nebert, K. (1961). Kelkit Çayı ve Kızılırmak (Kuzeydoğu Anadolu) Nehirleri Meca Bölgelerinin Jeolojik Yapısı. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 57, 1-49.
- Neumann, M. (1965). Contribution a l'étude de quelques Lituolidés du Cénomaniien de l'île Madame (Charente-Maritime). *Revue de Micropaléontologie*, 8, 90-95.
- Noble, R. A. (1991). Geochemical techniques in the relation to organic matter. In: *Source and migration processes and evaluation techniques*. R.K., Merrill, Ed., American Association of Petroleum Geologists, Treatise of Petroleum Geology, Handbook of Petroleum Geology, 97-102.
- Nytoft, H. P. ve Bojesen-Koefoed, J. A. (2001) . 17 α (H), 21 α (H)-hopane: Natural and synthetic. *Organic Geochemistry*, 32 : 841– 856.
- Ogura, K., Machihara, T. ve Takada, H. (1990). Diagenesis of biomarkers in Biwa lake sediments over 1 million years. *Organic Geochemistry*, 16, 805-813.
- Okay, A. I. (1984). The Geology of the Ağvanis Metamorphic Rocks and Neighbouring Formations. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 99/100, 16-36.
- Okay, A. I. ve Şahintürk, Ö. (1997). *Geology of the Eastern Pontides Regional and Petroleum Geology of the Black Sea and Surrounding Region*. In: Robinson A.G. (Ed.), The American Association of Petroleum Geologists Memoir, 68, 291-311.

- Okay, A. I. ve Tüysüz, O. (1999). *Tethyan sutures of northern Turkey*. In: Durand, B., Jolivet, L., Horvath, F., Serane, M. (Eds.), *The Mediterranean Basins: Tertiary extension within the Alpine Orogen*, Geological Society, London Special Publications, 156, 475–515.
- Özcan, A., Erkan, A., Keskin, A., Keskin, E., Oral, A., Özer, S., ... Tekeli, O. (1980). Amasya-Turhal Arasındaki Bölgenin Jeolojisi. MTA Raporu, 6722, 1-42.
- Özer, E. (1984). Bayburt (Gümüşhane) yöresinin jeolojisi. *Karadeniz Teknik Üniversitesi Dergisi*, Jeoloji, 3/1-2, 77- 89.
- Özsayar, T., Pelin, S. ve Gedikoğlu, A. (1981). Doğu Pontidler’de Kretase. *KTÜ Yerbilimleri Dergisi*, 1, 65-114.
- Özyurt, M. (2019). *Gümüşhane (Kd Türkiye) Yöresinde Yüzeyleyen Üst Jura-Alt Kretase Platform Karbonatlarındaki (Berdiga formasyonu) Dolomitleşmenin Kökeni. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.*
- Özyurt, M., Al-Aasm, I. ve Kirmaci, M. Z. (2019). *Diagenetic Evolution of Upper Jurassic-Lower Cretaceous Berdiga Formation, NE Turkey: Petrographic and Geochemical Evidence*. In *Paleobiodiversity and Tectono-Sedimentary Records in the Mediterranean Tethys and Related Eastern Areas*; Boughdiri, M., Bádenas, B., Selden, P., Jaillard, E., Bengtson, P., Granier, B.R.C., Eds.; Springer: London, UK; Berlin/Heidelberg, Germany,, pp. 175–177.
- Palacas, J. G., Anders, D. E. ve King, J. D. (1984). *South Florida Basin-A prime example of carbonate source rocks of petroleum*. In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. J.G., Palacas, Ed., AAPG Studies of Geology, 18, 71- 96.
- Pan, J., Ge, T., Liu, W., Wang, K., Wang, X., Mou, P., ... Niu, Y. (2021). Organic matter provenance and accumulation of transitional facies coal and mudstone in Yangquan, China: Insights from petrology and geochemistry. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 94, 104076.
- Pelin, S. (1977). *Alucra (Giresun) Güneydoğu Yöresinin Petrol Olanakları Bakımından İncelenmesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, KTÜ Yer Bilimleri Fakültesi, No:13, Trabzon.
- Peters, K. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG bulletin*, 70(3), p. 318-329.
- Peters, K. E. ve Moldowan, J. M. (1993). *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.

- Peters, K. E. ve Cassa M. R. (1994). *Applied source rock geochemistry*. in L.B. Magoon and W.G. Dow, eds., *The petroleum system from source to trap: AAPG Memoir*, 60, p. 93-120.
- Peters, K. E., Walters, C. C. ve Moldowan, J. M. (2005). *The Biomarker Guide, Volume 2, In: Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Peterson, B. J., Fry, B., Hullar, M., Saupe, S. ve Wright, R. (1994). The distribution and stable carbon isotope composition of dissolved organic carbon in estuaries. *Estuaries*, 17, 111–121.
- Philp, P., Symcox, C., Wood, M., Nguyen, T., Wang, H. ve Kim, D. (2021). Possible explanations for the predominance of tricyclic terpanes over pentacyclic terpanes in oils and rock extracts. *Organic Geochemistry*, 155, 104220.
- Plummer, C.C., Carlson, D.H. ve Hammersley, L. (2016). *Physical Geology*. Fifteenth Edition, Published by McGraw-Hill Education, 2 Penn Plaza, New York, NY 10121.
- Powell, T. G. ve McKirdy, D. M. (1973). Relationship between ratio of pristane to phytane, crude oil composition and geological environment in Australia. *Nature*, 243, 37–9.
- Poynter, J. ve Eglinton, G. (1990). 14. *Molecular composition of three sediments from hole 717c: The Bengal fan*. In *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific results* (Vol. 116, pp. 155-161).
- Punyu, V. R., Hariji, R. R., Bhosle, N. B., Sawant, S. S. ve Venkat, K. (2013). n-Alkanes in surficial sediments of Visakhapatnam harbour, east coast of India. *Journal of Earth System Science*, 122 (2), 467- 477.
- Qiao, J., Baniasad, A., Zieger, L., Zhang, L., Luo, Q. ve Littke, R. (2021). Paleo-depositional environment, origin and characteristics of organic matter of the Triassic Chang 7 Member of the Yanchang Formation throughout the mid-western part of the Ordos Basin, China. *International Journal of Coal Geology*, 237, 103636.
- Ourisson, G., Albrecht, P. ve Rohmer, M. (1979). The hopanoids: palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, 51(4), 709-729.
- Ourisson, G., Albrecht, P. ve Rohmer, M. (1984). The microbial origin of fossil fuels. *Scientific American*, 251(2), 44-51.

- Radke, M., Welte, D. H. ve Willsch, H. (1982). Geochemical study on a well in the Western Canada Basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1), 1-10.
- Radke, M., Welte, D. H. ve Willsch, H. (1986). Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10, 51–63.
- Radke, M. (1987). Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. *Advances in petroleum geochemistry*, 2, 141-207.
- Radke, M. ve Willsch, H. (1994). Extractable Alkylidibenzothiophenes in Posidonia Shale (Toarcian) Source Rocks: Relationship of Yields to Petroleum Formation and Expulsion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 23, 5223-5244.
- Reimann C. ve de Caritat P. (1998). Chemical Elements in the Environment. Springer-Verlag, New York Inc, New York, p 397.
- Resmi, P., Manju, M. N., Gireeshkumar, T. R., Ratheesh Kumar, C. S. ve Chandramohanakumar, N. (2016). Source characterisation of Sedimentary organic matter in mangrove ecosystems of northern Kerala, India: Inferences from bulk characterisation and hydrocarbon biomarkers. *Regional Studies in Marine Science*, 7, 43-54.
- Riolo, J. ve Albrecht, P. (1985). Novel rearranged ring C monoaromatic steroid hydrocarbons in sediments and petroleums. *Tetrahedron letters*, 26(22), 2701-2704.
- Riva, A., Caccialanza, P. G. ve Quagliaroli, F. (1988). Recognition of 18 β (H) oleanane in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter. *Organic Geochemistry*, 13(4-6), 671-675.
- Robinson, K.M. (1987). An overview of source rocks and oils in Indonesia. Proceedings of the Indonesian Petroleum Association, 16th Annual Convention, 97-122.
- Rodrigues, B., Duarte, L. V., Mendonça Filho, J. G., Santos, L. G. ve de Oliveira, A.D. (2016). Evidence of terrestrial organic matter deposition across the early Toarcian recorded in the northern Lusitanian Basin, Portugal. *International Journal of Coal Geology*, 168, 35–45.
- Rohmer, M. ve Ourisson, G. (1976). Dérivés du bactériohopane: variations structurales et répartition. *Tetrahedron Letters*, 17 (40), 3637–3640.
- Rohmer, M. (1987). The hopanoids, prokaryotic triterpenoids and sterol surrogates. *Surface structures of microorganisms and their interactions with the mammalian host*, 227-42.

- Rojay, B. (1993). *Tectonostratigraphy and Neotectonic Characteristics of the Southern Margin of Merzifon-Suluova Basin (Central Pontides, Amasya)*. Phd Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Safaei-Farouji, M., Kamali, M. R., Rahimpour-Bonab, H., Gentzis, T., Liu, B. ve Ostadhassan, M. (2021). Organic geochemistry, oil-source rock, and oil-oil correlation study in a major oilfield in the Middle East. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 207, 109074.
- Samad, S. K., Mishra, D. K., Mathews, R. P., Ghosh, S., Mendhe, V. A. ve Varma, A. K., (2020). Geochemical attributes for source rock and palaeoclimatic reconstruction of the Auranga Basin, India. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 185, 1-17.
- Samanta, A., Bera, M. K., Ghosh, R., Bera, S., Filley, T., Pande, K., ... Sarkar, A. (2013). Do the large carbon isotopic excursions in terrestrial organic matter across Paleocene–Eocene boundary in India indicate intensification of tropical precipitation?. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 387, 91-103.
- Saydam, Ç. (2002). *Doğu Pontidler’de Geç Kretase Yaşlı Kırıntılı Çökellerin Sedimanter Petrografik ve Organik Jeokimyasal Özellikleri*. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Saydam C. ve Korkmaz S. (2008). Source Rock Characteristics and Hydrocarbon Potential of the Late Cretaceous Deposits in the Eastern Black Sea Region, NE-Turkey. *Energy Sources, Part A*, 30, 1141-1151.
- Saydam Eker, C. ve Korkmaz, S. (2011). Mineralogy and Whole-Rock Geochemistry of Late Cretaceous Sandstones from the Eastern Pontides (NE Turkey). *Neues Jahrbuch für Mineralogie-abhandlungen*, 188 (3), 235-256.
- Saydam Eker, C. (2012). Petrography and Geochemistry of Eocene sandstones from eastern Pontides (NE TURKEY): Implications for source area weathering, provenance and tectonic setting. *Geochemistry International*, 50 (8), 683-701.
- Saydam Eker, C., Sipahi, F. ve Kaygusuz, A. (2012). Trace and Rare Earth Elements as Indicators of Provenance and Depositional Environments of Lias Cherts in Gumushane, NE Turkey. *Chemie der Erde/Geochemistry*, 72, 2, 167-177.
- Saydam Eker C., Sipahi, F. ve Akpınar, I. (2015). Organic Maturity and Hydrocarbon Potential of Liassic Coals from the Eastern Pontides, NE-Turkey. *Energy Sources, Part A*, 37, 1260-1267.

- Saydam Eker Ç., Akpınar, İ., Sipahi, F. ve Yapıcı E. (2016a). Concentrations of Elements in Lias Coals from the Eastern Black Sea Region, NE-Turkey. *Energy Sources, Part A*, 38, 1643-1652.
- Saydam Eker, Ç., Akpınar, İ. ve Sipahi, F. (2016b). Organic geochemistry and element distribution in coals formed in Eocene Lagoon facies from the Eastern Black Sea Region, NE Turkey. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 25, 467-489.
- Saydam Eker, Ç. (2017). Geochemical and İsotopic Characteristics of Stream and Terrace Sediments of the Harsit Stream, NE Turkey. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 17, 4, 279-296.
- Saydam Eker, Ç. (2020a). Distinct contamination indices for evaluating potentially toxic element levels in stream sediments: a case study of the Harşıit Stream (NE Turkey). *Arabian Journal of Geosciences*, 13: 1175.
- Saydam Eker, Ç. (2020b). Geochemical differences between bed and terrace sediments of the Harşıit Stream (NE Turkey): Implications for mixed source rocks, weathering and mass transfer. *Bulletin of Earth Sciences*, 41(1): 1-29.
- Saydam Eker, Ç. ve Arı, U. V., (2020a). Comparison of sandstone and mudstone with different methods for assessing toxic element contamination in the Early–Middle Jurassic sediments of Gümüşhane (NE Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 79:444.
- Saydam Eker, Ç. (2021). Geochemistry and Pb Isotopic Proof for Sources of Heavy Metal(Loid)s in Late Cretaceous Sandstones from Eastern Pontides (NE Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 80-15.
- Saydam Eker, Ç. (2022). Geochemical properties of Eocene Turbiditic Sequence from Bayburt (NE Turkey): Organic matter input, paleoenvironment and paleoclimatic conditions. *Arabian Journal of Geosciences*, 15(23), 1733.
- Saydam Eker, Ç. ve Arı U. V. (2023). Geochemical characteristics of late Jurassic– early Cretaceous age limestones from Gümüşhane (NE-Turkey): Identification of the source of organic matter and paleo-environment conditions. *Carbonates and Evaporites*, 38, 12.
- Scalan, R. S. ve Smith, J. E. (1970). An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum. *Geochimica et cosmochimica acta*, 34, 611-620.
- Schidlowski, M., Hayes, J. M. ve Kaplan, I. R. (1983). *Isotopic inferences of ancient biochemistries: Carbon, Sulphur, hydrogen and nitrogen*. In: Scholf, J.W. (Ed.), *Earth's Earliest Biosphere, Its Origin and Evolution*, Princeton University Press, 260

- Princeton, pp. 149–186.
- Seibold, E. ve Seibold, I. (1960). Foraminiferen der bank- und Schwamm-Fazies im unteren Malm Süddeutschlands. *Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen*, 109: 309–438.
- Seifert, W. K. ve 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. ve 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. ve Moldowan, J. M. (1986). Use of biological markers in petroleum exploration. *Methods in geochemistry and geophysics*, 24, 261–290.
- Seymen, İ. (1975). *Kelkit Vadisi Kesiminde Kuzey Anadolu Fay Zonunun Tektonik Özelliği*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, İTÜ, Maden Fakültesi, İstanbul.
- Shanmugam, G. (1985). Significance of Coniferous rain Forests and Related Organic Matter in Generating Commercial Quantities of Oil, Gippsland Basin, Australia1. *AAPG Bulletin*, 69 (8), 1241–1254.
- Sibley, D. F. ve Gregg, J. M. (1987). Classification Of Dolomite Rock Texture. *Journal of sedimentary Research*, 57, 967.
- Sipahi, F. ve Sadıklar, M. B. (2014). Geochemistry of dacitic volcanics in the Eastern Pontides (NE Turkey). *Geochemistry International*, 52, 296-315.
- Sofer, Z. (1984). Stable carbon isotope compositions of crude oils: application to source depositional environments and petroleum alteration. *AAPG bulletin*, 68(1), 31-49.
- Summons, R., Hope, J., Swart, R. ve Walter, M. (2008). Origin of Nama Basin bitumen seeps: Petroleum derived from a Permian lacustrine source rock traversing southwestern Gondwana. *Organic Geochemistry*, 39, 589–607.
- Sykes, R. (2001). Depositional and rank controls on the petroleum potential of coaly source rocks. Proceedings of the Eastern Australasian Basins Symposium, a refocused energy perspective for the future, Petroleum Exploration Society of Australia, pp 591–601.
- Stahl, W. J. (1979). Carbon isotopes in petroleum geochemistry. In *Lectures in isotope geology* (pp. 274-282). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Şengör, A. M. C. ve Yılmaz, Y. (1981). Tethyan Evolution of Turkey: A Plate Tectonic Approach. *Tectonophysics*, 75, 181-241.

- Tanyolu, E. (1980). Pulur Masifi (Bayburt) Doğu Kesiminin Jeolojisi, *MTA Dergisi*, 108, 1- 17.
- Tao, S., Wang, C., Du, J., Liu, L. ve Chen, Z. (2015). Geochemical application of tricyclic and tetracyclic terpanes biomarkers in crude oils of NW China. *Marine and Petroleum Geology*, 67, 460–467.
- Taşlı, K. (1984). *İkisu (Gümüşhane) İle Hamsiköy Yörelerinin Jeolojisi Ve Berdiga Formasyonunun Biyostratigrafik Deneştirmesi*. Yayınlanmamış MMLS Tezi, K.T.Ü., Fen Bil. Ens., Trabzon.
- Taşlı, K. (1990). *Gümüşhane-Bayburt Yörelerinde Üst Jura-Alt Kretase Yaşlı Karbonat İstiflerinin Stratigrafisi ve Mikropaleontolojik İncelemesi*. Yayınlanmamış Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 223.
- Ten Haven, H. L., De Leeuw, J. W., Sinninghe Damsté, J., Schenck, P. A., Palmer, S. E. ve Zumberge, J. (1988). *Application of biological markers in the recognition of palaeo-hypersaline environments*. In: Flett, A.J., Kelts, K., Talbot, M.R. (Eds.), *Lacustrine Petroleum source rocks*, Balckwell, London.
- Tissot, B. P. ve Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo.
- Tokel, S. (1972). Stratigraphical and volcanic history of the Gümüşhane region, NE Turkey. University College London, UK.
- Tokel, S. (1977). Doğu Karadeniz Bölgesi'nde Eosen Yaşlı Kalk-alkalen Andezitler ve Jeotektonizma. *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 20,1, 49-54.
- Topuz, G., Altherr, R., Satır, M. ve Schwarz, W. H. (2004a). Low-Grade Metamorphic Rocks From The Pulur Complex, NE Turkey: İmplications For The Pre-Liassic Evolution Of The Eastern Pontides. *International Journal Of Earth Sciences*, 93,1, 72-91.
- Topuz, G., Altherr, R., Kalt, A., Satır, M., Werner, O. ve Schwarz, W. H. (2004b). Aluminous granulites from the Pulur Complex, NE Turkey: a case of partial melting, efficient melt extraction and crystallization. *Lithos*, 72 (3-4), 183–207.
- Topuz, G., Altherr, R., Schwarz, W. H., Dokuz, A. ve Meyer, H. P. (2007). Variscan Amphibolite-facies Rocks from the Kurtoğlu Metamorphic Complex, Gümüşhane Area, Eastern Pontides, Turkey. *International Journal of Earth Sciences*, 96, 861-873.
- Topuz, G., Altherr, R., Siebel, W., Schwarz, W. H., Zack, T., Hasözbek, A., ... Şen, C., (2010). Carboniferous High-Potassium I-Type Granitoid Magmatism in the Eastern Pontides, The Gümüşhane Pluton, NE Turkey. *Lithos*, 116 92–110.

- Tucker, M. E. (1991). *Sedimentary Petrology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Turan, M. (1978). *Şiran Doğu Yöresinin Jeolojisi*, Yayınlanmamış Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Trabzon.
- Tüysüz, O. (1996). Amasya ve Çevresinin Jeolojisi, Türkiye 11. Petrol Kongresi Bildirileri, 32-48.
- Ustaömer, T. ve Robertson, H. F. A. (2010). Late Paleozoic-Early Cenozoic Development of the Eastern Pontides (Artvin Area), Turkey: Stages of Closure of Tethys Along the Southern Margin of Eurasia. *Geological Society, London, Special Publications*, 340, 281-327.
- Ustaömer, T., Robertson, A. H., Ustaömer, P. A., Gerdes, A., & Peytcheva, I. (2013). Constraints on Variscan and Cimmerian magmatism and metamorphism in the Pontides (Yusufeli–Artvin area), NE Turkey from U–Pb dating and granite geochemistry. *Geological Society, London, Special Publications*, 372(1), 49-74.
- Vincent, S. J., Guo, L., Flecker, R., Boudagher-Fadel, M. K., Ellam, R. M. ve Kandemir, R. (2018). Age Constraints On Intra-Formational Unconformities In Upper Jurassic-Lower Cretaceous Carbonates In Northeast Turkey; Geodynamic And Hydrocarbon Implications, *Marine And Petroleum Geology*, 91, 639-657.
- Viso, A. C., Pesando, D., Bernard, P. ve Marty, J. C. (1993). Lipid components of the Mediterranean seagrass *Posidonia Oceanica*. *Phytochemistry*, 34, 381-387.
- Volkman, J. K. (1986). A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter. *Organic geochemistry*, 9 (2), 83–99.
- Volkman, J. K. ve Maxwell, J. R. (1986). Acyclic isoprenoids as biological markers, Biological Markers in the Sedimentary Record. R. B. Johns, Ed., Elsevier, New York, 1–42.
- Volkman, J. K., Barrett, S. M., Blackburn, S. I., Mansour, M. P., Sikes, E. L. ve Gelin, F. (1998). Microalgal biomarkers: a review of recent research developments. *Organic geochemistry*, 29, 1163–1179.
- Volkman, J. K., Barrett, S. M. ve Blackburn, S. I. (1999). Eustigmatophyte microalgae are potential sources of C29 sterols, C22–C28 n-alcohols and C28–C32 n-alkyl diols in freshwater environments. *Organic Geochemistry*, 30(5), 307-318.
- Volkman, J. K. (2003). Sterols in microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60, 495–506.
- Vural, A. ve Kaygusuz, A. (2021). Geochronology, petrogenesis and tectonic importance of Eocene I-type magmatism in the Eastern Pontides, NE Turkey. *Arabian Journal of Geosciences*, 14, 467.

- Wang, A. H. (1996). Discriminant effect of the sedimentary environment by the Sr/Ba ratio of different existing forms. *Acta Sedimentology Sinica*, 14, 168–173.
- Wang, Z., Stout, S. A. ve Fingas, M. (2006). Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Environmental Forensics*, 7:2, 105-146.
- Waples, D. W. (1985). *Geochemistry in Petroleum Exploration*. International Human Resources Development Corporation. Boston, 232 s.
- Waples, D. W. ve Machihara, T. (1991). *Biomarkers for Geologists*. American Association of Petroleum Geologists, Tulsa, OK, 91 s.
- Welte, D.H. ve Ebhardt, G. (1968). Distribution of long chain *n*-paraffins and *n*-fatty acids in sediments from the Persian Gulf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 32, 465–466.
- Welte, D.H. ve Waples, D.W. (1973). Über die Bevorzugung geradzahlgiger *n*-Alkane in Sedimentgesteinen. *Naturwissenschaften*, 60, 516–517.
- Whiticar, M. J. (1996). Stable isotope geochemistry of coals, humic kerogen and related natural gases. *International Journal of Coal Geology*, 32 (1-4), 191–215.
- Yılmaz, C. (2002). Gümüşhane-Bayburt Yöresindeki Mesozoyik Havzalarının Tektono-Sedimentolojik Kayıtları ve Kontrol Etkenleri. *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 45, 1, 141-165.
- Yılmaz, C. ve Kandemir, R. (2002). Şenköy Formasyonu: Yeni Bir Formasyon Adlaması. 3. Stratigrafi Çalıştayı Bildiri Özleri, Ankara, 14.
- Yılmaz., C, Kandemir, R., Kılıç, N. ve Şen, C. (2003). Doğu Pontid-Doğu Torid etkileşiminin Geç Kretase'deki çökel kayıtları. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20. Yıl Özel Sayısı, 7, 2, 73-82, Isparta.
- Yılmaz, Y. (1972). *Petrology and structure of the Gümüşhane Granite and Surrounding Rocks, North-Eastern Anatolia*. Unpublished Ph. D. Thesis, University of London, 260 p.
- Yılmaz, Y., Serdar, H. S., Genç, C., Yigitbas, E., Gürer, Ö. F., Elmas, A., ... Gürpınar, O. (1997). The geology and evolution of the Tokat Massif, south-central Pontides, Turkey. *International Geology Review*, 39(4), 365-382.
- Yurduseven, S. (2000). *Gümüşhane ve Bayburt Yörelerindeki Jura-Alt Kretase Yaşlı Karbonatların Mikrofasiyes İncelemesi*. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Zajuli, M. H. H. ve Panggabean, H. (2013). Depositional Environment of Fine-Grained Sedimentary Rocks of the Sinamar Formation, Muara Bungo, Jambi. *Indonesian Journal on Geoscience*, 8(1), 25-38.
- Zhang, P., Meng, Q., Misch, D., Sachsenhofer, R., Liu, Z., Hu, F. ve Shen, L. (2021). Oil shale potential of the lower cretaceous Jiufotang Formation, Beipiao Basin, Northeast China. *International Journal of Coal Geology*, 236, 103640.
- Zumberge, J. E. (1984). *Source Rocks of the La Luna Formation (Upper Cretaceous) in the Middle Magdalena Valley (Colombia)*. American Association of Press.



ÖZGEÇMİŞ

Uğur Volkan ARI, ilköğrenimini Gümüşhane Gazipaşa İlköğretim Okulu'nda, ortaöğrenimini ise Gümüşhane Ali Fuat Kadirbeyoğlu Anadolu Lise'sinde tamamladı. 2015 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Gümüşhane Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Lisans Bölümü'nden mezun olarak 'Jeoloji Mühendisi' unvanını aldı. 2015-2018 yılları arasında Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı ve 2018 yılında Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Doktora öğrenimine başladı. 2022 yılında Gümüşhane Üniversitesi Teknoloji Transfer Ofisi Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü'nde Öğretim Görevlisi olarak görevine başlayan yazar halen bu birimdeki görevine devam etmektedir. Yazar orta-iyi derece arasında İngilizce bilmektedir.

Yayınlar:

- Eker, Ç. S. ve Arı, U. V. (2023). Geochemical characterization of late Jurassic–early Cretaceous age limestones from Gümüşhane (NE-Türkiye): identification of the source of organic matter and paleo-environment conditions. *Carbonates and Evaporites*, 38(1), 12.
- Saydam Eker, Ç. ve Arı, U. V. (2020). Geochemistry of the Middle Jurassic sediments in Gümüşhane, north-eastern Turkey: Implications for weathering and provenance. *Geological Journal*, 55(7), 4954-4976.
- Saydam Eker, Ç. ve Arı, U. V. (2020). Comparison of sandstone and mudstone with different methods for assessing toxic element contamination in the Early–Middle Jurassic sediments of Gümüşhane (NE Turkey). *Environmental Earth Sciences*, 79, 1-15.