

Alpagut-Dodurga (Çorum) kömürlerinin organik jeokimyasal özellikleri Organic geochemical characteristics of Alpagut-Dodurga (Çorum) coals

Nazan YALÇIN ERİK¹ , Yasemin ASLAN² , Aydın BÜYÜKSARACI³ 

¹Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Türkiye.
nyalcin@cumhuriyet.edu.tr

²Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye.
yaslan@firat.edu.tr

³İnşaat Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Bitlis Eren Üniversitesi, Bitlis, Türkiye.
absarac@yahoo.com

Geliş Tarihi/Received: 03.12.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 23.05.2017

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.97513

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışma Çankırı-Çorum Havzası'nda yer alan Erken-Orta Miyosen yaşlı Alt Bitümlü kömürlerin organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve hidrokarbon türüm potansiyelleri yanısıra paleo-ortam özelliklerinin de değerlendirilmesi amacıyla yapılmıştır. Bu kapsamda Çorum kuzeyinde yer alan üç kömür sahasından (İncesu, Evlik ve Alpagut-Dodurga) derlenen kömür örneklerinde detay organik jeokimyasal ve organik petrografik analizler gerçekleştirilmiştir. Organik jeokimyasal değerlendirmeler; TOC-Rock-Eval piroliz analizi, gaz kromatografi, gaz kromatografi- kütle spektrometre analizlerinden yararlanılarak yapılmış, kömürleri oluşturan organik maddenin miktarı, tipi ve kömür oluşum sürecinde etkin olan unsurlar belirlenmeye çalışılmıştır. Rock-Eval analiz sonuçları, kömür ve organik maddece zengin örneklerde tip II/III karışımı ve tip III kerojenin egemen olduğuna işaret etmektedir. Kömürlerin organik bileşimleri daha çok hüminit grubu maserallerden, daha az oranlarda ise inertinit ve liptinit gruplarından oluşmaktadır. Kömürler yüksek kül ve kükürt bileşimine sahiptir ve incelenen sahalarda bazı farklılıklar bulunmaktadır. Petrografik ve biyomarker verilerine göre bu kömürlerin çökelim ortamının sazlık/orman bataklığı, ya da bir göl bataklığı olduğu söylenebilir. Ayrıca, kömürlerin organik madde miktarı ve tipi açısından petrolden ziyade gaz üretim potansiyeli olmakla birlikte olgunluklarının düşük olması nedeniyle bu tip bir oluşum ihtimali de çok düşüktür.

Anahtar kelimeler: Tersiyer kömürleri, Çankırı-Çorum havzası, Organik jeokimya, Biyomarker, Organik petrografi

Abstract

This study have been conducted to evaluate the hydrocarbon potential and plus paleodepositional environmental characteristics of Lower-Middle Miocene aged Sub Bituminous coal located in Çankırı-Çorum Basin . In this context, compiled representation of the coal samples from the three coal fields from Northern Çorum (İncesu, Evlik and Alpagut-Dodurga) were performed as detailed organic geochemical and organic petrographic analysis. Organic geochemical evaluations utilizing TOC-Rock-Eval pyrolysis analysis, GC, GC-MS analysis are performed and determined the amount of organic matter that formed the coals, type and effective agents in the coal formation process. Results of the Rock-Eval analysis of coal samples indicate that the dominant kerogen type III and type II/III. Organic compounds of coals consist of mainly huminite group macerals, and lesser liptinite and inertinite groups. According to petrographic and biomarker data of these coals, depositional environment was the reeds/forest swamp or a lake swamp. Although the probability of such an occurrence, rather than gas derived from petroleum potential for organic matter content and type of coal is very low due to the low maturity.

Keywords: Tertiary coals, Çankırı-Çorum basin, Organic geochemistry, Biomarkers, Organic petrography

1 Giriş

İnceleme alanının içinde bulunduğu Çankırı-Çorum Havzası, İç Anadolu'nun en önemli Tersiyer havzalarından biri olup, Sakarya ve Kırşehir Kıtaları ile Ankara-Erzincan Kenedinin oluşturduğu karmaşık bir bölgede yer almaktadır. Kuzey ve batıdan ofiyolitik melanj ile güneyden de Kırşehir Masifi ile kuşatılmıştır. Güneybatıda ise Haymana-Polatlı ve Tuz Gölü Havzaları ile dar bir bağlantısı olduğu gözlenmektedir (Şekil 1a, b). Neotetis Okyanusu'nun kuzey kolu (İzmir-Ankara-Erzincan Okyanusu) Erken Kretase'de kuzey yönlü yitimle Sakarya kıtası altında tüketilmeye başlamış ve Sakarya Kıtası ile Kırşehir Kıtası, Geç Kretase'de Tokat ve Galatya Masifleri ile kapatılmıştır. Geç Kretase-Geç Eosen'de kuzey kanadı kapanan Neotetis; kompleks bir tektonik model meydana getirmiştir [1]. Çankırı-Çorum Havzası, Geç Paleosen'den Oligosen'e kadar süren çarpışma ve sıkışma rejimlerinin etkisinde gelişmiş olup, havzadaki birimlerin yaş aralığı Geç Paleosen-Pleistosendir [2],[3].

Bu alandaki sedimanter istifin kalın ve litolojik çeşitliliğinin de fazla olması yanısıra yapısal özellikleri nedeniyle jeolojinin pek çok alanında (petrol jeolojisi, yapısal jeoloji, sedimentoloji) olduğu gibi [2],[4]-[6]-[8] kömür jeolojisi kapsamında da birçok araştırmaya konu olmuştur [9]-[12]. Havzanın kuzeybatısında yer alan Tersiyer yaşlı kömürler özellikle ülkemizdeki diğer Tersiyer yaşlı kömürlerde olduğu gibi düşük kalori değeri, düşük ve devamsız rezervleri olmasına karşın İç Anadolu Bölgesindeki yerel enerji ihtiyacını karşılayan kaynaklardan biridir. Havzada, Çankırı ili Orta ilçesinde rezerv açısından daha önemli, Miyosen ve Pliyosen yaşlı çökeller içerisindeki linyit oluşumları da bulunmaktadır. Bu alanda üretilen kömürlerin kullanılacağı 150 MW kapasiteli bir termik santral projesi özel bir şirket tarafından planlanmakta, 2017 yılında projenin başlatılması beklenmektedir. Bunun dışında ise Dodurga, İkizler, Evlik, İncesu, Kargı, Ayva, Kumbaba sahalarda Tersiyer yaşlı, küçük yayılım alanlı ve rezervli birçok kömür oluşumu daha bulunmaktadır ve bunlar genellikle özel işletmeler tarafından değerlendirilmektedir.

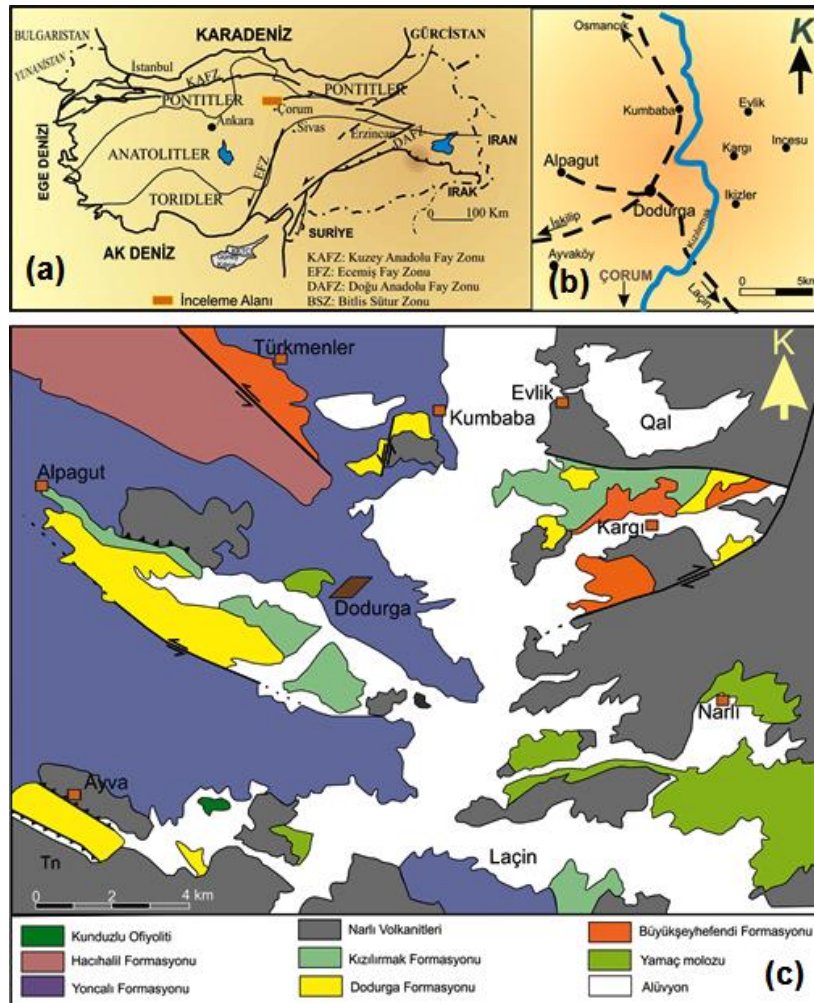
Kömür, fosil yakıtlar arasında dünyada en uzun süredir ve en fazla miktarlarda kullanılan yakıttır. Ancak sadece katı yakıt olarak tüketilmesi dışında kömürün diğer kullanım alanları ve kömür ham maddeli yeni alt ürünler elde edilme potansiyeli açısından kömür yeniden ve farklı bir bakış açısıyla değerlendirilmelere neden olmuştur. Bu kapsamda özellikle 1950'li yıllardan itibaren kömür kökenli petrol ve gaz üretme potansiyeli üzerine önemli çalışmalar yapılmaktadır. Elde edilen bilgiler kömürün sadece katı yakıt olarak yakılması dışında gazlaştırma ve sıvılaştırma proseslerine yanıt vermesi ve hatta ekonomik bir getiri sağlama nedeniyle dikkatlerin kömür kaynaklı diğer gelişmelere çevrilmesine neden olmuştur [14],[15]. Petrol-kaynak kaya korelasyonları ve havza modelleme çalışmalarına göre de Jura-Tersiyer yaş aralığındaki kömürlerin yüksek petrol türüm potansiyelinin bulunduğu belirlenmiştir [16]. Aslında, petrol türümünün sadece kömürle ilgili olmayıp, daha çok kömürlü şeyllerle ilgili olduğu; Gipsland Baseni Geç Kretase-Tersiyer hüyük kömürleri, Avustralya ve Endonezya Basenleri; Kuzey Hollanda'daki Groningen, Avustralya Cooper Deep Baseni, Batı Kanada Baseni gibi alanlardaki kömürlerin gaz türüm potansiyeli bulunduğu belirtilmiştir [17]. Dolayısıyla son yıllardaki kömür çalışmaları daha çok kömür kökenli gaz ve hidrokarbon türüm potansiyellerini araştıran yönde bir anlam kazanmıştır. Bu konuda ülkemiz Tersiyer yaşlı kömürlerinde

de önemli araştırmalar yapılmıştır ve bu konuya olan ilgi devam etmektedir. Örneğin Tokat (Artova-Zile), Hafik (Sivas), Çayırılı (Erzincan) Tersiyer yaşlı kömürlerinde bu kapsamda değerlendirmeler yapılmış, kömürlerin hidrokarbon türüm potansiyelleri ve sıvılaştırma-gazlaştırma proseslerine uygunlukları da araştırılmıştır [18]-[24].

Bu çalışmanın amacı da, Çankırı-Çorum havzasının kuzeydoğusunda yer alan Alpagut-Dodurga, Evlik ve İncesu sahaları içinde bulunan Tersiyer yaşlı kömürlerin başlıca biyomarker verileri olmak üzere organik jeokimyasal verilerini esas alarak hidrokarbon türüm potansiyellerinin ilk kez değerlendirilmesi ile ülkemizdeki bu kapsamda yapılan çalışmalara katkıda bulunmaktır.

2 Genel jeoloji ve stratigrafi

İnceleme alanının temelini Köseadağ Melanjı oluşturmaktadır (Şekil 1c ve 2a). Bu birim üzerine uyumsuz olarak gelen Yaylaçayı Formasyonu; temelde tuf, tufit ve aglomera üstte ise ince-orta taneli kumtaşı, killi kireçtaşı, marn ve silttaşı, içermektedir. Yaylaçayı Formasyonu üzerindeki birimler, Çankırı Volkanitleri içerisinde yanal ve düşey geçişli olan kırıntılı sedimantasyonun hakim olduğu Malboğazi, Yapraklı, Taşlıktepe ve Göçüktepe formasyonlarıdır [25].



Şekil 1(a): İnceleme alanının Türkiye'nin tektonik birlikleri içerisindeki konumu [13]; (b): İnceleme alanı yerbulduru haritası ve (c): İnceleme alanının 1/100.000 ölçekli jeoloji haritası.

Erken Paleosen sedimanları, organik maddece zengin, kırmızı renkli çamurtaşlarından oluşan karasal Göçüktepe Formasyonu ile ifade edilmekte olup, üst kısmı çapraz laminalanmış kumtaşları ve konglomeradan oluşmaktadır. Sığ denizel ortamda çökelen Geç Paleosen yaşlı Dizilitaşlar Formasyonu, Paleosen boyunca Çankırı Havzası içerisine bir deniz etkisini göstermektedir. Dizilitaşlar Formasyonu alt seviyelerde resifal kireçtaşlarından, üstte gri renkli kumtaşı ve şeyller ile devam eder. Erken Eosen (İpresiyen) yaşlı Hacıhalil Formasyonu alt seviyelerde kömürlü çamurtaşı, üzerinde çakıltaşı kumtaşı ve şeyl içerir. Yoncalı Formasyonu, Erken Eosen (İpresiyen) ve Orta Eosen (Lütesiyen) yaşlı olup, sığ denizel, laminalı, koyu gri renkli şeyller ve derin denizel kumtaşları içermektedir (Şekil 2a).

Karabalık Formasyonu, Orta Eosen (Bartoniye) serilerinin temelinde akarsu yelpaze çökelleri olarak tanımlanmıştır [26]. Birim başlıca çakıltaşı, Nummulitli kireçtaşı, kumtaşı ve bir kömür tabakasından oluşurken, Bayat Formasyonunda, tuf, tüfit, aglomera, şeyl, volkanoklastikler ile marn ve kumtaşı izlenir ve İncik Formasyonu ile yanal ve düşey geçişlidir. Osmankahya Formasyonu, çakıltaşı, kumtaşı ve kömür parçaları bulunan çamurtaşından oluşmaktadır. Birimin alt düzeylerinde Gözkayaşı daykı bulunmaktadır [25],[27]. Orta Eosen yaşlı Kocaçay Formasyonu bol fosilli kireçtaşı, marn ve karbonatlı kumtaşlarından, Geç Eosen yaşlı İncik Formasyonu ise başlıca organik maddece zengin çamurtaşı, kumtaşı ve konglomeradan, Geç Oligosen-Erken Miyosen yaşlı Bayındır Formasyonu jips, marn ve organik maddece zengin çamurtaşlarından oluşmaktadır [25]. Kızılırmak Formasyonu ise Erken Miyosen yaşlı olup, çakıltaşı, kumtaşı ve çamurtaşı gibi akarsu çökelleri içermektedir [26]. Geç Miyosen yaşlı Bozkır Formasyonu, ince tabakalı (0.5-2 cm) jips, marn, silttaşı, ve kumtaşından, Pliyosen yaşlı Değim Formasyonu ise başlıca marn, çamurtaşı ve kumtaşından oluşmaktadır. Kuvaterner yaşlı alüvyon ve karasal sedimanlar çalışma alanındaki tüm birimleri uyumsuzlukla örtmektedir (Şekil 2a).

2.1 Kömürlü sahaların jeolojik ve stratigrafik özellikleri

Kömür oluşumlarının bulunduğu alanda ise Mesozoyik yaşlı ofiyolitleri (Kunduzlu ofiyolitli karışığı), Eosen yaşlı formasyonlar (Hacıhalil, Yoncalı, Narlı volkanitleri), Miyosen yaşlı Kızılırmak formasyonu ve kömür içeren Dodurga Formasyonu, Pliyosen yaşlı Büyük Şeyhefendi formasyonu ve Kuvaterner yaşlı yamaç molozu ve alüvyonlar üzerlemektedir (Şekil 2a ve b) [28]. Miyosen yaşlı en önemli kömür oluşumlarının bulunduğu Dodurga Formasyonu marn-kil araldanmasından oluşmakta olup, birimin tabanında ekonomik kömür damarları, kömürlerin üzerine ise bol mikrofosilli düzeyler bulunmaktadır.

Bu formasyonların üzerine Pliyosen yaşlı Büyükşeyhefendi Formasyonu ve yamaç molozu ve alüvyon içeren Kuvaterner çökelleri izlenir (Şekil 2b) [11].

2.1.1 Kunduzlu ofiyolitli karışığı (Mof)

İnceleme alanında temel kayac olarak tanımlanan birim, yoğun alterasyon etkileri gösteren, yer yer killeşmiş ve serpantinleşmiş yüzlekler şeklinde izlenir (Şekil 2b).

2.1.2 Hacıhalil formasyonu

Havzadaki en yaşlı sedimanter birim olup, alt düzeylerinde farklı litolojileri işaret eden (kireçtaşı, sist ve mermer gibi)

çakılı düzeyler görülür. Yoldaş [28] tarafından bu birim bir deltaik çökelim ürünü olarak belirtilmiştir (Şekil 2b).

2.1.3 Yoncalı formasyonu

Birim ince tabakalı, yer yer grimsi mavi renkli kumtaşı, kiltası, şeyl ve çamurtaşı araldanmasından oluşmaktadır. Formasyonda Toprak [11] tarafından yapılan incelemelere göre türbiditik istif özelliği ve Eosen için karakteristik olan Nummulit fosilleri ve Discocyclus sp bulunmaktadır (Şekil 2b).

2.1.4 Karakaya formasyonu

Birim kırmızımsı kahverenkli kumtaşı, çakıltaşı ve ince bantlar şeklinde kömür içermektedir (Şekil 2b).

2.1.5 Narlı volkanitleri;

Havzada Eosen volkanitleri olarak bilinen birim, inceleme alanında geniş yüzlek alanına sahiptir. Genellikle bazaltik (yer yer andezitik) özellikte ve bazı lokasyonlarda ise aglomera ve tuf özellikleri de göstermektedir (Şekil 2b).

2.1.6 Kızılırmak formasyonu

Neojen yaşlı kayaların taban düzeyinde bulunan birim genellikle kırmızımsı yeşil renkli kiltası, silttaşı ve kumtaşlarından oluşur (Şekil 2b).

2.1.7 Dodurga formasyonu

Kömür istifini içeren birim açık yeşil, krem renkli marn ve kiltası araldanmasından oluşmaktadır. Formasyonun karbonatlı düzeylerinde bol miktarda gösel lamellibrans kavkısı belirlenmiştir. Fosil kapsamına göre yaşı Miyosen olarak tanımlanmıştır [11] (Şekil 2b).

2.1.8 Bozkır formasyonu

İnceleme alanında Dodurga Formasyonu üst seviyeleri ile yanal geçişli olduğu belirtilen birim, kalın, yataya yakın eğime sahip, beyaz renkli jips kristalleri içeren genellikle kil ve silttaşı araldanmasından oluşmaktadır (Şekil 2b).

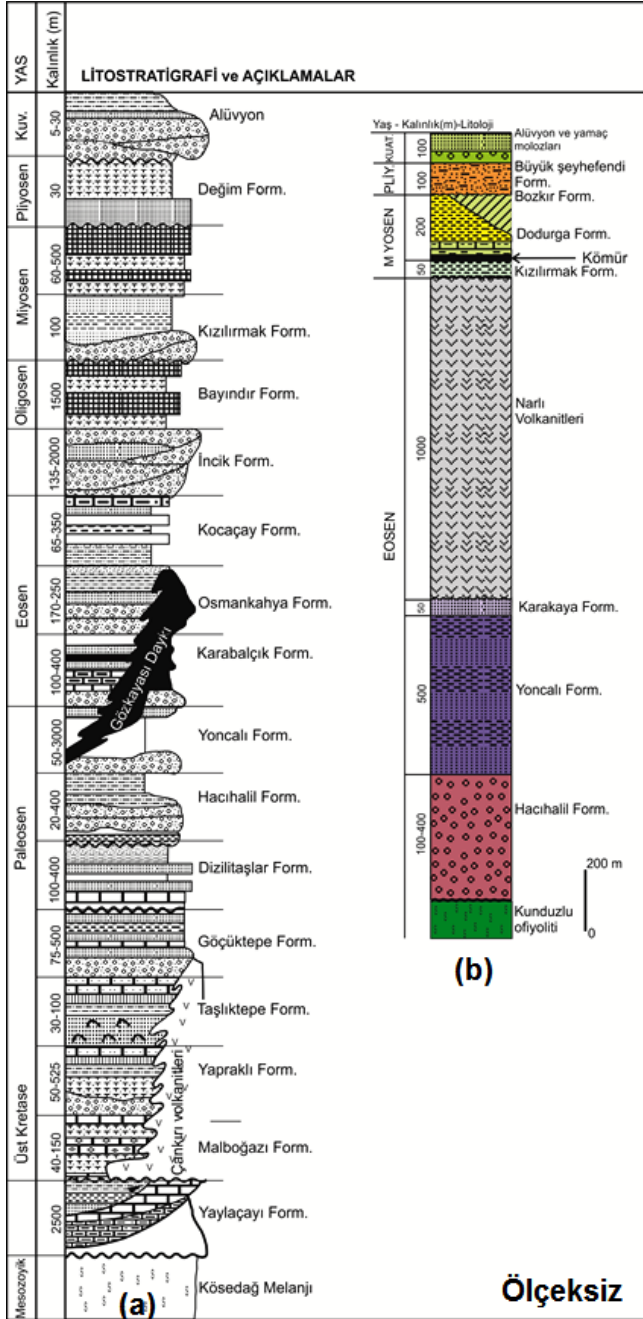
2.1.9 Büyükşeyhefendi formasyonu

Pliyosen yaşlı birim genellikle çakıl, çakıltaşı olmak üzere, silt-kil-çamurtaşı araldanmasından oluşmuştur (Şekil 2b).

3 İnceleme yöntemleri

Çankırı-Çorum havzasının kuzeybatısında yer alan İncesu, Evlik ve Dodurga-Alpagut sahalarındaki kömürlü serilerden temsili kanal örnekler (0.5 m uzunlukta ve tüm sahalardan toplam 10 adet) kömür damarına dik, makroskobik değişimlere dikkat edilerek (mat ve parlaklık gibi) alınmış ve bunlarda organik jeokimyasal değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Organik maddece zengin yan kayac örneklerinin petrografik değerlendirmesi için kerojen, örneklerden standart analitik yöntemlerle ayrılmış ve Cumhuriyet Üniversitesi Petrol Jeolojisi Laboratuvarında alttan aydınlatmalı mikroskopta incelenmiştir (toplam 30 örnek). TOC-Piroliz analizleri Rock-Eval 6 aletinde IFP (Institut Français du Petrole) standardı kullanılarak her bir saha için temsili birer kömür örneğinde yapılmıştır (toplam 3 örnek). İnce tabaka kromatografi analizi (Iotrascan) ile örneklerdeki doymuş, aromatik, polar bileşenler ve asfaltenler belirlenmiştir. Bu analizde MK5 (TLC/FID) ince tabaka kromatografi cihazı "North Sea Oil" standardında kullanılmıştır. Organik jeokimyasal (biomarker) analizleri için

örnekler yaklaşık 40 saat Diklorometan (CH₂Cl₂) ile ASE 300'te özütlenmiştir. Kolon kromatografide asfalten bileşenleri giderilerek silikajel alümina kolon kullanılarak ayrılmıştır. Özütleme sonunda, doymuş hidrokarbon bileşimlerinde Agilent 6850 tüm-özüt Gaz Kromatografi (GC) analizi yapılmıştır (ASTM D 5307-97, 2002) (3 örnek). Doymuş bileşenler ayrıca Agilent 7890A/5975C gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) ile değerlendirilerek, steran ve hopan bileşim özellikleri belirlenmiştir.



Şekil 2: (a): İnceleme alanına ait geliştirilmiş stratigrafik dikme kesit [25] ve (b): kömürlü sahalara ait geliştirilmiş dikme kesit [11].

4 Bulgular

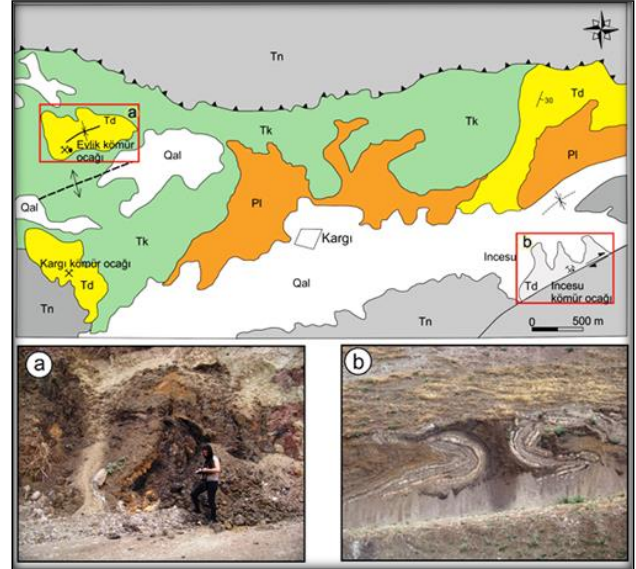
4.1 Kömür jeolojisi değerlendirmeleri

4.1.1 Evlik kömür sahası

Sahadaki kömürlü istif alttan üste doğru incelendiğinde, genellikle tabaka içi akma yapılarının yoğun olduğu, en altta bu yapılara bağlı olarak oluştuğu düşünülen, kömür toplarının görüldüğü kömürlerdir [11]. Makroskobik özellikleri ve tanımlanabilir litotipleri Alpagut-Dodurga kömürlerine benzemekle birlikte kil ve killi kömür düzeyleri daha yaygın ve kalındır (Şekil 3a).

4.1.2 İncesu kömür sahası

sahanın hemen güney ve güneydoğu kısmından geçen ve güneybatıya doğru uzanan, doğrultu atımlı, dike yakın bir fayın önünde bulunmaktadır (Şekil 3b). Diğer kömür sahalarna benzer özellikler sunmakla birlikte kömür damarının orta düzeylerinde vitren ve düren, üst düzeylerde ise kil ve okside kömürler görülür. Kargı sahasında ise çok kalın ve devamlılık sunan kömürler bulunmamaktadır.

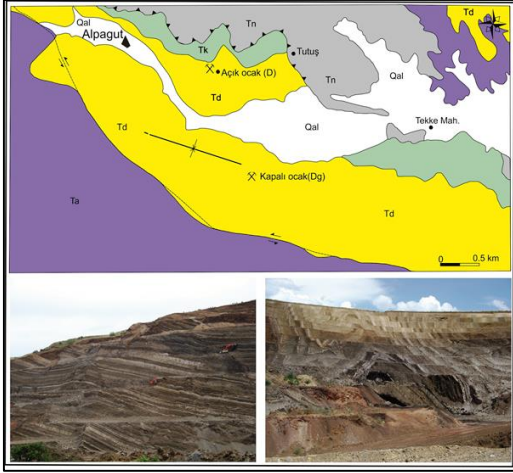


Şekil 3: Evlik ve İncesu kömür sahasının jeolojik haritası [11] ve saha görünümüleri.

4.1.3 Alpagut-Dodurga kömür sahası

Çalışma alanının en önemli kömür sahası olup, mat yarı mat, genellikle yoğun tektonik deformasyon etkileri gösteren Orta-Geç Miyosen yaşlı kömür damarlarının kalınlığı 13-15 m civarındadır. Alpagut köyü ve Dodurga kasabası arasında bulunan Dodurga Formasyonu'nun en geniş yayılımının olduğu bu bölge en sert ve en kaliteli kömürü içermektedir [11]. Bu alanda uzun yıllardır devlet ve özel şirketler tarafından kömürler işletilmektedir. Kömür damarlarında havzanın genel özelliklerine uyumlu olarak devrik kıvrımlar, tabaka içi kıvrım ve bozulmalar ile değişen ölçeklerde senklinaller izlenir (Şekil 4). Litotip olarak vitren-düren ve kil ardanlanmasından bahsedilebilir. Okside kömür düzeyleri ise kömürlü istifin üst kısmında görülmektedir. [11] ve Akgün ve diğ.'ne [29] göre kömürlerin oluşumları sırasında yarı-tropikal iklim hakimdir ve çökelim süreci gölsel ortamlar ile ilgili bataklıklarda (sazlık ve orman bataklıkları gibi) gelişmiştir. Limnik ortamdaki bu turba yığılmasını takiben, çökme sonrası tektonik hareketler ve akarsu aşındırmaları ile havza

günümüzdeki durumuna gelmiştir. Bölgede en kalın ve en olgun, ayrıca kalori değeri de en yüksek kömürler, havzanın güney batısı yani Alpagut-Dodurga bölgesi ve civarındadır (Şekil 4) [11]. İncelenen tüm kömürlerde nem değeri düşük, kül ve uçucu madde içeriği yüksektir. Isıl değerler ise 3000-5200 Kcal/kg arasında değişir (Tablo 1). Kömürlerin kimyasal ve elementer bileşimlerine göre “Alt Bitümlü kömür” oldukları belirlenmiştir.



Şekil 4: Alpagut- Dodurga kömür sahasının jeolojik haritası [11] ve işletme yapılan Dodurga açık ocak görünümü.

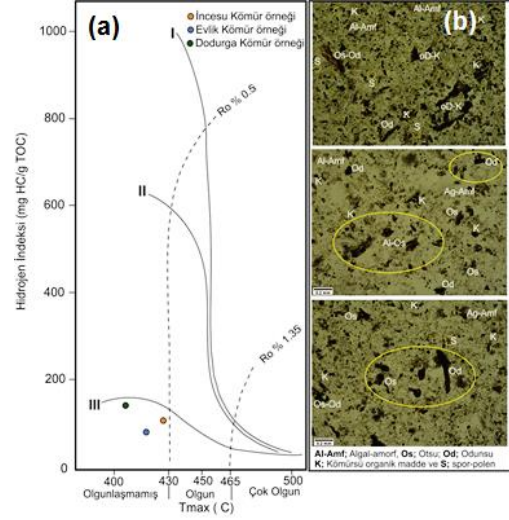
4.2 Organik jeokimyasal değerlendirmeler

İncelenen örneklerin organik maddece zenginliği, organik maddenin tipi (kerojen tipi) ve hidrokarbon türetme potansiyelleri Rock-Eval piroliz analizi verileri ile değerlendirilmiştir (Tablo 2). 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 kullanılmaktadır [20]-[24],[30]. Rock-Eval piroliz analizi sonuçları [10] ve Lafarqué ve diğ.’ne [31] göre yorumlanmıştır. İnceleme alanında yer alan İncesu kömür sahası örneğinde TOC %9.42, Evlik kömür sahası örneğinde %26.56, Alpagut-Dodurga kömür sahası örneğinde ise TOC %53.5’dur (Tablo 2).

Hidrokarbon türetimi için önemli bir parametre olan kerojen tipi, hidrojen ve oksijen indeksi değerleri ile belirlenmektedir. İncesu kömür sahası örneğinde hidrojen indeksi değeri, 107 mg HC/g TOC, oksijen indeksi değeri ise, 42 mg CO₂/g TOC, Evlik kömür sahası örneğinde hidrojen indeksi 79 mg HC/g

TOC, oksijen indeksi değeri ise 103 mg CO₂/g TOC ve Dodurga kömür sahası örneğinde hidrojen indeksi değeri 135 mg HC/g TOC, oksijen indeksi değeri ise 27 mg CO₂/g TOC’ dir.

Hidrojen indeksi ve oksijen indeksi değerlerine göre örneklerde Tip III kerojen egemendir (Şekil 5a). Bu tanımlama kerojen preparatlarındaki değerlendirmelerle desteklenmekte olup, karasal (odunsu) malzemenin egemen bileşen olduğunu göstermektedir (Şekil 5b).



Şekil 5: (a): Hidrojen İndeksi-Tmax diyagramında incelenen kömür örneklerinin dağılımı; (b): Kömürlü istiflerdeki organik maddece zengin örneklerin kerojen preparatlarında belirlenen organik madde tipleri.

İncesu kömür sahası örneğinin T_{max} değeri 426 °C, Evlik kömür sahası örneğinin 422 °C ve Dodurga örneğinin ise 419 °C’dir. Vitrinit yansımaya değerleri de benzer sonuçlar vermiş (Ro; 0.43-0.51) ve ısıl olarak olgunlaşmamış seviyeyi işaret etmiştir (Tablo 1). Bu tip organik maddece zengin ancak olgunlaşmamış örneklerin hidrokarbon türetme potansiyeli oldukça sınırlı olup, hidrojen indeksi değerlerinin de çok düşük olması bu veriyi desteklemektedir.

4.3 Kömürlerin moleküler bileşimi

İncelenen örneklerin biyomarker bileşim özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gaz kromatografi (GC) ile gaz kromatografi-kütle spektrometre (GC-MS) analizleri yapılmış olup, analiz sonuçları ve hesaplanan bazı parametreler Tablo 3’te sunulmuştur. Kömür örneklerinde toplam özüt miktarı 1136-4291 ppm arasında değişmektedir.

Tablo 1: Kömürlerin kimyasal analiz sonuçlarının kömür sahalarına göre ortalama değeri ve petrografik özellikleri [11].

Kömür Sahası	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Toplam Küllükür (%)	Üst Isıl Değer (Kcal/kg)	Ro (%) Ort.	Maseral Grubu ve Egemen Maseraller
Evlik	8	18	35	38	5	4800	0.43	Hüminit (Gelinit maserali egemen), Liptinit (Sporinit, kütinit, liptodetrini, İnertinitler (Funginit, makrinit)
İncesu	9	45	24	22	3	3000	0.50	
Dodurga	8	20	34	38	1.5	5200	0.51	

4.3.1 N-alkanlar, isoprenoidler

İncelenen örneklerin tipik doymuş hidrokarbon gaz kromatogramlarında n-alkanlar n-C₆' den n-C₃₅'e kadar değişen aralıkta dağılmıştır (Şekil 6). Uzun zincirli C₂₇-C₃₁ n-alkanların toplam n-alkanlar içindeki nisbi bolluğu karasal bitkileri ifade ederken [32], kısa zincirli n-alkanlar (<C₂₀) egemen olarak alg ve mikroorganizmalarda bulunur ve bu bileşenler incelenen örneklerde daha düşük oranlardadır (Tablo 3 ve Şekil 6). Kömür örneklerinde egemen olarak orta ve yüksek molekül ağırlıktaki n-alkanlar (C₂₁₋₂₅ ve C₂₅₋₃₅) olup, karasal ve görsel organik malzemeyi (vascular bitkiler, mikroalgler ve cyanobakteriler gibi) belirtmektedir [33]. Ayrıca tek sayılı n-alkanların (C₂₃ ve C₂₅) örneklerdeki bolluğu bakteriyel kökene işaret etmektedir. Orta zincirli n-alkanlar

(C₂₁, C₂₂, C₂₃) Çİ-1 örneğinde diğer örneklere göre daha bol olup, bitkisel organik maddeleri ifade etmektedir [17]. TAR (Terrigenous/Aquatic ratio) oranları 12.11, 17.64 ve 35.63 iken, Pr/nC₁₇ oranlarının >0.7, Ph/nC₁₈ değerlerinin <1 ve Pr/Ph değerlerinin ise >1 olması nedeniyle örneklerin çoğunlukla oksik-suboksik çökelim ortamında bulunduğu ve karasal organik bileşimin büyük oranda olduğu söylenebilir.

4.3.2 Steran ve terpanlar

İnceleme alanı örneklerinin doymuş bileşenlerine ait steran ve terpan dağılımı organik madde tipi, çökelim şartları, ısıl olgunluk ve biyo-bozunma hakkında bilgi vermesi nedeniyle önemli olup, pik tanımlamaları m/z 217 (steran) ve m/z 191 (terpan) kütle kromatogramlarında yapılmıştır (Şekil 7).

Tablo 2: İncelenen örneklerin TOC ve Rock-Eval piroliz analizi sonuçları.

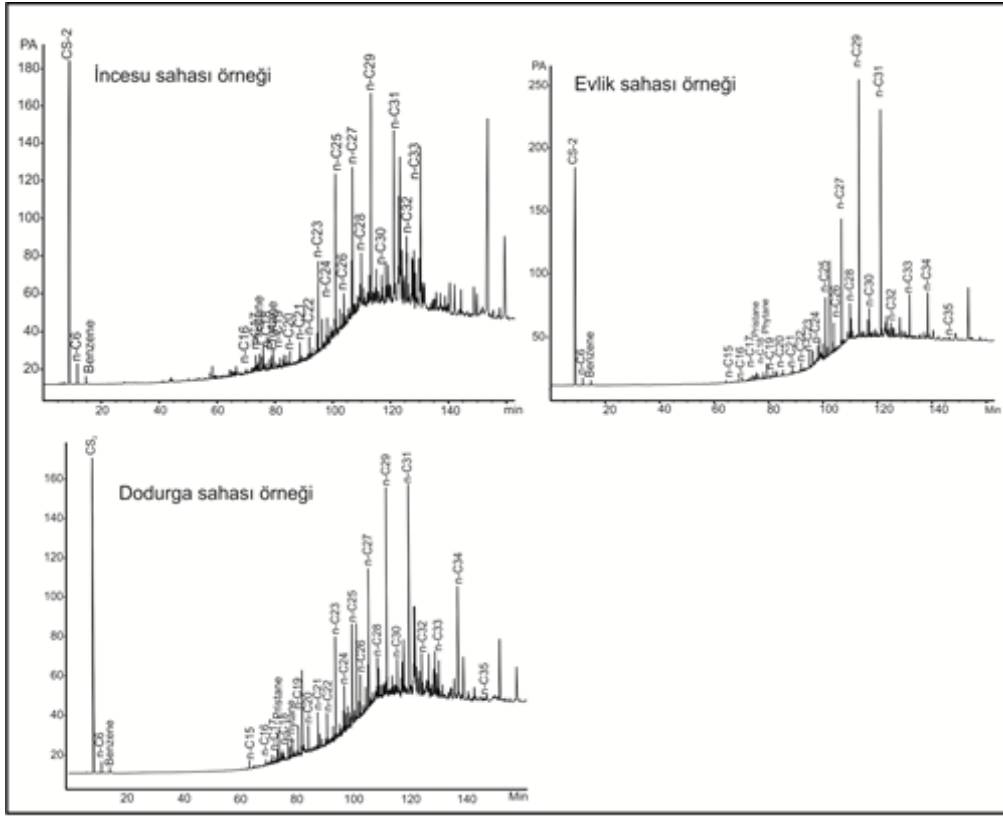
Örnek No	Çİ-1	ÇE-1	ÇD-1
Kömür Sahası	İncesu	Evlik	Dodurga
Litoloji	Kömürlü şeyl	Kömürlü şeyl	Kömür
TOC	9.42	26.56	53.5
S1	0.37	0.45	0.31
S2	10.07	20.98	72.41
S3	3.98	27.33	14.55
T _{max}	426	422	419
HI	107	79	135
OI	42	103	27
S2/S3	0.03	0.03	0.11
PY	0.03	0.05	0.02
PI	0.04	0.02	0.04

Tablo 3: İncelenen örneklere ait biyomarker verileri ve hesaplanan bazı parametreler.

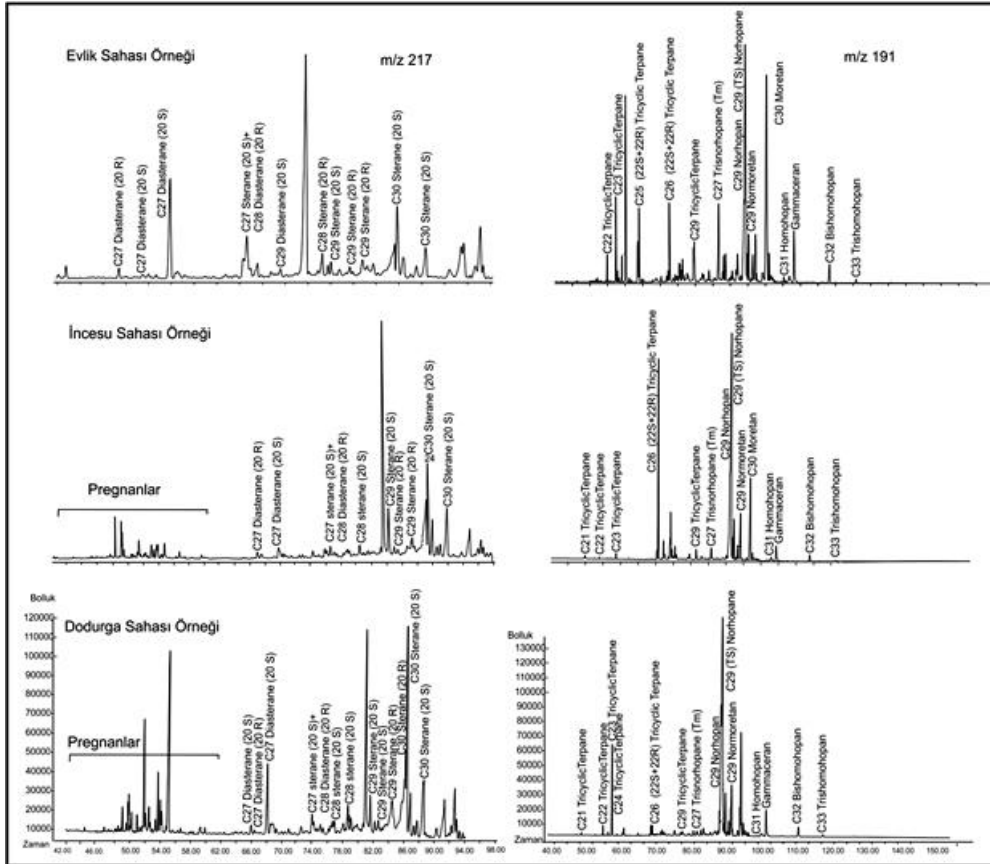
Örnek No/Parametre	Çİ-1	ÇE-1	ÇD-6
Kısa zincirli n-alkanlar (<C ₂₀) (%)	4.14	2.32	4.53
Orta zincirli n-alkanlar (C ₂₁ - C ₂₅) (%)	19.65	10.64	17.58
Uzun zincirli n-alkanlar (> C ₂₅) (%)	50.48	65.97	58.6
CPI (C ₂₄ -C ₃₄)	3.91	4.36	3.4
TAR	17.64	35.63	12.11
Özüt (ppm)	1136	1817	4291
Bitüm/TOC	0.012	0.007	0.008
Pr/Ph	1.58	2	1.48
Pr/n-C ₁₇	0.66	0.79	2.51
Ph/n-C ₁₈	0.4	0.48	0.93
Diasteran/(Diasteran+ Düzenli Steran) Oranı (C ₂₇)	0.4	0.43	1.33
ββ/(ββ+αα) Steran Oranı (C ₂₉)	0.17	0.33	0.27
20S/(20S+20R) Steran Oranı (C ₂₉)	0.83	0.38	0.57
C ₂₇ /C ₂₉ Steran Oranı	0.012	0.25	0.04
C ₂₉ /C ₃₀ Steran Oranı	0.38	0.18	0.26
Diahopan/C ₂₉ Ts Oranı	0.17	0.19	0.19
% C ₂₇ % C ₂₈ ve % C ₂₉ Steran Oranları	4.5.91	29.50.21	2.88.10
C ₂₈ /C ₂₉ Steran Oranı	4.71	2.0	5.61
C ₃₁ Homohopan (R)/C ₃₀ Hopane	1.5	0.75	1.0
Gammacerane İndeksi	0.08	0.28	0.15
C ₂₂ /C ₂₁ Tricyclic Terpan Oranı	1.0	7.5	5.0
C ₂₄ /C ₂₃ Tricyclic Terpan Oranı	-	0.32	0.04
C ₂₄ Tetracyclic Terpan / C ₃₀ Hopan Oranı	-	0.75	3.5
C ₂₆ /C ₂₅ Tricyclic Terpan Oranı	-	1.18	1.14

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

$$TAR = (n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} / n-C_{15} + n-C_{17} + n-C_{19}) \text{ (Bray and Evans, 1961).}$$



Şekil 6: İncelenen örneklerin gaz kromatogramları.



Şekil 7: İncelenen örneklerin m/z 217 ve m/z 191 kromatogramları.

İncelenen örneklerin C₂₇-C₂₈-C₂₉ homolog serilerindeki egemen bileşim birbirinden farklıdır. İncesu kömürlerinde C₂₉, Evlik ve Dodurga kömürlerinde ise C₂₈ steranlar fazladır. C₂₈ steran bolluğu yeşil alg ve diatomeleri, C₂₇ steran bolluğu kırmızı alg ve planktonları, C₂₉ steran bolluğu ise yüksek bitkileri, yeşil ve kırmızı algleri işaret etmektedir [17],[34],[35]. Bu veri; turba oluşumunda başlıca yüksek karasal bitkilerin [36], daha sonra ise otsu bitkilerin egemen olduğunu ve bileşime az miktarda gölsel alg, bakteri ve mantarların da katıldığına işaret eder. Özellikle bileşimde bol miktarda bulunan C₂₉'un karasal organik maddelerden yanı sıra kahverengi-mavi yeşil alglerden kaynaklandığı söylenebilir. Bu veri organik petrografik değerlendirmelerde izlenen düşük odunsu ve kömürsü bileşen ile desteklenmektedir [37],[38]. [33] ve [30] C₂₉ steranların mavi-yeşil alglerden, [39] ise C₂₉ sterollerin soğuk Antarktik sularında denizel diatomlardan oluştuğunu belirtmiştir.

Diasteran/steran oranı olgunluk, litoloji ve çökelim ortamındaki redoks koşullardan etkilenmesi nedeniyle özellikle erken-geç olgun aşamada ve benzer özellikli kaynak kayaların karşılaştırılmasında kullanışlı bir parametredir [40],[41]-[43]. İncelenen kömür örneklerinde bu oran 0.4-1.33 arasındadır (Tablo 3). Diasteran içeriği özellikle Dodurga kömür (ÇD-6) örneğinde yüksek, diğer örneklerde ise genellikle birbirine yakın ve nispeten düşüktür. Yüksek diasteran/steran oranları incelenen örneklerde olduğu gibi kilce zengin kaynak kayaları ve/veya şiddetli biyo-bozunma etkilerini de belirtmektedir [43]. Ancak, bu parametrenin düşük olgunluktaki örneklerde dikkatli kullanılması gerekmektedir ve T_{max} değeri oldukça düşük olan ÇD-6 örneğindeki 1.33 değeri, olgunluk yerine şeyl tipi litolojiyi belirtmesi açısından önemlidir. C₂₈/C₂₉ steran oranları kömür örneklerinde Evlik örneğinde daha düşük (2) olmakla birlikte, İncesu ve Dodurga örneklerinde değerler genellikle birbirine yakındır (4.71-5.61). C₃₀ 5 α (H),14 β (H), 17 β (H) steran ise düşüktür. Evlik örneğinde daha yüksek miktarda (0.53) ve diğer iki örnekte ise daha düşük değerler (0.13-0.15) belirlenen 18 α (H)-oleanane indeksi karasal bitkileri, ayrıca incelenen örneklerin Kretase veya daha genç yaşlı olduğuna işaret etmektedir [43].

İncelenen örneklere ait m/z 191 kromatogramlarında birbirine benzer homohopan dağılımları izlenmiş olup, bu örneklerin kökensel olarak benzerliğini ifade etmektedir (Şekil 7). C₂₉ 17 α (H), 21 β (H)-norhopan tüm örneklerde egemen bileşendir ve karbonat/evaporit çökelim ortamına işaret etmektedir [5]. C₂₂/C₂₁ tricyclic terpan oranlarına göre de (1-7.5) karbonat bileşimden bahsedilebilir. Evlik kömür örneklerinde C₃₀ moretan ve 17 α (H)-bisnorhopan da oldukça yüksek orandadır. Buna göre 28, 30 bisnorhopan ile Monterey Şeyllerinde olduğu gibi anoksik şartların hakim olduğu ve kil miktarının fazla olduğu söylenebilir. Denizel ve denizel olmayan ortamları ayırt etmek için yaygın olarak kullanılan C₂₆/C₂₅ tricyclic terpan oranı incelenen örneklerin gölsel koşullarda çökeldiğini göstermekte olup (1.14-1.18), Diahopan/C₂₉ Ts oranı da (0.17-0.19) bu sonucu desteklemektedir [43]. C₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30 homohopan (22R)/C₃₀ hopan oranı gölsel ve denizel kaynak kayaların çökelim ortamlarının tanımlanmasında kullanılmaktadır. Denizel karbonatlar, marnlar ve şeyl tipi kaynak kayalarda bu oran >0.25 olup, 0.75-1.5 arasında değişmektedir [43]. Çökelim ortamındaki suyun tuzluluğu ve tuz oranındaki farklılaşmaya işaret eden gammaceran değerleri düşüktür (0.08-0.28). Çökelim ortamında tuzluluk belirteci olarak

İncesu ve Dodurga örneklerinin m/z 217 kromatogramlarında pregnanlar da görülmektedir (Şekil 7). Kömür sahaları arasında da en fazla tuzluluk oranının Dodurga sahası kömürlerinde (ÇD-1) olduğu söylenebilir [35].

$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ve C₂₉ 20S/(20S+20R) steran oranları, moretan/hopan oranı, diahopan/C₂₉ Ts oranı, (0.17-0.19), C₂₄/C₂₃ oranı, oleananae indeksi değerleri de kömür örneklerinin düşük olgunlaşmaya işaret etmektedir [44],[45], [37],[43],[46]. Bu veriler vitrinit yansıması ölçümleriyle de uyumludur (% Ro:0.33-0.49).

5 Sonuçlar

İncelenen örneklere ait m/z 191 kromatogramlarında birbirine benzer homohopan dağılımları izlenmiş olup, bu örneklerin kökensel olarak benzerliğini ifade etmektedir. C₂₉ 17 α (H), 21 β (H)-norhopan tüm örneklerde egemen bileşendir ve karbonat/evaporit çökelim ortamına işaret etmektedir [47]. C₂₂/C₂₁ tricyclic terpan oranlarına göre de (1-7.5) karbonat bileşimden bahsedilebilir. Evlik kömür örneklerinde C₃₀ moretan ve 17 α (H)-bisnorhopan da oldukça yüksek orandadır. Buna göre 28, 30 bisnorhopan ile Monterey Şeyllerinde olduğu gibi anoksik şartların hakim olduğu ve kil miktarının fazla olduğu söylenebilir. Denizel ve denizel olmayan ortamları ayırt etmek için yaygın olarak kullanılan C₂₆/C₂₅ tricyclic terpan oranı incelenen örneklerin gölsel koşullarda çökeldiğini göstermekte olup (1.14-1.18), Diahopan/C₂₉ Ts oranı da (0.17-0.19) bu sonucu desteklemektedir [43]. C₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30 homohopan (22R)/C₃₀ hopan oranı gölsel ve denizel kaynak kayaların çökelim ortamlarının tanımlanmasında kullanılmaktadır. Denizel karbonatlar, marnlar ve şeyl tipi kaynak kayalarda bu oran > 0.25 olup, 0.75-1.5 arasında değişmektedir [43]. Çökelim ortamındaki suyun tuzluluğu ve tuz oranındaki farklılaşmaya işaret eden gammaceran değerleri düşüktür (0.08-0.28). Çökelim ortamında tuzluluk belirteci olarak İncesu ve Dodurga örneklerinin m/z 217 kromatogramlarında pregnanlar da görülmektedir (Şekil 7). Kömür sahaları arasında da en fazla tuzluluk oranının Dodurga sahası kömürlerinde (ÇD-1) olduğu söylenebilir [35].

$\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ ve C₂₉ 20S/(20S+20R) steran oranları, moretan/hopan oranı, diahopan/C₂₉ Ts oranı, (0.17-0.19), C₂₄/C₂₃ oranı, oleananae indeksi değerleri de kömür örneklerinin düşük olgunlaşmasına işaret etmektedir [44],[45],[37],[46],[43]. Bu veriler vitrinit yansıması ölçümleri ile uyumludur (% Ro:0.33-0.49).

6 Kaynaklar

- [1] Şengör AMC, Yılmaz Y. "Tethyan evolution of Turkey. A plate tectonic approach". *Tectonophysics*, 75(3-4), 181-241, 1981.
- [2] Tüysüz O, Dellaloğlu AA. "Çankırı Havzası'nın tektonik birlikleri ve jeolojik evrimi". *Türkiye 9. Petrol Kongresi Jeoloji Bildirileri*, Ankara, Türkiye, 17-21 Şubat 1992.
- [3] Erdoğan B, Akay E, Uğur MS. "Geology of the Yozgat region and evolution of the collisional Çankırı basin". *International Geology Review*, 38(9), 788-806, 1996.
- [4] Akarsu I. "Çorum bölgesinin jeolojisi". *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 7(1), 19-30, 1959.
- [5] Norman T. "Ankara yahşiman bölgesinde üst kretase-alt tersiyer istifinin stratigrafisi". *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 15(2), 180-276, 1972.

- [6] Şenalp M. "Çankırı-Çorum havzası'nın sungurlu bölgesindeki karasal çökellerin sedimantolojisi". *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 24(1), 65-74, 1974.
- [7] Kaymakçı N. Tectono-Stratigraphical Evolution of Çankırı Basin (Central Anatolia, Turkey). PhD Thesis, University of Utrecht, Utrecht, Netherlands, 2000.
- [8] Varol B, Araz H, Karadenizli L, Kazancı N, Seyitoğlu G, Şen Ş. "Sedimentology and paleogeography of miocene evaporitic succession in the north of Çankırı-Çorum basin, Central Anatolia, Turkey". *Carbonats and Evaporites*, 17(2), 197-209, 2002.
- [9] Blumenthal M. "İskilip-Osmancık ve Tosya arasındaki mıntika ve bu mıntikanın linyitleri hakkında jeolojik mülahazalar raporu". Maden Tetkik Arama, Ankara, Türkiye, 676, 1938.
- [10] Pekmezçiler S. "Çorum-Samsun vilayetleri linyit inkişafına ait rapor". Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye.
- [11] Toprak S. Alpagut-Dodurga (Osmancık-Çorum) Bölgesi Çevresindeki Kömürlerin Oluşum Ortamları ve Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 1996.
- [12] Şengüler İ. "Orta-Şabanözü (Çankırı) Yöresinin Jeolojisi ve Kömür Potansiyeli". *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 31(1), 15-24, 2007.
- [13] Görür N, Tüysüz O, Şengör AMC. "Tectonic evolution of the central anatolian basins". *International Geological Review*, 40(9), 831-850, 1998.
- [14] Durand B, Paratte M. *Oil Potential of Coals: A Geochemical Approach*. Editor: Brooks J, Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe, 225-265, Blackwell, Oxford, UK, 1983.
- [15] Espitalié J, Deroo G, Marquis F. "La pyrolyse rock-eval et ses applications (deuxième partie)". *Revue Institut Français du Pétrole*, 40(6), 755-784, 1985.
- [16] Wilkins RWT, George GC. "Coal as a source rock for oil: a review". *International Journal of Coal Geology*, 50(1-4), 317-361, 2002.
- [17] Hunt JM. *Organic Geochemistry and Geology*. 2nd ed. New York, USA, Freeman and Co., 1995.
- [18] Hoş-Çebi F, Korkmaz S. "Organic geochemistry and depositional environments of eocene coals in Northern Anatolia, Turkey". *Fuel*, 113, 481-496, 2013.
- [19] Kara Gülbay R. "Organic geochemical and petrographical characteristics of coal bearing oligo-miocene sequence in the Oltu-Narman basin (Erzurum) NE Turkey". *International Journal of Coal Geology*, 149, 93-107, 2015.
- [20] Korkmaz S, Kara Gülbay R. "Organic geochemical characteristics and depositional environments of the jurassic coals in the eastern taurus of southern Turkey". *International Journal of Coal Geology*, 70(4), 292-304, 2007.
- [21] Yalçın Erik N, Sancar S. "Relationship between coal-quality and organic-geochemical parameters: a case study of the hafik coal deposits (Sivas basin, Turkey)". *International Journal of Coal Geology*, 83(4), 396-414, 2010.
- [22] Yalçın Erik N, Ay F. "Tersiyer yaşlı artova ve zile kömürlerinin (Tokat) organik jeokimyasal özellikleri ve hidrokarbon türetim potansiyelleri". *Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Dergisi*, 31(3), 169-190, 2010.
- [23] Yalçın Erik N, Ay F. "Organic geochemical characterization and hydrocarbon potential of tertiary coals of the Tokat province (Central Anatolia, Turkey)". *Energy Sources*, 35(11), 991-999, 2013.
- [24] Yalçın Erik N. "Paleoenvironment characteristics and hydrocarbon potential of the lower miocene bituminous shales in Sivas basin (Central Anatolia, Turkey)". *Arabian Journal of Geosciences*, 9(18), 1-15, 2016.
- [25] Özçelik Y, Öztaş Y. "Çankırı Baseni'nin Jeolojisi ve Petrol Olanakları Araştırma Raporu". Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Ankara, Türkiye, 4150, 2000.
- [26] Dellaloğlu AA, Tüysüz O, Kaya OH, Harput B. "Kalecik (Ankara)-Eldivan-Yapraklı (Çankırı)-İskilip (Çorum) ve Devrez Çayı Arasındaki Alanın Jeolojisi ve Petrol Olanakları Araştırma raporu". Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı, Ankara, Türkiye, 3194, 1992.
- [27] Birgili Ş, Yoldaş R, Ünal G. "Çankırı-Çorum Havzası'nın Jeolojisi ve Petrol Olanakları Araştırma Raporu". Maden Tetkik Arama, Ankara, Türkiye, 5621, 1975.
- [28] Yoldaş R. Geology of the Tosya (Kastamonu) and Bayat (Çorum) Regions. PhD Thesis, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye, 1982.
- [29] Akgün F, Akay E, Erdoğan B. "Terrestrial to shallow marine deposition in central Anatolia: A palynological approach". *Turkish Journal of Earth Sciences*, 11(2), 1-27, 2002.
- [30] Fowler MG, Douglas AG. "Distribution and Structure of hydrocarbons in four organic-rich ordovician rocks". *Organic Geochemistry*, 6, 105-114, 1984.
- [31] Lafarqué E, Marquis F, Pilot D. "Rock-Eval 6 applications in hydro-carbon exploration, production and soil contamination studies". *Revue De L'Institut Français Du Pétrole*, 53(4), 421-437, 1998.
- [32] Moldowan JM, Seifert WK, Gallegos EJ. "Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks". *American Association Petroleum Geological Bulletin*, 69(8), 1255-1268, 1985.
- [33] Matsumoto G, Torii T, Hanya T. "High abundance of algal 24-2thylcholesterol in antartic lake sediment". *Nature*, 229, 52-54, 1982.
- [34] Peters KE. "Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis". *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70(3), 318-329, 1986.
- [35] Peters KE, Moldowan JM. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. NJ, USA, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1993.
- [36] Huang WY, Meinschein WG. "Sterols as ecological indicators". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(5), 739-745, 1979.
- [37] Grantham PJ. "Sterane Isomeration and moretane/hopane ratios in crude oils derived from tertiary source rocks". *Organic Geochemistry*, 9(6), 293-304, 1986.
- [38] Rullkötter J, Meyers PA, Schaefer RG, Dunham KW. *Oil Generation in the Michigan Basin: A Biological Marker and Carbon Isotope Approach*. Editors: Leythaeuser D, Rullkötter J. Advances in Organic Geochemistry 1985, Oxford, UK, Pergamon Press, 1986.
- [39] Nichols PD, Palmisano AC, Rayner MS, Smith GA, White DC. "Occurrence of novel C₃₀ sterols in antartic sea-ice diatom communities during a spring bloom". *Organic Geochemistry*, 15(5), 503-508, 1990.

- [40] Volkman JK. "A review of sterol biomarkers form marine and terrigenous organic matter". *Organic Geochemistry*, 9(2), 83-99, 1986.
- [41] Volkman JK. *Biological Marker Compounds as Indicators of the Depositional Environments of Petroleum Source Rocks*. Editors: Fleet AI, Kelts K, Talbot MR. Lacustrine Petroleum Source Rocks, 103-122, Oxford, UK, Blackwell, 1988.
- [42] Waples DW, Machihara T. "Biomarkers for geologists-a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology". *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 129(6), 793-798, 1991.
- [43] Peters KE, Walters JM, Moldowan JM. *The Biomarker Guide Vol. 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. 2nd ed. Cambridge, UK, Cambridge University Press, 2005.
- [44] Scalan ES, Smith JE. "An improved measure of the odd-even predominance in the normal aalkanes of sediment extracts and petroleum". *Geochimica Cosmochimica Acta*, 34(5), 611-620, 1970.
- [45] Seifert WK and Moldowan JM. "Paleoconstruction by biological markers". *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45(6), 783-794, 1981.
- [46] Kvenvolden KA, Simoneit BRT. "Hydrothermally derived petroleum examples from guaymas basin, gulf of california, and escanaba trough, northeast pacific ocean". *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74(3), 223-237, 1990.
- [47] Clark JP and Philip RP. "Geochemical characterization of evaporite and carbonate depositional environments and correlation of associated crude oils in the black creek basin". *Bullettin Canada Petroleum Geology*, 37(4), 401-416, 1989.