



Tersiyer yaşlı Artova ve Zile kömürlerinin (Tokat) organik jeokimyasal özellikleri ve hidrokarbon türetim potansiyelleri

Organic geochemical characteristics and hydrocarbon generation potential of the Artova and Zile Tertiary coals (Tokat)

Nazan YALÇIN ERİK¹, Faruk AY²

¹Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 58140 SİVAS

²Cumhuriyet Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Antropoloji Bölümü, 58140 SİVAS

Geliş (received) : 30 Nisan (April) 2010

Kabul (accepted) : 31 Ağustos (August) 2010

ÖZ

Bu çalışma kapsamında, Tokat ilinin batısındaki Zile ve güneybatısındaki Artova ilçeleri sınırlarında belirlenen limnotelmatic depolanma ortamında gelişmiş kömürlerin organik petrografik, organik jeokimyasal özellikleri ve hidrokarbon türetim potansiyeli değerlendirilmiştir. Zile civarında toplam kalınlığı yaklaşık 17 m olan iki kömür damarı açık işletme yöntemiyle işletilmekte ve yakınındaki yerleşim alanlarında kullanılmaktadır. Organik jeokimyasal değerlendirmeler; Rock-Eval Piroлиз analizi, GC, GC-MS ve C13 izotop analizlerinden yararlanılarak yapılmış, kömürleri oluşturan organik maddenin miktarı, tipi ve kömürleşme dereceleri belirlenmiştir. Organik petrografi, kömür kalitesi ve olgunlaşma özellikleri nedeniyle çok farklı özellikler sunan Artova ve Zile kömürleri alt-bitümlü kömür olarak sınıflandırılmıştır. Rock-Eval analiz sonuçları, tip II/III karışımı ve tip III kerojeni göstermektedir. Kömürlerin organik bileşimleri daha çok hüminite grubu maserallerinden, daha az oranlarda ise inertinit ve liptinit gruplarından oluşmaktadır. Kömürler yüksek kül ve kükürt bileşimine sahiptir. Maserale bileşimine göre bu kömürlerinin çökeltim ortamı orman bataklığı, ya da bir göldür. Kömürlerin organik madde miktarı ve tipi açısından petrolden ziyade gaz türetim potansiyeli bulunmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Alt bitümlü kömür, organik-jeokimya, organik-petrografi, Rock - Eval piroliz analizi, Tersiyer kömürleri.

ABSTRACT

The organic-petrographic and organic-geochemical characteristics and hydrocarbon-generation potential of coals of the Tokat Province, formed in a limnotelmatic depositional environment– namely, from Zile and Artova counties, in the western and southwestern parts of the province, respectively – were evaluated within the scope of this study. Two coals seams with a total thickness of about 17 m in the vicinity of Zile are being mined by open-pit method and are used in nearby population centers. Organic-geochemical evaluations were done using Rock-Eval pyrolysis and GC, GC-MS and C13-isotopic analyses such that the amounts and types, as well as the degree of coalification, of the organic matter were determined. On the basis of organic-petrographic, coal-quality and maturation characteristics, the highly variable Artova and Zile coals are classified as sub-bituminous. The results of Rock-Eval analysis indicate type II/III and type III kerogen. The organic components of the coals are predominantly huminite-group macerals and, to a lesser extent, are from the inertinite and liptinite groups. Furthermore, the coals have high ash and sulfur contents. On the basis of maceral contents, the depositional environment of these coals was either a

forest swamp or lake. The organic-matter contents and types suggest potential for gas generation rather than for petroleum generation

Anahtar Kelimeler: *Sub-bitumniös coal, organic-geochemistry, organic-petrography, Rock-Eval pyrolysis analysis, Tertiary coals.*

GİRİŞ

Türkiye’de düşük kömürleşme dereceli kömürler, geniş yayılım alanına sahiptir ve ülkenin en önemli enerji kaynağını oluşturur. Ülkemizdeki kömürlerin, yaklaşık 10 milyar ton düşük kaliteli ve yaklaşık 1.4 milyar ton da taşkömürü düzeyinde olmak üzere, toplam rezervleri yaklaşık 11 milyar tondur (Tuncalı vd., 2003). İnceleme yapılan Artova ve Zile civarında jeolojinin farklı dallarında yerel ve bölgesel ölçekte birçok önemli çalışma yapılmıştır (Akyazı ve Tunç, 1992; Özcan vd., 1980; Üstüntaş ve İnceöz, 1999; Yılmaz, 1984) ancak çökelim ortamı ve endüstriyel özellikleri hakkında az sayıda çalışma bulunmaktadır (Coşar vd., 1985; Gümüşsu, 1981; Narin ve Göçmen, 1982).

Dünya’da özellikle Tersiyer yaşlı kömürlerin geleneksel yakıt hammaddesi olarak kullanımı dışında petrol üretim potansiyelleri yaygın olarak araştırılmaktadır (Gippsland Havzası-Avustralya) (Katz, 1984; Shanmugam, 1985), Kutei ve Güney Sumatra Havzaları-Mahakam Deltası-Endonezya (Peters vd., 2000), Turpan Havzası-Çin (Huang vd., 1991; Sun vd., 2000). Bu kapsamdaki çalışmalar günümüzde farklı alanlarda (Güney Sumatra Havzası-Endonezya; Lavantal Havzası-Avusturya; Song Hong Havzası-Vietnam) devam etmektedir (Amijaya vd., 2006; Bechtel vd., 2005; Petersen vd., 2005). Özellikle petrol-kaynak kaya karşılaştırmaları Jura-Tersiyer yaş aralığındaki kömürlerin yüksek petrol türüm potansiyeline sahip olduklarını göstermiş olup, bu kömür kökenli petrol oluşum iddialarını güçlendirmektedir (Petersen, 2006; Powell vd., 1991; Wilkins ve George, 2002).

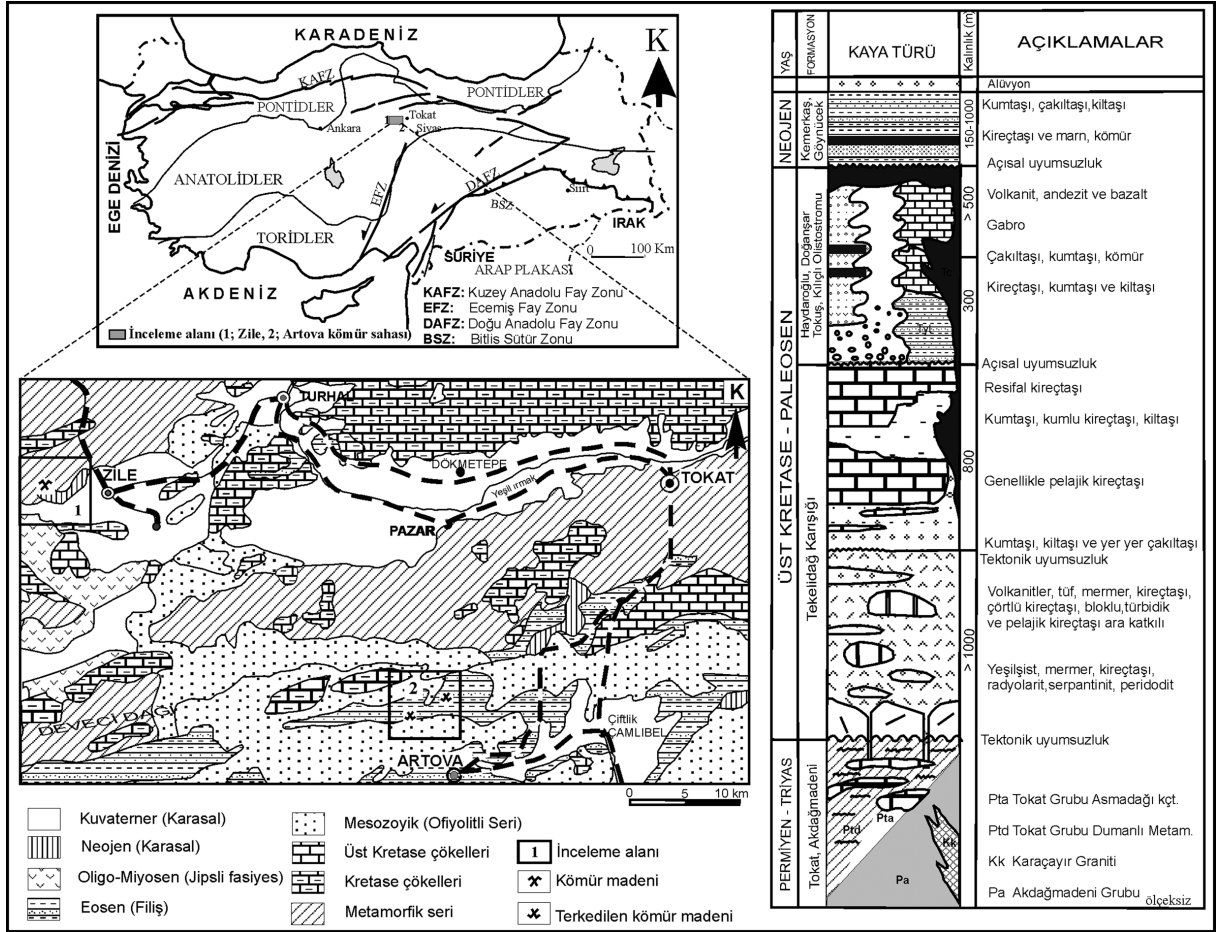
Günümüzde kömürlere uygulanan geleneksel değerlendirme yöntemleri (kısa ve elementer analiz, petrografik değerlendirme) dışında; Rock-Eval piroliz analizi, gaz kromatografi, gaz kromatografi-kütle spektrometresi ve duraylı karbon izotop analizi gibi çok farklı analitik verilerin birlikte kullanımı ile özellikle paleo-ortam

özellikleri hakkında kapsamlı ve petrografik veriler ile karşılaştırılabilecek tutarlı bilgiler edinilebilmektedir (örneğin; Bechtel vd., 2003; Fowler vd., 1991; Taylor vd., 1998).

Bu çalışmada; Dünya’da özellikle Tersiyer yaşlı kömürlerde yapılan çalışmalara katkıda bulunmak ve ülkemizdeki benzer yaşlı kömürlerin hidrokarbon türetme potansiyellerini belirlemek amacıyla, başlıca biyomarker verileri olmak üzere, organik jeokimyasal veriler esas alınarak Zile ve Artova alanlarındaki kömürler değerlendirilmiştir.

GENEL JEOLJİ VE STRATİGRAFI

Bölgede yaygın olarak Erzincan-Yozgat ofiyolit kuşağı içinde yüzeyleyen ofiyolitler izlenir. Ofiyolitlerin kuzeyinde Tokat, güneyinde ise Akdağmadeni Metamorfiteği bulunmaktadır (Yılmaz, 1984) (Şekil 1). Bölge; Alp-Himalaya orojenezinin etkisinde kalmış olup, Anatolidler içinde yer almaktadır. Artova civarında; Permiyen-Triyas yaşlı şistler ile mermer ve kristalize kireçtaşları üzerinde Tersiyer yaşlı çökeller uyumsuzlukla yer almaktadır. Bunlar; tabanda Eosen yaşlı Göynücek aglomerası ile başlar, Eosen yaşlı kırıntılı birimlerle (Doğanşar formasyonu) devam eder ve üzerine uyumsuzlukla Pliyosen yaşlı Kargın formasyonu gelir (bkz. Şekil 1) (Yılmaz, 1984). Zile civarında ise; temeli oluşturan bu kayalar üzerine açısız uyumsuzlukla kireçtaşlarından oluşan Alt-Üst Jura yaşlı Carcurum formasyonu çökelmiştir (Akyazı ve Tunç, 1992). İnceleme alanındaki Maestrihtiyen yaşlı kireçtaşları Hacılar formasyonu olarak adlandırılmış, üzerine Lütseyen transgresyonu ürünü olan Çekerek formasyonu ve Göynücek aglomerası gelmiştir. Bu birim üzerinde uyumsuzlukla taban düzeylerinde çakıllı Pliyosen yaşlı Kemerkaş formasyonu bulunmaktadır. İnceleme alanındaki en genç birimler ise, her iki alanda da tüm birimleri uyumsuzlukla üzerleyen yamaç molozu ve alüvyonlardır.

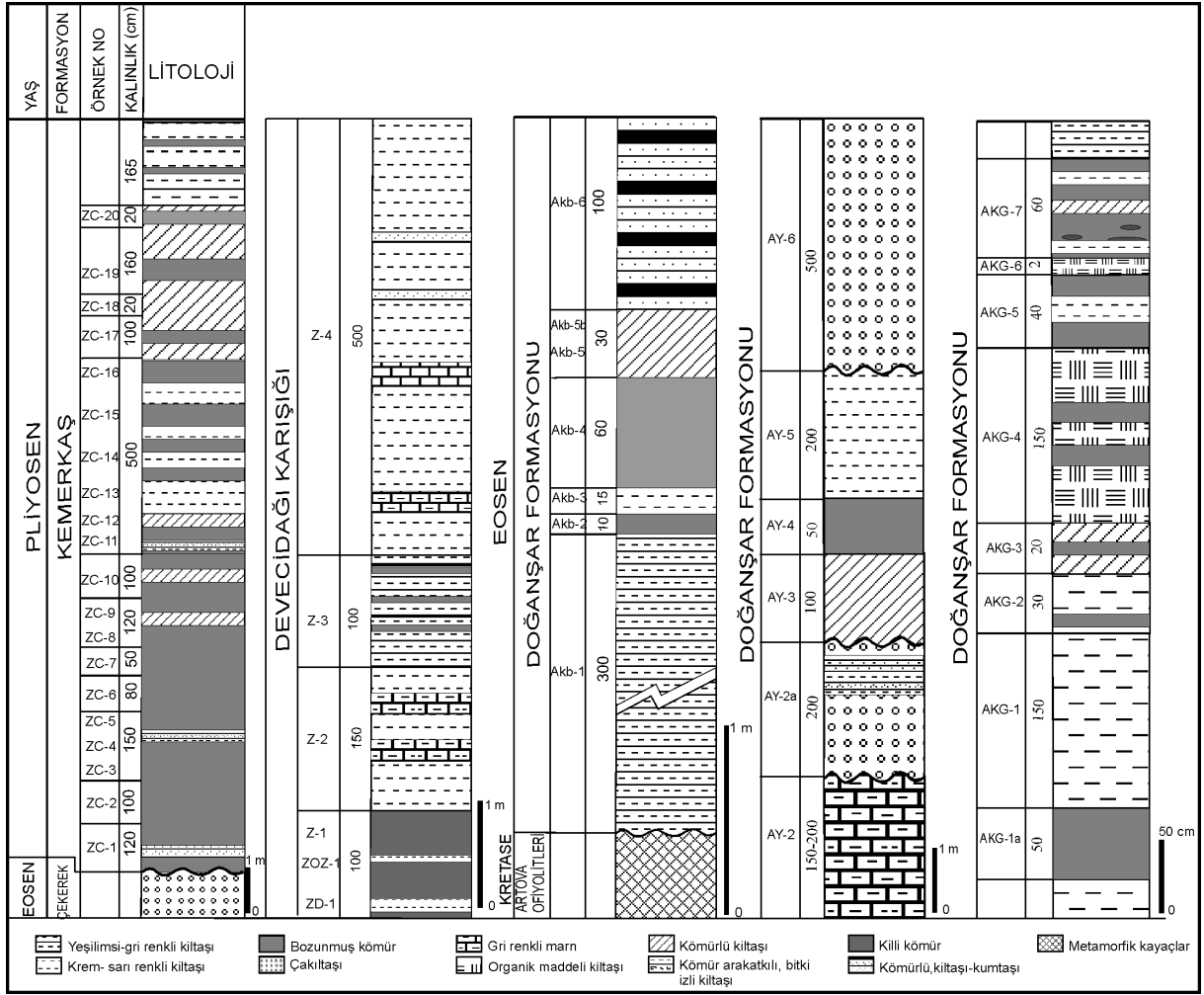


Şekil 1. İnceleme alanının yerbulduru ve jeoloji haritaları ile genelleştirilmiş dikme kesiti (Coşar vd., 1985).

Figure 1. Location and geological maps and generalized stratigraphic succession of the investigated area (Coşar vd., 1985).

İnceleme alanındaki en önemli kömür oluşumları, Kayaönü köyü (Artova) ve Cansıztepe (Zile) civarındadır (bkz. Şekil 1). Zile civarında inceleme alanındaki en kalın ve en yüksek rezerve sahip kömürler bulunmaktadır. Kömürlü seri Pliyosen yaşlı Kemerkaş formasyonunun alt düzeylerinde bulunmakla birlikte, Çekerek formasyonu'nda da bazı ince kömür oluşumları gözlenmiştir. Zile civarındaki kömürlü serinin toplam kalınlığı 18 m'ye kadar ulaşmakla birlikte, işletilebilir kömür düzeylerinin bulunduğu yerlerde 15.5-17 m'dir. Kömürlü düzeyler; kömür, kömürlü kil ve killi marn litolojisindedir (Şekil 2) ve oluşumları GB-KD yönünde paleotopografyaya ve çökim faylarına bağlı olarak inceler. Bu alanda Kuruçay civarında 706.779 ton, Devecidağı karışığı içinde ise 25.000 - 40.000 ton rezerv belirlenmiştir (Coşar vd., 1985). Günümüzde sadece Zile-Cansıztepe sahasında açık işletme yöntemi ile üretim devam etmektedir.

Günümüzde işletilmeyen Kayaönü köyündeki (Artova) kömürler ise, Eosen yaşlı Doğanşar formasyonu içinde olup, görünür rezervi 21.200 ton, muhtemel rezervi ise 50.000 tondur (Coşar vd., 1985). Artova kömürleri; GD-KB doğrultulu bir senklinal kanadında olup, Eosen konglomeralarının üzerinde 30-40 m kalınlığındaki bir kumtaşı-konglomera zonunda izlenir (bkz. Şekil 2). Kömür katmanlanmaları çoğunlukla düzgün ve devamlı olup, damar kalınlıkları 0.5 - 0.8 m arasında değişir. Kömür damarında bitki izleri, gastropod kavkaları ve bol kil araldanması gözlenirken, kömür damarının taban kayasında bol miktarda nummulites fosilleri bulunmaktadır. Bu alandaki kömürlerin 1940'lı yıllardan itibaren genellikle kapalı işletme yöntemi ile üretilmesi nedeniyle sahada birçok kapanmış galeri ve yakınlarında değişik kalınlık ve yayılıma sahip damarlar izlenmektedir.



Şekil 2. Kömür damarları ve incelenen örneklerin ölçülmüş kesitlerdeki dağılımı.

Figure 2. Coal seams and scattering of investigated samples in the stratigraphic columnar sections.

İNCELEME YÖNTEMLERİ

Artova ve Zile kömür alanlarından kömür ve organik maddece zengin toplam 58 örnek derlenmiştir (bkz. Şekil 2). Zile-Cansıztepe sahasındaki kömür damarlarında yaklaşık 10 - 15 cm kanal uzunluğu olan 10 adet örnek ve Artova sahasında da olduğu gibi damarlarının daha ince olduğu kesimlerde ise noktasal örnekler (AK-1, Z-4, Z-5, Z-6) alınmıştır. Kömürlerin kimyasal ve elementer analizleri ASTM (2004a, 2004b, 2004c, 2004d)'e göre yapılmıştır. Kömür kalite verileri (toplam nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, üst ısı değer) IKA 4000 adiabatic kalorimetre; sülfür, karbon, hidrojen ve azot içerikleri ise LECO analizatörü ile belirlenmiştir.

Petrografik değerlendirmeler ICCP (1998, 2001) standartlarına göre yapılmış, maseral analizleri Leitz MPV-Spectra mikroskobu ile en az 500 nokta sayılarak gerçekleştirilmiştir (Taylor vd., 1998' ne göre). Mineral madde içeriği hacimce (%), kömür kalite analizi ile belirlenen mineral madde (kül) içeriği ise ağırlıkça (%) olarak verilmiştir.

Organik maddece zengin yan kayaç örneklerinin petrografik değerlendirmesi için kerojen örneklerden standart analitik yöntemlerle ayrılmış ve Cumhuriyet Üniversitesi Petrol Jeolojisi Laboratuvarında alttan aydınlatmalı mikroskopta incelenmiştir. Hüminit yansıma ölçümü (%_{R_o}) Leitz MPV- SP yansımali ışık mikroskobunda (R_{oil} % 0.589; Taylor vd. (1998)' ne

göre) yapılmış ve sonuçlar "MPGeor" yazılımına göre yorumlanmıştır. Parlatma bloklarında en az 50 ölçüm yapılarak, en düşük, en yüksek ve ortalama hüminit yansıma değerleri ve standart sapmalar belirlenmiştir. Kömürün elementer ve kimyasal analizleri ile petrografik değerlendirmeleri ve yansıma ölçümleri MTA'nın MAT Dairesi Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

TOC-Piroliz analizleri Rock-Eval 6 aletinde IFP (Institut Francais du Petrole) standardı kullanılarak yapılmıştır (Behar vd., 2001). İnce tabaka kromatografi analizi (Iotrascan) ile örneklerdeki doymuş, aromatik, polar bileşenler ve asfaltanlar belirlenmiştir. Bu analizde MK5 (TLC/FID) ince tabaka kromatografi cihazı "North Sea Oil" standardında kullanılmıştır (Weiss vd., 2000). Organik jeokimyasal (biomarker) analizleri için örnekler yaklaşık 40 saat Diklorometan (CH₂Cl) ile ASE 300' de özütlenmiştir. Kolon kromatografide asfaltan bileşenleri giderilerek silika-jel alümina kolon kullanılarak ayrılmıştır. Özütleme sonunda, doymuş hidrokarbon bileşimlerinde Agilent 6850 tüm-özüt Gaz Kromatografi (GC) analizi yapılmıştır (ASTM D 5307-97, 2002). Doymuş bileşenler ayrıca Agilent 7890A/5975C gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile değerlendirilerek, steran ve hopan bileşim özellikleri belirlenmiştir. Seçilen örneklerde karbon izotop değerleri için örnekler GV Instruments Isoprime EA-IRMS düzeneği kullanılmış ve PDB standartlarına (Bottinga, 1969) göre kalibre edilerek TPAO Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kimyasal ve Elementer Bileşim

Artova örneklerinde kuru bazda kül içeriği % 22.10-68.28 arasında değişmektedir. Bağlı karbon % 2.67-31.28, toplam nem ise % 17.76-43.22 arasındadır. Zile örneklerinde toplam nem % 6.21-35.89, kül değerleri % 15-92.49, bağlı karbon % 0.09-45.09, üst ısı değer Artova'da 1367-4757 Kcal/kg, Zile örneklerinde ise 507-5453 Kcal/kg olarak belirlenmiştir. Uçucu madde içeriği Artova örneklerinde % 26.16-57.45, Zile örneklerinde % 7.42-43.34 dir. Toplam küllük değerleri Artova ve Zile kömür örneklerinde

sırasıyla % 0.96-6.12 ve % 0.09-12.02 arasında değişmektedir. İncelenen bu kömürlerde yanar küllük tüm örneklerde daha fazladır. Elementer analiz ile belirlenen kuru bazda karbon değerleri Artova örneklerinde % 41.17-65.32, hidrojen % 1.92-5.79, azot % 0.07-2.07; Zile örneklerinde ise karbon değerleri % 11.53-69.2, hidrojen % 1.37-5.77, azot ise % 0.21-1.8 arasındadır (Çizelge 1).

Petrografik Bileşim

İncelenen alandaki kömürlü istif kömür, kiltası, bozunmuş-okside kömür, marn, killi kömür ve organik maddece zengin karbonatlı ve killi düzeylerden oluşmaktadır (bkz. Şekil 2). Petrografik tanımlamalar Stach vd. (1982)'ne göre yapılmıştır. Artova örneklerindeki egemen maseral grubu vitrinitlerdir (hüminit) (% 49-67). Ayrıca liptinit % 3-8 ve % 2-18 oranında inertinit grubu maseraller de bulunmaktadır (Şekil 3a). Petrografik bileşimde pirit % 2-6 ve diğer mineraller (kalsit, kuvars, feldispat, kil min.) ise % 11-42 arasında değişmektedir (Çizelge 2). Zile örneklerinde; hüminit (vitrinit) % 8-82, liptinit % 0-6, inertinit % 0-6 oranında olup pirit % 0-6 ve diğer mineraller ise % 7-92 arasında değişmektedir.

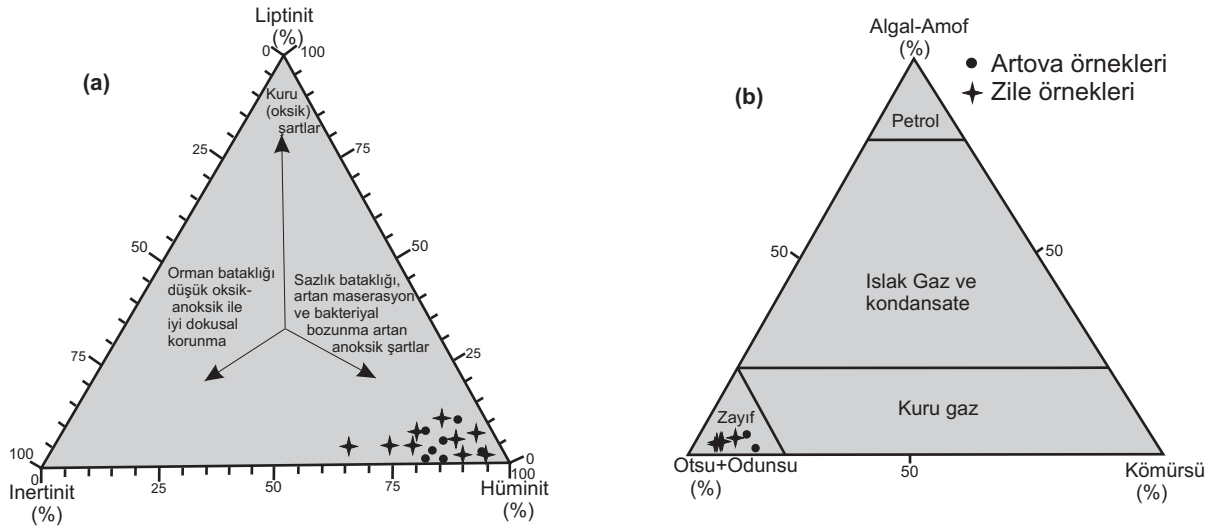
Organik Jeokimyasal Değerlendirmeler

Organik madde miktarı ve organik madde tipi

İncelenen örneklerin organik madde zenginliği, organik madde tipi ve hidrokarbon türetme potansiyelleri Rock-Eval piroliz analizi verileri ile değerlendirilmiştir. Bu teknik; genellikle kaynak kaya özelliği araştırılan karbonatlar ve şeyllerde uygulanmakla birlikte, petrografik bilgilere katkıda bulunması ve özellikle Rock-Eval 6 cihazının kömürlü örneklerde daha iyi sonuç vermesi nedeniyle kömür çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır (Fowler vd., 1991; Korkmaz ve Kara Gülbay, 2007). Rock-Eval piroliz analizi sonuçları Peters (1986) ve Lafarqué vd. (1998)'ne göre yorumlanmıştır. Toplam organik karbon (TOC, ağırlıkça %) değeri Artova örneklerinde % 1.5-17.23. Zile sahası örneklerinde ise % 0.18-22.98' dir (Çizelge 3).

Çizelge 1. İncelenen kömür örneklerinin kısa ve elementer analiz sonuçları.
Table 1. Proximate and ultimate analysis results of the investigated coal samples.

Örnek No.	Kül (%)	Toplam nem (%)	Uçucu madde (%)	Bağlı karbon (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Toplam S (%)	C (%)	H (%)	N (%)	Karbon izotop oranı	Üst ısı değeri (Kcal/kg)
AY-1	28.42	33.19	57.45	9.36	41.17	3.15	0.25	5.22	26.00	1.99	0.16	-	2578
AY-4	17.76	68.28	26.16	5.56	55.82	5.36	0.07	0.96	16.73	1.61	0.02	-	1435
AKG-1a	39.74	30.53	45.75	23.72	64.60	3.88	1.31	1.89	44.68	2.68	0.91	-	4280
AK-2	19.71	58.60	38.73	2.67	49.88	1.92	0.76	3.86	20.07	0.77	0.31	-	1367
AKG-3	43.22	22.10	49.24	28.66	65.32	5.79	2.07	5.56	48.45	4.29	1.53	-	4757
AKG-7	24.78	26.82	41.90	31.28	63.77	5.35	1.99	6.12	42.05	3.52	1.31	-	4252
AKB-2	32.57	60.93	29.24	9.83	59.16	4.92	1.46	1.55	21.47	1.74	0.53	-24.72	1976
Z-1	24.94	58.62	25.24	16.14	57.13	4.37	0.95	3.62	22.75	1.79	4.37	-	2230
Z-3	35.53	71.53	26.74	1.73	69.20	4.75	1.53	0.31	44.52	3.05	0.99	-	507
Z-2	25.57	33.52	35.1	30.97	42.48	2.96	0.21	4.65	11.60	0.81	0.06	-	4452
Z-4	35.89	92.49	7.42	0.09	11.53	2.48	0.27	0.09	0.83	0.18	0.02	-	-
ZC-1	25.86	26.88	37.00	36.12	65.71	5.24	1.70	7.19	45.40	3.62	1.17	-25.35	4605
ZC-3	21.13	36.73	36.51	26.76	62.24	4.94	1.80	5.45	37.45	2.97	1.09	-	3739
ZC-4	28.28	45.21	34.06	20.73	57.74	4.34	1.57	3.34	29.22	2.20	0.79	-25.66	2715
ZC-5	24.76	30.07	36.00	33.93	64.75	5.01	1.56	7.44	42.90	3.32	1.02	-	4383
ZC-7	25.78	15.00	39.91	45.09	69.15	4.72	1.63	6.19	55.08	3.76	1.30	-	5453
ZC-9	26.21	56.07	43.34	0.59	38.38	1.37	0.51	0.20	16.47	0.59	0.22	-	634
ZC-10	28.40	23.40	39.15	37.45	67.24	5.39	1.51	6.98	48.55	3.89	1.09	-25.42	4942
ZC-12	29.20	64.72	23.78	11.50	42.82	4.36	1.05	12.02	14.29	1.46	0.35	-	1499
ZC-16	23.26	69.38	19.27	11.35	53.48	5.77	1.54	3.17	15.45	1.67	0.44	-	1462



Şekil 3. Artova ve Zile kömür örneklerinin çökme ortamı ve hidrokarbon türetme potansiyellerini gösteren üçgen diyagramlar.

Figure 3. Ternary diagrams showing the depositional conditions and hydrocarbon generation potential of the Artova and Zile coal samples.

Çizelge 2. İncelenen örneklerin petrografik bileşimleri.

Table 2. Petrographical compositions of the investigated samples.

Örnek No.	ΣH	ΣL	Σi	ΣP	Diğer min.
AR-1	67	8	3	4	18
AK-2	59	3	2	3	33
AY-4	49	3	3	3	42
AKB-2	57	5	4	3	31
AKB-4	56	5	3	4	32
AKG-1a	66	7	3	2	22
AKG-3	65	4	18	2	11
AKG-7	59	7	6	6	22
Z-1	70	5	5	6	14
Z-2	45	3	4	3	45
Z-3	79	6	3	5	7
ZC-1	72	4	3	5	16
ZC-3	57	6	6	3	28
ZC-4	82	5	3	3	7
ZC-7	80	5	5	3	7
ZC-9	43	2	2	5	48
ZC-10	80	5	3	3	7
ZC-11	76	6	3	5	10
ZC-16	48	3	2	5	42

ΣH ; Toplam hüminit, ΣL ; Toplam liptinit,
 Σi ; Toplam linertinit, ΣP ; Toplam pirit,
 Diğer mineraller; Kil vb. mineraller

Çizelge 3. İncelenen örneklerin TOC ve Rock - Eval piroliz analizi sonuçları.

Table 3. TOC and Rock-Eval pyrolysis results of the investigated samples.

Örnek No.	TOC	S1	S2	T _{max}	HI	OI	PI	PY	S2/S3
AK-2	12.70	0.54	24.12	441	190	158	0.02	24.66	1.20
AKG-1a	11.72	0.52	19.73	441	168	181	0.03	20.25	0.93
AKG-3	14.07	1.24	31.1	421	221	233	0.04	32.34	0.95
AKG-4	9.67	0.9	87.89	444	909	27	0.01	88.79	33.29
AKG-5	3.29	0.13	6.09	433	185	89	0.02	6.22	2.08
AKG-7	1.50	0.07	3.41	430	227	81	0.02	3.48	2.80
AR-1	7.91	1.06	42.83	432	541	170	0.02	43.89	3.19
AY-4	12.13	1.48	46.56	442	384	206	0.03	48.04	1.87
AKB-2	7.35	0.11	4.12	437	56	86	0.03	4.23	0.65
AKB-4	17.23	0.35	7.39	425	43	135	0.04	7.74	0.32
AKB-5b	4.9	0.09	1.59	440	32	142	0.05	1.68	0.23
Z-1	4.58	0.81	14.07	417	307	291	0.05	14.88	1.06
Z-3	12.45	0.8	52.44	422	421	88	0.01	53.24	4.76
ZC-1	20.07	0.98	46.33	419	231	42	0.02	47.31	5.52
ZC-2	19.5	0.91	42.34	418	217	28	0.02	43.25	7.86
ZC-3	22.98	0.77	62.08	412	270	47	0.01	62.85	5.73
ZC-4	21.57	1.19	60.54	410	281	34	0.02	61.73	8.34
ZC-5	21.04	0.82	51.72	415	246	41	0.02	52.54	6.06
ZC-6	19.07	0.76	40.68	413	213	31	0.02	41.44	6.85
ZC-7	20.35	0.46	33.08	424	163	51	0.01	33.54	3.17
ZC-8	19.78	0.53	29.59	422	150	54	0.02	30.12	2.78
ZC-9	9.53	0.31	7.17	420	75	30	0.04	7.48	2.51
ZC-10	18.82	0.86	62.19	407	330	43	0.01	63.05	7.76
ZC-11	19.67	0.82	63.53	409	323	44	0.01	64.35	7.28
ZC-12	10.02	0.27	7.09	413	71	39	0.04	7.36	1.83
ZC-15	13.81	0.43	13.72	413	99	33	0.03	14.15	3.04
ZC-16	16.69	0.67	20.35	421	122	35	0.03	21.02	3.51
ZC-17	14.04	0.46	12.99	420	93	37	0.03	13.45	2.52
ZC-18	9.7	0.24	9.72	417	100	36	0.02	9.96	2.75
ZC-19	15.12	0.33	15.04	414	99	33	0.02	15.37	2.98
ZC-20	19.34	0.68	31.44	409	163	64	0.02	32.12	2.54
ZD-1	0.29	0.01	0.11	446	38	103	0.1	0.12	0.37
ZOZ-1	0.18	0.01	0.04	436	22	211	0.19	0.05	0.11

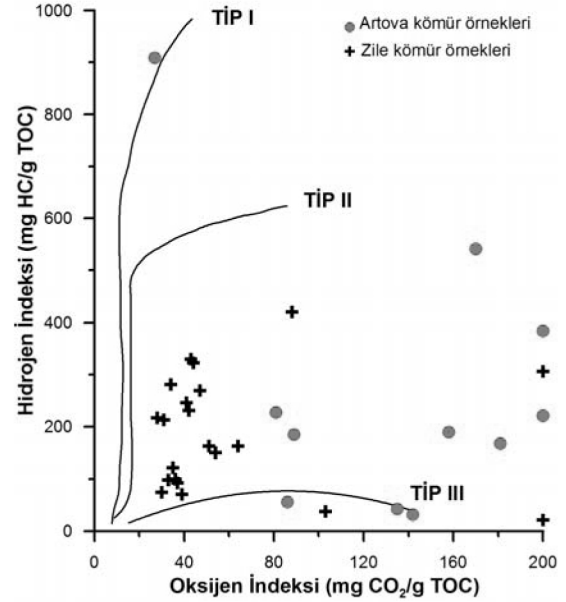
TOC; Toplam organik karbon (%). S1; mg HC/g kaya. S2; Kerojenin parçalanması ile oluşan hidrokarbonlar (mg HC/g kaya). Tmax; En yüksek sıcaklık (oC). HI; Hidrojen indeksi (mg HC/g TOC). OI; Oksijen indeksi (mg CO2/gTOC). PI; Üretim indeksi. PY; Üretim indeksi (mg HC/g TOC), S2/S3; Hidrokarbon tip indeksi

Hidrokarbon üretimi için önemli bir parametreye olan kerojen tipi, hidrojen ve oksijen indeksi değerleri ile belirlenmektedir. Hidrojen indeksi (HI) Artova örneklerinde 32-909 mg HC/g TOC, Zile örneklerinde ise 22-421 mg HC/g TOC'dir. Kömürlerde oldukça yüksek sayılabilecek 909 ve 421 mg HC/g TOC hidrojen indeks değerleri petrografik, biyomarker ve palinoloji değerlendirmelerinde de izlenen kömürlerdeki yerel algal bileşim zenginliklerini belirtmektedir. Artova ve Zile örneklerinde belirlenen bazı yüksek oksijen indeksi (OI) değerleri (>150 mg CO₂/g TOC) mineral matris etkisine veya piroliz işlemi sırasında mineral dekompozisyonuna bağlı olarak gelişmiştir. Hidrojen indeksi-oksijen indeksi (Şekil 4) ve HI-T_{max} diagramlarında (Şekil 5) örneklerin büyük kısmı tip II-III (karasal ve denizel) ve tip III (karasal, bozunmuş-oksijen organik madde) alanında dağılmıştır. Özellikle Zile kömürlerinde OI değerleri oldukça düşüktür. Bu özellik, Alborz bölgesindeki (İran) Üst Triyas ve Orta Jura yaşlı hidrokarbon türüm potansiyelleri olan kömürlerde de belirlenmiştir (Stasiuk vd., 2006).

Genellikle, kömürler 300 mg HC/g TOC değeri (Tip II organik maddeye göre düşük HI) ve 5'ten yüksek S₂ / S₃ değeri göstermektedir, ancak organik maddece zengin karbonatlı ve killi örneklerin S₂ / S₃ değerleri daha düşüktür. S₂-TOC diyagramında da örnekler tip II ve büyük kısmı da tip III aralığında dağılmış olup, ilgili diğer bulguları desteklemektedir (Şekil 6). Kerojen preparatlarında ise odunsu organik madde % 85-90 ve otsu organik madde % 10-15 oranında belirlenmiştir (Şekil 3b).

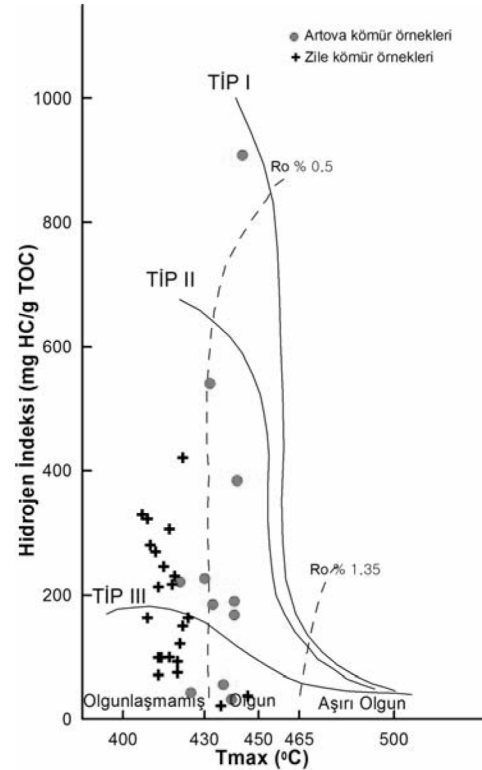
Organik olgunlaşma

Artova örneklerinin T_{max} değerleri 421- 444 °C, Zile örneklerinin ise 407 - 446 °C'dir (bkz. Çizelge 3). Bu değerlere göre Artova ve Zile kömürlerinin olgunlaşma başlangıcı aşamasında olduğu söylenebilir (Şekil 5). Bazı yüksek T_{max} değerleri ise, oldukça killi (AK-2, AY-4) örneklerin piroliz sonucunda karşılaşılan hatalardan biridir (Peters, 1986). Piroliz analizi ile elde edilen bir diğer olgunluk parametresi de üretim indeksi (PI; S₁/S₁+S₂) değeri olup, Artova örneklerinde 0.01-0.05, Zile örneklerinde 0.01-0.19 aralığında izlenmektedir (bkz. Çizelge 3). Özellikle Artova ve Zile örneklerinin bol killi oluşu, petrografik



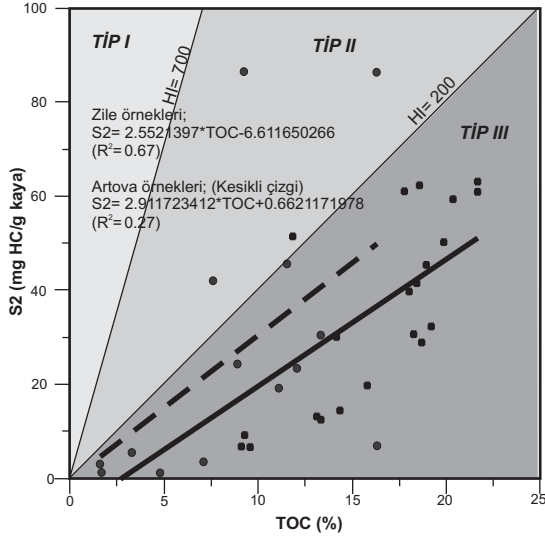
Şekil 4. İncelenen örneklerin Hidrojen İndeksi-Oksijen İndeksi diyagramı.

Figure 4. Hydrogen Index vs. Oxygen Index diagram of the investigated samples.



Şekil 5. Kerojen tiplerinin Hidrojen İndeksi-Tmax (°C) diyagramı ile sınıflandırılması (Mukhopadyay vd., 1995).

Figure 5. Classification of the kerogen types by using Hydrogen Index vs. Tmax (°C) diagram (Mukhopadyay et al., 1995).



Şekil 6. İncelenen örneklerin S2-TOC diyagramı.
Figure 6. S2-TOC diagram of the investigated samples

kalıplarda yansıtma ölçümlerini güçleştirmiş ve aynı alandan alınan örneklerde bile büyük farklılıklara neden olmuştur. Özellikle incelenen kömürlerin jeolojik yaş ve gömülme tarihçesi ile karşılaştırıldığında, hatalı olabileceği belirlenen bazı R_o değerleri T_{max} ve biyomarker verileri ile uyumlu değildir. Bu nedenle R_o değerlerine göre olgunluk yorumu yapılmamıştır. Biyomarker ve T_{max} olgunluk verileri olgunlaşmamış olgunlaşma başlangıcını ifade etmektedir.

Hidrokarbon kaynak kaya ve türetim potansiyeli

İnceleme alanındaki örneklerde olduğu gibi, hü-mik kömürler tip III kerojenden oluşur ve gaz türetebilirler, ancak türeyen petrolün önemli bir kısmı genellikle kömür matrisi içinde kalır. Buna karşın petrolün birincil göçü şeyilli kayalara göre kömürlerde daha etkindir (Littke ve Leythaeuser, 1993). Artova örneklerinde S1 değerleri 0.07-1.48 mg HC/g kaya; S2 değerleri de 1.59-87.89 mg HC/g kaya arasındadır. Zile örneklerinde S1 değerleri 0.01-1.19 mg HC/g kaya; S2 değerleri de 0.04-63.53 mg HC/g kaya olarak belirlenmiştir (bkz. Çizelge 3). Sadece S1 ve S2 değerlerine göre yorum yapıldığında, Artova ve Zile örneklerinin kaynak kaya potansiyeline sahip olduğundan bahsedilebilir. Kömür

kökenli hidrokarbon oluşumlarında en kritik verilerden biri olan hidrojen indeksi değerleri özellikle kömürlü örneklerde yüksektir (32-909 mgHC/g TOC). HI- T_{max} diyagramında Tip II kerojen alanına yakın bulunan örnekler organik bileşimdeki algal organik madde ile ilgilidir (bkz. Şekil 5). Hidrokarbon türetme potansiyelini gösteren kökensel potansiyel değerleri Artova örneklerinde 1.66-120.74 mg HC/g kaya, Zile örneklerinde ise 0.05-64.72 arasında değişir. S2/S3 değerleri genellikle 2'den büyük, PI değerleri 0.1'den küçük ve genellikle 435 °C'den düşük T_{max} değerleri de olgunlaşmamış aşamayı belirtmektedir (Tissot ve Welte, 1984).

Kömürlerin petrol türetme potansiyelleri genellikle liptinit oranı veya hidrojen zengin organik bileşim ile ilişkilidir (Rui ve Ritz, 1993). Liptinit (sporinit+kütinit) ve resinit ile H/C atomik oranları arasındaki ilişki Dünya'da bir çok havzada olgunlaşmamış kömürlerden hidrokarbon türetimi için % 15-20 resinit+liptinit veya 0.9 H/C oranı ve en az 200 mg HC/g TOC hidrojen indeksi olması gerektiğini göstermiştir (Snowdon, 1991). Mukhopadyay vd. (1991)'ne göre ise, petrol türetimi için % 20 - 25 liptinit gerekir, ancak liptinit tiplerindeki farklılık petrol türüm miktarını da etkilemektedir. Ayrıca, vitrinit/hüminit maseral tipleri de farklı oranda hidrojen içermekte olup, Kohli vd. (1994) ve Sykes (2001) özellikle kömür kökenli hidrokarbon (petrol) türetiminde hidrojen zengin kollodetritlerin önemini vurgulamışlardır.

Artova ve Zile kömürlerine benzer özellikler sunan Dong Ho (Vietnam) havzasındaki hü-mik kömürlerde başlıca maseral grubu hüminit olup, daha az oranlarda sporinit, kütinit, lip-todetritler bulunur. Kerojen tipi III, HI değeri 200 - 314 mg HC/g TOC' dir. Petrol pencesesi başlangıcının % 0.97 R_o ' dan önce olduğu ve kömürlerin petrol ve gaz türettiği belirlenmiştir (Petersen vd., 2005). Dong Ho kömürleri Artova ve Zile kömürleri ile karşılaştırıldığında; HI, maseral bileşimi ve kerojen tipinin birbirine benzediği, ancak olgunlaşma değerinin çok düşük olması nedeniyle incelenen kömürlerin hidrokarbon (petrol/gaz) türetmediği açıkça izlenmektedir.

KÖMÜRLERİN MOLEKÜLER BİLEŞİMİ

n-alkanlar-İsoprenoidler

Örneklerde özüt miktarı düşük (2532 - 5733 ppm arasında) olup, bileşim egemen olarak resin ve asfaltenler gibi düşük olgunluktaki organik maddelerden oluşur (Çizelge 4). Heterobleşikler tüm örneklerde egemen olarak izlenir. *n*-alkan dağılımı, C₁₄ - C₃₅ aralığında olup, gaz kromatogramlarının baskın pikleridir (Şekil 7).

Gelphi vd. (1970)'ne göre C₁₇-C₃₃ aralığındaki olefinik düz zincirli hidrokarbon varlığı *Botryococcus braunii* (sarı-kahverengi alg) ve *Anacystis montana* (mavi-yeşil alg) ile ilgilidir. *n*-C₂₅-C₃₆ alkanlarda tek sayılı olanların çift sayılılara oranı CPI (Karbon Tercih İndeksi) olarak adlandırılır ve bu değer 1-10 arasında değişir. Zile örneklerinde CPI değerleri 1.32-7.82 arasında değişirken, Artova örneğinde ise 3.49 olup bu *n*-alkan değerleri tipik olarak yaprak mumları veya yüksek karasal bitkileri (Eglinton ve Hamilton, 1967), ayrıca karasal, gölsel organik madde karışımı ve erken olgun-olgunlaşma sürecini ifade eder. Bu tip CPI değerleri örneklerin sporinit, resin ve kütinit gibi liptinit grubu masealleri ile ilgilidir (Tissot ve Welte, 1984). C₂₁⁻/C₂₁⁺ oranları 0.05 ve 1.87 arasında değişir, kısa zincirli *n*-alkan oranının ZC-1 ve ZC-11 örneklerinde oldukça azalması, alg ve mikroorganizma kökenli *n*-alkanların bu örneklerde biyodegradasyona uğradığını gösterir (Cranwell, 1977).

Gaz kromatogramından belirlenen Pristan (Pr) / Fitan (Ph) oranı erken diyajenez sırasındaki oksik veya indirgen ortamların belirteci olarak görülmekle birlikte (Tissot ve Welte, 1984); olgunluk, tuzluluk ve kaynak organizma ile de yakından ilgilidir (Peters vd., 2004). Düşük Pr/Ph, oranı bu çalışmada olduğu gibi, bol miktarda pirit minerali ile birlikte izlendiğinde anoksik ve aşırı tuzlu (hipersalin) ortam varlığı düşünülmekte olup, gammaceran bulgusu da bu veriyi desteklemektedir (Fu vd., 2009).

İncelenen örneklerde hüminite grubunun egemen olması nedeniyle bileşimde uzun zincirli *n*-alkanlar yoğun olarak izlenmektedir (bkz. Şekil 7). C₁₄-C₂₀ *n*-alkan dağılımında bazı örneklerde algal bileşim katkısı daha belirgin (Akb-4, ZC-11, ZC-10), diğer iki örnekte ise düşük

oranlardadır. Orta zincirli *n*-alkanların birincil kaynağı vascular bitkiler, mikroalgler ve cyanobakterilerdir (Matsumoto vd., 1990) ve tek sayılı *n*-alkanların (C₂₃ ve C₂₅) bolluğu bakteriyal kökeni işaret etmektedir.

Steran ve Terpanlar

İncelenen örneklerin tipik doymuş hidrokarbon GC-MS verileri Şekil 8 ve 9' da sunulmuştur. İncelenen örneklerin m/z 217 kütle kromatogramlarında C₂₇, C₂₈, C₂₉ steran ve bunların 20S ve 20R epimerleri (Çizelge 5) tanımlanmış, pik tanımlamaları ise Çizelge 6 ve 7' de verilmiştir. Başlıca biyomarkerler C₃₀ Tricycliterpan, C₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-Hopan, C₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopan (22R), C₂₇ Gammaceran ve C₃₀ 17 β (H), 21 α (H)-Moretan'dır. Zile örnekleri yüksek C₂₉ (% 63 - 80) ve C₂₈ steranlar (% 13 - 15) ile düşük oranlarda da C₂₇ steran içerir (C₂₉>C₂₈>C₂₇). Bu özellik; turba oluşumunda başlıca yüksek karasal bitkilerin (Huang ve Meinschein, 1979), daha sonra ise otsu bitkilerin egemen olduğunu ve bileşime az miktarda gölsel alg, bakteri ve mantarların da katıldığını gösterir. Ayrıca C₂₉ sterollerin bakteriler tarafından bozunmaya uğrayarak daha düşük molekül ağırlıklı bileşenler oluşturduğu da söylenebilir (Piedad-Sanchez vd., 2004). Bu yorum, incelenen örneklerde gözlenen oldukça yüksek detrohüminite (kolodetrinit) miktarı ile desteklenmiştir. Bunun yanı sıra, algal bileşim katkısı petrografik değerlendirmelerde alginite olarak izlenmektedir. Artova örneğinde ise, Zile örneklerine benzer şekilde egemen olarak C₂₉ (%73), daha az olarak ve birbirine yakın biçimde C₂₇ (%14) ve C₂₈ (%13) saptanmıştır (bkz. Çizelge 5).

Pentacyclic terpanlar ise, organik madde tipi, olgunluk ve kaynak kaya litolojisi ile ilgili bilgi vermektedir (Seifert ve Moldovan, 1981). Düşük pentacyclic terpan konsantrasyonu (C₃₂-C₃₅) biyodegradasyonu, Ts (C₂₇ 18 α (H)-trisorneohopan)/Tm (C₂₇ 17 α (H)-trisorhopan) oranı (0.27) olgunlaşmamış organik maddeyi ve tüm örneklerde belirlenen gammaceran da göldeki algal büyümeyi belirtir (Sinninghe Damsté vd., 1995). Steran/hopan oranı, Zile örnekleri için 1.27-2.02 ve Artova örneğinde ise 2.41' dir. Zile örneklerinde moretan/hopan oranı birbirine çok benzer olup (0.25-0.29 arasında), Artova

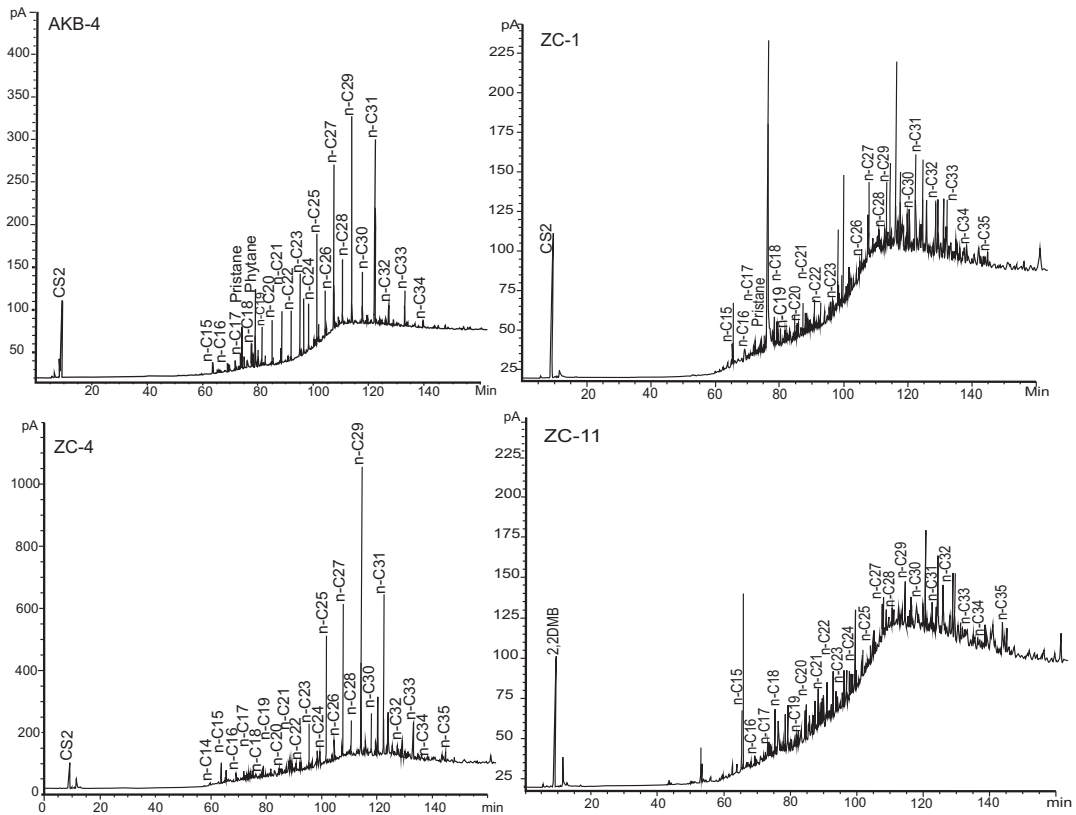
Çizelge 4. Gaz kromatografi, ince tabaka kromatografi sonuçları ve hesaplanan jeokimyasal parametreler.

Table 4. Gas chromatography, thin layer chromatography results and calculated parameters.

Parametreler	Örnek No.				
	ZC-1	ZC-4	ZC-10	ZC-11	Akb-4
Doymuş Hidrokarbon (%)	17.42	18.16	16.14	20.10	32.18
Aromatik Hidrokarbon (%)	22.32	26.08	25.32	24.48	16.06
Polar (%)	32.06	25.72	29.10	26.56	21.75
Asfalten (%)	28.20	30.04	29.44	28.86	30.01
Kısa Zincirli <i>n</i> -alkanlar (%) (< <i>n</i> -C ₂₀)	1.96	1.06	1.16	2.06	6.92
Orta Zincirli <i>n</i> -alkanlar (%) (<i>n</i> -C ₂₁ - ₂₅)	1.18	5.94	2.2	2.3	13.39
Uzun Zincirli <i>n</i> -alkanlar (%) (<i>n</i> -C ₂₅ - ₃₅)	2.84	32.98	21.03	4.65	44.2
C21/C21+	1.07	0.05	0.10	1.87	0.12
CPI ¹	1.32	7.82	6.37	2.97	3.49
CPI ²	2.44	0.02	0.03	0.24	0.14
∑ Özüt (ppm)	3187	5733	4487	3375	2532
Bitüm/TOC	1.59	2.66	2.38	1.72	1.47

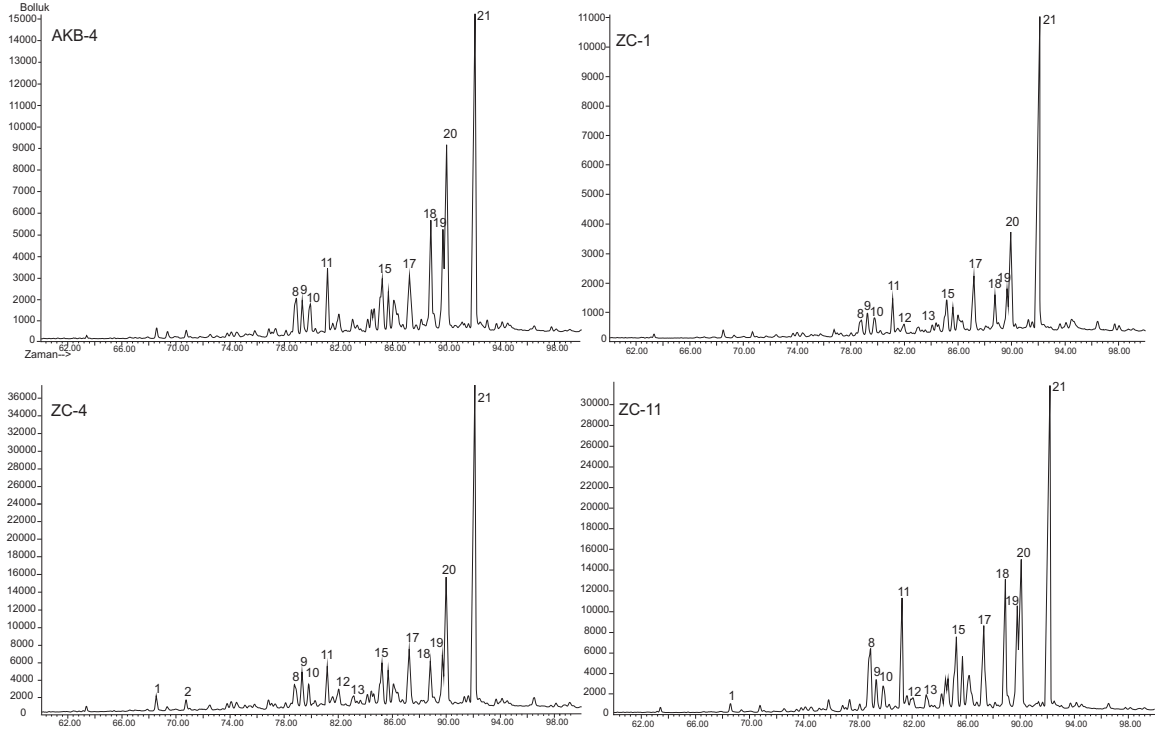
$CPI^1 = 1/2((C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/C_{24}+C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}+C_{31}+C_{33})/C_{26}+C_{28}+C_{30}+C_{32}+C_{34})$
(Bray ve Evans, 1961)

$CPI^2 = C_{17}+C_{18}+C_{19}/(C_{27}+C_{28}+C_{29})$
(Littke vd., 1998)

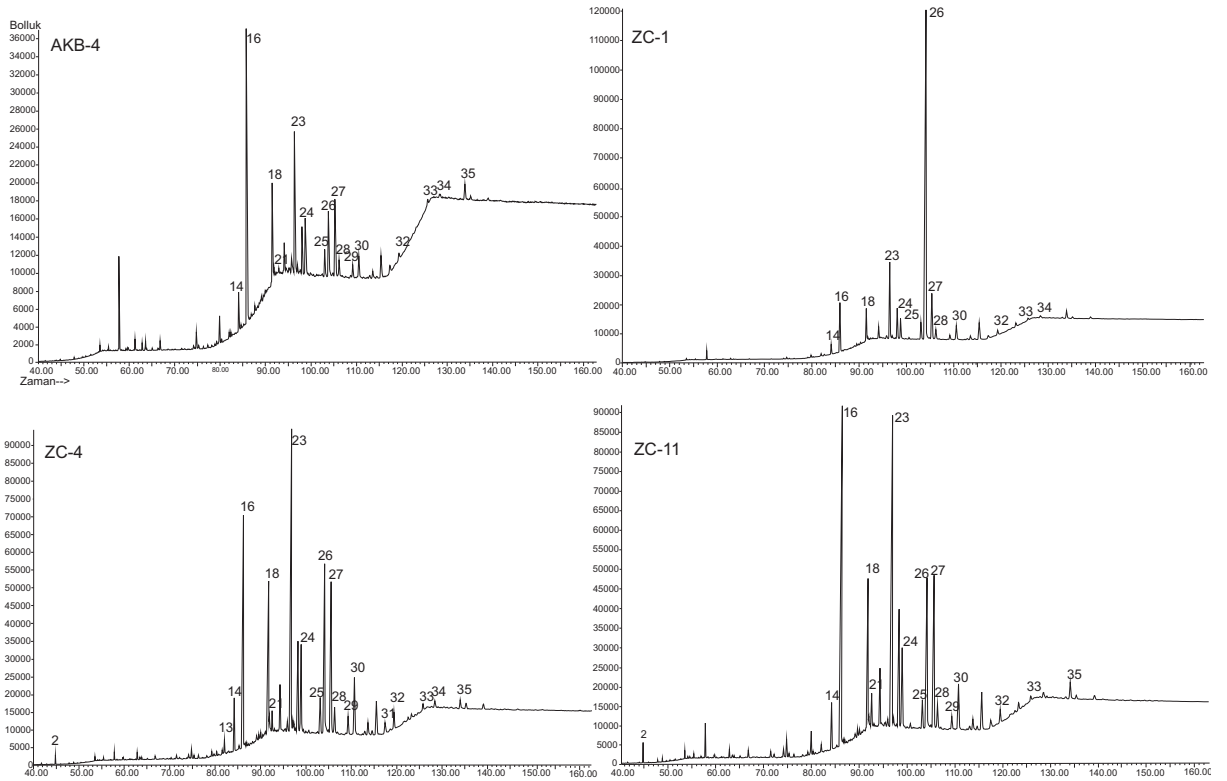


Şekil 7. Artova ve Zile kömür örneklerinin tipik GC kromatogramları.

Figure 7. Typical GC chromatograms for the Artova and Zile coal samples.



Şekil 8. İncelenen örneklerin m/z 217 kütle kromatogramları.
Figure 8. m/z 217 mass chromatograms of the investigated coal samples.



Şekil 9. İncelenen örneklerin m/z 191 kütle kromatogramları.
Figure 9. m/z 191 mass chromatograms of the investigated coal samples.

Çizelge 5. m/z 217 ve m/z 191 kütle kromatogramlarından hesaplanan biyomarker parametreleri.

Table 5. Biomarker parameters calculated from m/z 217 and m/z 191 mass chromatograms.

Biyomarker parametreleri	Örnek No.				
	ZC-1	ZC-4	ZC-10	ZC-11	Akb-4
Steran/Hopan Oranı	1.27	1.70	2.02	1.66	2.41
C ₃₂ 22S/(22S+22R) Oranı	-	0.25	0.22	0.26	0.38
C ₂₉ 20S/(20S+20R) Oranı	0.10	0.12	0.07	0.28	0.25
C ₃₅ /(C ₃₁ -C ₃₅) Homohopan İndeksi	-	0.03	0.01	0.06	0.01
Moretan / Hopan Oranı	0.25	0.29	0.26	0.26	0.39
Ts/(Ts+Tm) Oranı	-	0.21	-	-	-
Gammaceran İndeksi	6.12	10.88	10.67	8.02	8.46
Diasteran/Steran İndeksi	-	40	-	5	-
ββ/(ββ +αα) Steran Oranı	0.28	0.32	0.34	0.36	0.40
% C ₂₇	9	10	7	22	14
% C ₂₈	14	14	13	15	13
% C ₂₉	77	76	80	63	73
C ₂₅ /C ₂₆ Tricyclic Terpan Oranı	0.05	0.21	0.19	0.43	0.41
C ₂₇ /C ₂₉ Terpan Oranı	0.26	0.44	0.31	0.25	0.38
C ₂₈ /C ₂₉ Steran Oranı	0.73	0.61	0.80	0.36	0.26
Ts/Tm	-	0.27	-	-	-
Pr/nC ₁₇	0.41	0.36	0.90	1.63	1.87
Ph/nC ₁₈	3.16	0.23	0.4	0.33	0.55
Pr/Ph	0.12	1.67	1.5	1.44	2.82

örneğinde bir miktar daha yüksektir (0.39). Ancak bu oran, özellikle paleo-ortama gelen organik madde değişiklikleri ile ilgili olduğu için, yorumlama sırasında diğer verilerle karşılaştırılarak kullanılmıştır. Tricyclic terpan dağılımı ve m/z 191 iyon kromatogramındaki pik özellikleri Çizelge 7 ve Şekil 9'da verilmiştir.

İncelenen örneklerde C₂₇ tricyclic terpanlardan daha düşük karbon sayılı bileşen bulunmamaktadır. m/z 217 kütle kromatogramında C₂₈/C₂₉ steran oranı Zile örneklerinde 0.36-0.80, Artova örneğinde ise 0.26'dır. C₂₇/C₂₉ steran oranları Zile örneklerinde 0.36'dan 0.44'e kadar değişir. Artova örneğinde de benzer sonuç bulunmuştur (0.38). Artova ve Zile örneklerinde C₃₀ hopan bol olup, C₃₅ pentakishomohopan oranı farklılık sunmaktadır. 20S/(20S+20R) oranları genellikle düşüktür (<20; Çizelge 6). C₂₉ düzenli steranlardan elde edilen ββ ve αα formlarının oranı olan αββ/(αββ+ααα) oranında ise, olgunluk artışı ile birlikte biyolojik αα formu dereceli olarak bb formuna dönüşür. Bu oranın düşük değerleri (0.28-0.40) de ve hüminit yansıması ile

belirlendiği gibi, düşük olgunluk düzeyini/düşük kömürleşmeyi belirtir.

Bu çalışmada olduğu gibi, birçok düşük kömürleşme dereceli kömürde (Amijaya vd., 2006) C₃₁ 17α(H)-homohopan egemen bileşendir. C₃₁ homohopanların yüksek oranda bulunuşu birçok turba ve kömür için karakteristiktir. Ayrıca C₃₁ 17α(H)-homohopanların iki epimeri de (22S ve 22R) incelenen örneklerde belirlenmiştir. 22S/(22S+22R) oranı 0.22-0.38 arasında olup, düşük olgunluk düzeyi ile uyumludur ve bu değer aynı zamanda yaklaşık vitrinit yansıma (R_v) değeri %0.5-0.6 olan denge değerinin oldukça altındadır (Peters ve Moldovan, 1993). 17β (H)-21 β (H) hopan varlığı da aynı veriyi desteklemektedir (Volkman vd., 1983).

PALEO-ORTAM VE FASIYES ÖZELLİKLERİ

Maseral bileşimi, maseral oranları, mikrolitotipler ve litotip dağılımı, mineral madde içeriği ve tipi, birçok önemli çalışmada bataklık ortamının paleo-ortam özelliklerinin değerlendirilmesi için

Çizelge 6. m/z 217 kütle kromatogramında steranların pik tanımlamaları.

Table 6. Peak definitions of steranes in the m/z 191 mass fragmentogram.

Pik No.	Bileşen
1	C ₂₇ 13β (H), 17α (H)-Diasterane (20S)
2	C ₂₇ 13β (H), 17α (H)- Diasterane (20R)
3	C ₂₇ 13α (H), 17β (H)- Diasterane (20S)
4	C ₂₇ 13α (H), 17β (H)- Diasterane (20R)
5	C ₂₈ 13β (H), 17α (H)- Diasterane (20S)
6	C ₂₈ 13β (H), 17α (H)- Diasterane (20R)
7	C ₂₈ 13α (H), 17β (H)- Diasterane (20S)
8	C ₂₇ 5α (H), 14α (H),17α(H)-Sterane (20S)+C ₂₈ 13α (H), 17β (H)- Diasterane (20S)
9	C ₂₇ 5α (H), 14β (H),17β (H)-Sterane (20R)+C ₂₉ 13β (H), 17α (H)- Diasterane (20S)
10	C ₂₇ 5α (H), 14β (H),17β (H)-Sterane (20S)+C ₂₈ 13α (H), 17 β (H)- Diasterane (20R)
11	C ₂₇ 5α (H), 14α (H),17α (H)-Sterane (20R)
12	C ₂₉ 13β (H), 17α (H)- Diasterane (20R)
13	C ₂₉ 13α (H), 17β (H)- Diasterane (20S)
14	C ₂₈ 5α (H), 14α (H),17α (H)-Sterane (20S)
15	C ₂₈ 5α (H), 14β (H),17β (H)-Sterane (20R)+C ₂₉ 13α (H), 17β (H)- Diasterane (20R)
16	C ₂₈ 5α (H), 14β (H),17β (H)-Sterane (20S)
17	C ₂₈ 5α (H), 14α (H),17α (H)-Sterane (20R)
18	C ₂₉ 5α (H), 14α (H),17α (H)-Sterane (20S)
19	C ₂₉ 5α (H), 14β (H),17β (H)-Sterane (20R)
20	C ₂₉ 5α (H), 14β (H),17β (H)-Sterane (20S)
21	C ₂₉ 5α (H), 14α (H),17α (H)-Sterane (20R)
22	C ₃₀ 5α (H), 14α (H),17α (H)-Sterane (20S)
23	C ₃₀ 5α (H), 14β (H),17β (H)-Sterane (20R)
24	C ₃₀ 5α (H), 14β (H),17β (H)-Sterane (20S)
25	C ₃₀ 5α (H), 14α (H),17α (H)-Sterane (20R)

kullanılmıştır (Calder vd., 1991; Diessel, 1992). Organik jeokimyasal analizler özellikle de biyo-marker verileriyle de paleo-ortamdaki bitki tipi, bakteri etkinliği, paleo-ortamla etkileşimi ile kömür oluşumu sırasındaki paleo-ekolojik koşullar hakkında bilgi edinilebilmektedir.

Kısa zincirli *n*-alkan dağılımının düşük, Pr/n-C17 ve daha düşük zincir sayılı bileşenlerin olmaması, hafif molekül bileşimli hidrokarbonların az olması karasal organik maddeleri yansıtmakla birlikte çökelim ortamında su ile yıkanmayı da işaret edebilir (Peters ve Cassa, 1994). Zile ve Artova kömürlerine ait tüm örneklerde kırıntılı fasiyeler için tipik olan homohopanlar bulunmakta ve C₃₁'den C₃₅'e doğru homohopan pik yüksekliğindeki düzenli azalım izlenmektedir

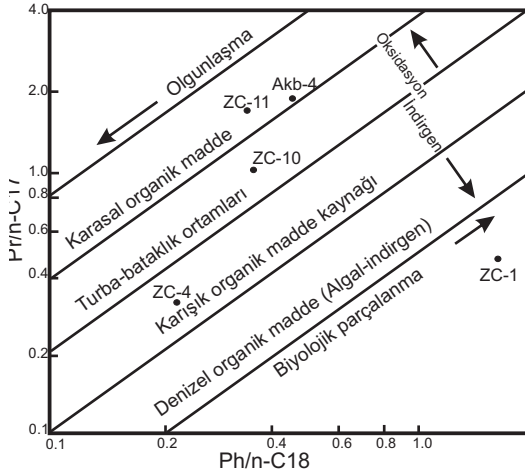
(Peters ve Moldowan, 1993; Waples ve Machihara, 1991). Bu yorum, düşük Pr/Ph oranları ve bol framboidal piritin varlığı ile de desteklenmiştir. Yüksek tuzluluk belirteci olan gammaceran, βα-Moretan/αβ-hopan (moretan/hopan) oranı, düşük Pr/Ph (Ten Haven vd., 1987) ile Pr/n-C₁₇ oranları anoksik ve aşırı tuzlu ortam şartlarını ifade etmektedir (Şekil 10). Pristan ve fitan tüm örneklerde değişen oranlarda izlenir ve genellikle pristan oranı daha büyüktür. Homohopan oranının düşük olması, indirgen koşulların ve bakteriyel etkinin fazla olmadığını göstermektedir (Connan, 1993; Hunt, 1995; Peters ve Moldowan, 1993; Waples ve Machihara, 1991).

Kömürlerde uzun zincirli *n*-alkanların egemenliğinin yüksek bitkilerden özellikle kütikül ve

Çizelge 7. m/z 191 kütle kromatogramında triterpanların pik tanımlamaları.

Table 7. Peak definitions of triterpanes in the m/z 191 mass fregmentogram.

Pik No.	Bileşen
1	C ₁₉ Tricycliterpane
2	C ₂₀ Tricycliterpane
3	C ₂₁ Tricycliterpane
4	C ₂₂ Tricycliterpane
5	C ₂₃ Tricycliterpane
6	C ₂₄ Tricycliterpane
7	C ₂₅ (22S+22R) Tricycliterpane
8	C ₂₄ Tetracyclichopane (SECO)
9	C ₂₆ 22 (S) Tricycliterpane
10	C ₂₆ 22(R) Tricycliterpane
11	C ₂₈ Tricycliterpane
12	C ₂₉ Tricycliterpane
13	C ₂₇ 18 α (H)-22,29,30-trisnorhopane (TS)
14	C ₂₇ 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopane (TM)
15	17 α (H)-29,30-Bisnorhopane
16	C ₃₀ Tricyclic Terpane
17	17 α (H)- 28,30- Bisnorhopane
18	C ₂₉ 17 α (H), 21 β (H)-30- Norhopane
19	C ₂₉ TS (18 α (H)-30-Norhopane
20	C ₃₀ (17 α (H)-Diahopane)
21	C ₂₉ 17 β (H), 21 α (H)-30 Normoratene
22	Oleanane
23	C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-Hopane
24	C ₃₀ 17 β (H), 21 α (H)-Moretane
25	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopane (22S)
26	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopane (22R)
27	Gammacerane
28	Homomoretane
29	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopane (22S)
30	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopane (22R)
31	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-Trishomohopane (22S)
32	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-Trishomohopane (22R)
33	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 Tetrakishomohopane (22S)
34	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 Tetrakishomohopane (22R)
35	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 Pentakishomohopane (22S)
36	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 Pentakishomohopane (22R)



Şekil 10. Pr/n-C17-Ph-n-C18 diyagramında incelenen örneklerin çökme ortamı özellikleri ve organik madde tipleri.

Figure 10. Depositional environment characteristics and organic matter types of the investigated samples in Pr/n-C17-Ph-n-C18 diagram.

mumsu maddelerden oluşan bitkilerden itibaren geliştiği bilinmektedir (Eglington ve Hamilton, 1967). Örneklerdeki bimodal dağılım karasal yüksek bitkisel malzeme ve algal/bakteriyal kaynak organizmanın paleo-bataklıkta birlikte çökeldiğine ve turbalaştığına işaret etmektedir (Moldovan vd., 1985). Özellikle Zile ve Artova kömür örneklerinde $n-C_{16}$ isoprenoid oranı farklılık sunmakta olup, C_{21}/C_{21}^+ oranının belirttiği gibi bakteri faaliyetlerinin bu alanlarda zaman zaman etkin olduğu görüşünü desteklemektedir. Terpenoid bileşimlerine göre (diterpenoid) kömürler, paleo-turbada egemen olarak gymnosperm bitkilerinden oluşmuştur. Angiospermiler ise, çok düşük oranlardadır veya hiç bulunmamaktadır ve bu yorum bileşimde oleanane bulunmaması ile de desteklenebilir.

17α (H), 21β (H)- norhopan genellikle hümotelinitçe zengin kömürlerde egemendir. Lu ve Kaplan (1992), bu zenginleşmeyi turbalaşma ortamındaki sıcaklık artışı ile ilişkilendirmiştir. Ancak bu çalışmada değerlendirilen kömürlerin düşük kömürleşme dereceleri dolayısıyla bununla çok ilgili olmadığı ve petrografik bileşim özelliği ile bağlantılı olabileceği düşünülmüştür. Dydik vd. (1978)'e göre hümodetrinit, hümokollinit ve hümotelinit bakımından zengin kömürler (Pr/Ph oranı yüksek), hümodetrinit-liptinitçe zengin kömürlere göre daha oksik koşullarda

oluşmaktadır. Bu yorum, hümodetrinit/liptinitçe zengin kömürlerin tipik olarak düzlük-engebesiz ve diğer kömürlerin ise yükselmiş-üstü paleo-bataklık koşullarında oluşması nedeniyle birbirini desteklemiştir (Amijaya vd, 2006). Benzer Pr/Ph özellikleri Bechtel vd. (2003) tarafından Avusturya ve Slovenya'daki kömürlerde de belirlenmiştir. Genellikle liptinit oranı Pr/Ph oranını düşürmektedir. Özellikle Pr/nC17 oranı (>1) sediman çökelinin "karasal bataklık" ortamında oluştuğunu belirtir ve bu da incelenen kömür örneklerinin oluşum ortamı ile uyumludur (bkz. Şekil 10). Ts/Tm oranı paleo-ortamdaki redoks potansiyeli yansıtabilir ve yüksek Ts/Tm oranları sedimantasyon sırasındaki oksik koşullara işaret eder (Moldovan vd., 1985). Bu açıklama Pr/Ph oranları ile uyumludur. İncelenen örneklerde Ts ve Tm oranları arasındaki farklılık petrografik bileşim farklılıklarına da bağlı olabilir. En yüksek oran hümokollinitçe zengin kömürlerde elde edilmiş olup, bileşim çoğunlukla korpohüminitlerden oluşmaktadır (Taylor vd., 1998).

İncelenen örneklerde iyi korunmuş hümotelinitin (textinit ve ülminit) yüksek oranları odunsu bitkileri, sporinit ve kütinit gibi liptinit maseraleri orman tipi bataklıkları hümodetrinit, sporinit ve kil minerallerince zengin olmaları, sazlık bataklığı (sulu ortam) ve yüksek bakteriyal etkiyi belirtir. Alginitler zaman zaman paleo-ortamda su seviyesinin yüksekliğini, füsinit ve semifüsinitler ise bataklık yangınları ve düşük su seviyesini işaret eder.

Yüksek steran ve steran/hopan oranları ve C_{30} steranların bulunmaması paralik ve denizel ortamları belirtmekle birlikte (Peters ve Moldovan, 1993; Peters vd., 2004), C_{25}/C_{26} oranlarının tüm örneklerde oldukça düşük olması nedeniyle (<1) deniz etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır (Hanson vd., 2000). Gammaceranlar C_{30} triterpan bileşimi olup, aşırı tuzlu (hipersalin) denizel veya denizel olmayan çökelim ortamlarını belirtmektedir (Moldovan vd., 1985). Ancak oldukça yüksek gammaceran oranı tatlı su gölsel çökellerinde de izlenmiştir. Bu nedenle, Sinninghe Damste vd. (1995) gammaceran indeksinin aslında su kolonundaki tabakalaşmayı gösterdiğini vurgulamıştır. Özellikle incelenen örneklerde gammaceran indeksinin bazı

kömür düzeylerinde daha yüksek olması çökme ortamındaki suyun tuz açısından tabakalaşma gösterdiğini, ayrıca özellikle Zile kömürlerinde orta düzeylerde tuzluluk artışının daha fazla olduğu, bunu izleyen bir su gelişi ile yeniden tuzluluğun azaldığı söylenebilir. Bu veriler ışığında incelenen kömür örneklerinin zaman zaman tuzluluğun arttığı ve tatlı sudan etkilenmiş yerel küçük bataklıklarda olduğu farklı parametreler ile doğrulanmıştır. Zile örneklerinde $\delta^{13}\text{C}$ değerleri ‰ -25.35 ve - 25.66 arasında değişmekte (bkz. Çizelge 1) olup, Artova sahasına ait tek bir örnekte ise, Zile örneklerine göre daha yüksektir. Bu veri kömürleşme ortamına uzak mesafelerden organik madde taşınmadığını burada biriken organik maddelerin kısa mesafeli taşınma veya ortamdaki algal zenginleşmeleri veya sazlık ya da otsu bitkilerce zenginleştiğini göstermektedir (Meyers, 1994).

SONUÇLAR

Bu çalışmada; Tokat ilinin batısındaki Zile ve güneybatısındaki Artova ilçeleri sınırlarındaki limnotematik depolanma ortamında gelişmiş kömürlerin organik petrografik, organik jeokimyasal özellikleri ve hidrokarbon türetim potansiyeli değerlendirilmiştir. Zile civarında toplam kalınlığı yaklaşık 17 m olan iki kömür damarı açık işletme yöntemiyle işletilmekte ve evsel yakıt olarak kullanılmaktadır. İncelenen Pliyosen ve Eosen yaşlı kömürlerin benzer koşullarda çökeldiği, ancak petrografik bileşim, kimyasal ve elementer özellikler açısından bazı farklılıkları olduğu belirlenmiştir. Bu kömürler; uçucu madde, karbon, hidrojen, oksijen bileşimleri, H/C, O/C oranları ve ortalama hüminit yansıma değerlerine göre düşük kömürleşme dereceli "Alt Bitümlü B/C" tipi kömürler olup, özellikle yüksek kül ve kükürt değerlerinden dolayı endüstriyel olarak kullanım alanları sınırlıdır ve evsel yakıt olarak kullanıldıklarında önemli ölçüde çevre kirliliği oluşturmaktadır. Hidrokarbon türetimi için organik madde miktarı ve tipi uygun ancak olgunlaşma derecesi oldukça düşüktür. Bu nedenle hidrokarbon türetim potansiyeli bulunmamaktadır. Bu araştırma sonucunda özellikle kömür oluşum ortamlarındaki flora değişimlerinin petrografik incelemelerin yanı sıra, biyomarker verileri ile de yorumlanabileceği ve bu verilerin birbirleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

KATKI BELİRTME

Bu çalışma, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu (CÜBAP) tarafından M-364 no.lu Bireysel Araştırma Projesi olarak desteklenmiştir. Çalışmanın geliştirilmesindeki destek ve katkılarından dolayı sayın Prof. Dr. M. Namık YALÇIN (İstanbul Üniversitesi) ve Prof. Dr. A. İhsan KARAYİĞİT (Hacettepe Üniversitesi)' e teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Akyazı, M. ve Tunç, M., 1992. Zile (Tokat) yöresinin stratigrafisi. Türkiye Jeoloji Bülteni, 35, 35-46.
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J., and Littke, R., 2006. Organic geochemistry of the Lower Suban coal seam, South Sumatra Basin, Indonesia: Palaeoecological and thermal metamorphism implications. Organic Geochemistry, 37, 261-279.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) D5307-97, 2002. Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography. In: 2004 Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels; Coal and Coke, vol. 05.06. ASTM, Philadelphia, PA, pp. 245-247.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) D3174, 2004a. Standard method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal. In: 2004 Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels; Coal and Coke, vol. 05.06. ASTM, Philadelphia, PA, pp. 322-326.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) D3175, 2004b. Standard method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke. In: 2004 Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels; Coal and Coke, vol. 05.06. ASTM, Philadelphia, PA, pp. 327-330.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) D3302, 2004c. Standard method for total moisture in coal. In: 2004 Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels; Coal and Coke, vol. 05.06.

- ASTM, Philadelphia, PA, pp. 352-358.
- ASTM (American Society for Testing and Materials) D5373, 2004d. Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen and nitrogen in laboratory samples of coal and coke. In: 2004 Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels; Coal and Coke, vol. 05.06. ASTM, Philadelphia, PA, 5pp. 04-507.
- Bechtel, A., Gruber, W., and Sachsenhofer, R.F., 2003. Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes. *International Journal of Coal Geology*, 53, 153-180.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Zdravkov, A., Kostova, I., and Gratzner, R., 2005. Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria). *Organic Geochemistry*, 36, 1498-1522.
- Behar, F., Beaumont, V., and Penteadó, H.L., 2001. Rock-Eval 6 Technology: Performances and Developments. *Oil & Gas Science and Technology – Review of French Institute of Petroleum*, 56 (2), 111-134.
- Bottinga, Y., 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 49-64.
- Bray, E.E., and Evans, E.D., 1961. Distribution of n-paraffins as a clue for recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 22, 2-15.
- Calder, J.H., Gibling, M.R., and Mukhopadhyay, K., 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland basin, Nova Scotia: implications for the maceral-based interpretation of reotrophic and raised paleomires. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 162, 283-298.
- Connan, J., 1993. Molecular geochemistry in oil exploration. In: *Applied Petroleum Geochemistry*, M.L. Bordenave (ed.), Editions Technip, Paris, pp. 175-204.
- Coşar, Z., Coşar, N., Polat, N. ve Minaz, M., 1985. Tokat ili linyit olanakları. MTA Rapor No 7829, Ankara (yayımlanmamış).
- Cranwell, P.A., 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. *Chemical Geology*, 20, 205-221.
- Diessel, C.F.K., 1992. *Coal-Bearing Depositional Systems*, Springer Verlag, Berlin.
- Dydik, B.M., Simoneit, B.R.T., Brassell, S.C., and Eglinton, G., 1978. Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272, 216-222.
- Eglinton, G., and Hamilton, R.J., 1967. Leaf epicuticular waxes. *Science*, 156, 1322-1335.
- Fowler, M.G., Gentzis, T., Goodarzi F., and Foscolos A.E., 1991. The petroleum potential of some Tertiary lignites from northern Greece as determined using pyrolysis and organic petrological techniques. *Organic Geochemistry*, 17, 805-826.
- Fu, X., Wang, J., Zeng, Y., Li, and Wang, Z., 2009. Geochemical and palynological investigation of the Shengli River marine oil shale (China): Implications for paleoenvironment and paleoclimate. *International Journal of Coal Geology*, 78 (3), 217-224.
- Gelipi, E., Oro, J., Schneider, H.J., Mann, J., and Oro, J., 1970. Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochemistry*, 9, 603-612.
- Gümüşsu, M., 1981. Tokat ili Artova ilçesi kömür jeolojisi. MTA Rapor No. 7029, (yayımlanmamış).
- Hanson, A.D., Zhang, C., Moldowan, J.M., Liang, D.G., and Zhang, B.M., 2000. Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China. *AAPG Bulletin*, 84, 1109-1128.
- Huang, W.Y., and Meinschein, W.G., 1979. Sterols as ecological indicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43, 739-745.

- Huang, D., Zhang D., Li J., and Huang X., 1991. Hydrocarbon genesis of Jurassic coal measures in the Turpan Basin, China. *Organic Geochemistry*, 17, 827-837.
- Hunt, J.M., 1995. *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman and Company, New York.
- ICCP (International Committee for Coal and Organic Petrology), 1998. The new vitrinite classification. *Fuel*, 77, 349-358.
- ICCP (International Committee for Coal and Organic Petrology), 2001. The new inertinite classification. *Fuel*, 80, 459-471.
- Katz, B.J., 1984. Source quality and richness of Deep Sea Drilling Site 535 sediments. southeastern Gulf of Mexico. Initial Reports Deep Sea Drilling Project. 77, pp. 445-450.
- Kohli, K.B., Thomas, N.J., Prabhu, B.N., and Misra, K.N., 1994. Simulated petroleum generation studies by hydrous pyrolysis of a Tertiary coal from Northern Cambay Basin of India. *Organic Geochemistry*, 21, 323-332.
- Korkmaz, S., and Kara Gülbay, R., 2007. Organic geochemical characteristics and depositional environments of the Jurassic coals in the Western Taurus of Southern Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 70 (4), 292-304.
- Lafarqu , E., Marquis, F., and Pilot, D., 1998. Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, Production, and soil contamination studies. *Revue De L'Institut Français Du Petrole*, 53 (4), 421-437.
- Littke, R., and Leythaeuser, D., 1993. Mineralization of oil and gas in coals. In: B.E. Law and D.D. Rice, Editors. *Hydrocarbons from coal*. AAPG Studies in Geology, 38, 219-236.
- Littke, R., Jendrzewski, L., Lokay, P., Wang Shuangqing and Rullk tter, J., 1998. Organic geochemistry and depositional history of Barremian - Aptian boundary interval in the Lower Saxony Basin, northern Germany. *Cretaceous Research*, 19, 581-614.
- Lu, S.T., and Kaplan, I.R., 1992. Diterpanes, triterpanes, steranes, and aromatic hydrocarbons in natural bitumens and pyrolysates from different humic coals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2761-2788.
- Matsumoto, G.I., Akiyama, M., Watanuki, K., and Torii, T., 1990. Unusual distribution of long-chain *n*-alkanes and *n*-alkenes in Antarctic soil. *Organic Geochemistry*, 15, 403-412.
- Meyers, P.A., 1994. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114, 289-302.
- Moldowan, M., Seifert, W.K., and Gallegos, E.J., 1985. Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG Bulletin*, 69, 1255-1268.
- Mukhopadhyay, P.K., Hatcher, P.G., and Calder, J.H., 1991. Hydrocarbon generation from deltaic and intermontaine fluviodeltaic coal and coaly shale from the Tertiary of Texas and Carboniferous of Nova Scotia. *Organic Geochemistry*, 17, 765-784.
- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A., and Kruger, M.A., 1995. Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes. *Scottian Basin, Canada*. *Organic Geochemistry*, 22 (1), 85-104.
- Narin, R. ve Göçmen, D., 1982. Tokat ili Artova ilçesindeki Kömürlü alanın sondajlı arama raporu, MTA Rapor No. 7304, Ankara (yayımlanmamış).
-  zcan, A., Erkan, A., Keskin, A., Keskin, E., Oral, A.,  zer, S., Sümengen, M. ve Tekeli, O., 1980. Kuzey Anadolu Fayı ile Kırşehir Masifi arasının temel jeolojisi: MTA Rapor No. 6722, Ankara (yayımlanmamış).
- Peters, K.E., 1986. Guidelines for Evaluating Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. *AAPG Bulletin*, 70, 318-329.

- Peters, K.E., and J.M. Moldowan., 1993. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice-Hall. Englewood Cliffs. NJ.
- Peters K.E., and Cassa M.R., 1994. Applied source rock geochemistry. In: *The Petroleum System-from Source to Trap*, L.B. Magoon and W.G. Dow (eds.), AAPG Memoir 60, pp. 93-120.
- Peters, K.E., Snedden, J.W., Sulaeman, A., Sarg, J.E., and Enrico, R.J., 2000. A new geochemical-sequence stratigraphic model for the Mahakam Delta and Makassar Slope, Kalimantan, Indonesia. *AAPG Bulletin*, 84, 12-44.
- Peters, K.E., Walters, C.C., and Moldowan, J.M., 2004. *The Biomarker Guide. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History (Second Edition)*, Cambridge, pp. 475-1155.
- Petersen, H.I., 2006. The petroleum generation potential and effective oil window of humic coals related to coal composition and age. *International Journal of Coal Geology*, 67, 221-248.
- Petersen, H.I., Tru, V., Nielsen, L.H., Nguyen, A.D., and Nytoft, H.P., 2005. Source rock properties of lacustrine mudstones and coals (Oligocene Dong Ho formation), onshore Song Hong Basin, Northern Vietnam. *Journal of Petroleum Geology*, 28 (1), 19-38.
- Piedad-Sanchez, N., Suarez-Ruiz, I., Martinez, L., Izart, A., Elie, M., and Keravis, D., 2004. Organic petrology and geochemistry of the Carboniferous coal seams from the Central Asturian Coal Basin (NW Spain). *International Journal of Coal Geology*, 57, 211-242.
- Powell, T.G., Boreham, J.G., Smith, M., Russell, N., and Cook, J.G., 1991. Petroleum source rock assessment in non-marine sequence: pyrolysis and petrographic analysis of Australian coals and carbonaceous shale. *Organic Geochemistry*, 17, 375-394.
- Rui, L., and Ritz, G.P., 1993. Studying individual maceral using i.r. microspectroscopy and implication on oil versus gas/condensate proneness and "low-rank" generation. *Organic Geochemistry*, 20, 695-706.
- Seifert, W.K., and Moldowan, J.W., 1981. Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 783-794.
- Shanmugam, G., 1985. Significance of coniferous rain forests and related organic matter in generating commercial quantities of oil. Gippsland Basin, Australia. *AAPG Bulletin*, 69, 1241-1254.
- Sinninghe Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, J. M., and de Leeuw, J. W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 59, 1895-1900.
- Snowdon, L.R., 1991. Oil from type III organic matter: resinite revisited. *Organic Geochemistry*, 17 (6), 743-747.
- Stach, E., Mackowsky, M. Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., and Teichmüller, R., 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- Stasiuk, L.D., Goodarzi, F., and Sadeghi, H.B., 2006. Petrology, rank and evidence for petroleum generation, Upper Triassic to Middle Jurassic coals, Central Alborz Region, Northern Iran. *International Journal of Coal Geology*, 67, 249-258.
- Sun, Y., Sheng, G., Peng, P., and Fu, J., 2000. Compound-specific analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measures: an example from Turpan Basin. *Organic Geochemistry*, 31, 1349-1362.
- Sykes, R., 2001. Depositional and rank controls on the petroleum potential of coaly source rocks. In: K.C. Hill and T. Berner. (Eds.), *Eastern Australasian Basins Symposium, a Refocused Energy Perspective for the Future*, Petroleum Exploration Society of Australia, Special Publication, p. 591-601

- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., and Robert, P., 1998. Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- Ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkotter, J., and Sinninghe Damste, J.S., 1987. Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. *Nature*, 330, 641- 643.
- Tissot, B.P., and Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence: Springer-Verlag. Berlin.
- Tuncalı, E., Çiftci, B., Yavuz, N., Toprak, S., Koker, A., Aycik, H., Gencer, Z., and Sahin, N., 2003. Chemical and technological properties of Turkish Tertiary coals. General Directorate of Mineral Research and Exploration's Publication, Ankara.
- Üstüntaş, A. ve İnceöz, M., 1999. Zile (Tokat) batısında Uzunköy çevresinin stratigrafisi, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 42 (1), 69-83.
- Volkman, J.K., Alexander, R., and Kagi, R.I., 1983. GC-MS characterisation of C₂₇ and C₂₈ triterpanes in sediments and petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1033-1040.
- Waples, D.W., and Machihara, T., 1991. Biomarkers for Geologists - a practical guide to the application of steranes and triterpanes in Petroleum Geology. Tulsa, Oklahoma, AAPG Methods in Exploration Series No. 9.
- Weiss, H.M., Wilhelms, A., Mills, N., Scotchmer, J., Hall, P.B., Lind, K., and Brekke, T., 2000. The Norwegian Industry Guide to Organic Geochemical Analyses. Edition 4.0. Published by Norsk Hydro, Statoil, Geolab Nor, SINTEF Petroleum Research and the Norwegian Petroleum Directorate. 102 pp.
- Wilkins, R.W.T., and George, S.C., 2002. Coal as a source rock for oil: a review. *International Journal of Coal Geology*, 50, 317-361.
- Yılmaz, A., 1984. Tokat (Dumanlı Dağı) ile Sivas (Çeltek dağı) dolaylarının temel jeoloji özellikleri ve ofiyolitli karışığın konumu. *MTA Dergisi*, 99-100, 1-18.