


Geç Miyosen yaşlı Honaz (Denizli) kömürlü birimlerinin organik jeokimyasal özellikleri ve çökeltme ortamı

Organic geochemical characteristics and depositional environment of Late Miocene aged Honaz (Denizli) coal series

Demet Banu KORALAY^{1*} 

¹Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
dbkoralay@pau.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 07.12.2017, Kabul Tarihi/Accepted: 13.03.2018

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2018.93708

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, Üst Miyosen'de çökelmiş olan Honaz-Kocapınar (Denizli) kömürlü birimlerinin organik petrografik ve organik jeokimyasal özelliklerini inceleyerek, paleo çökeltme ortamına açıklık getirilmeye çalışılmıştır. İncelenen örneklerin toplam organik karbon miktarları % 5.51 ile 51.80 (ortalama %23.66) arasındadır. Ortalama HI ve Tmax değerleri sırasıyla, 71 mg HC/g TOC ve 410 °C'dir. Piroliz analiz sonuçlarına göre Tip III kerojen hakimdir. Örneklerin organik bileşenlerini hüminit ve liptinit grubu maseraller oluşturur. Oldukça düşük değerlerdeki hüminit/vitrinit yansıması ve Tmax değerleri ile Ts/Ts+Tm, Ts/Tm, C₃₀ Moretan/C₃₀ Hopan oranları, ββ/(αα+ββ) C₂₉ ve C₂₈ izomerleri ve 20S/(20R+20S) steran oranları olgunlaşmamış organik maddeye işaret eder. Uzun zincirli n-alkanların hakim pikler olması, karbon tercih indeksi (CPI), karasal/sucul organik madde oranı (TAR), mumsuluk derecesi ve C₂₉ Ts/(C₂₉ Ts + C₂₉ Norhopan) oranı karasal kökenli yüksek bitkilere işaret etmektedir. Piroliz analizi, maseral tayini ve biyomarker verileri ışığında Honaz-Kocapınar (Denizli) kömürlü seviyelerinin ısısal olarak olgunlaşmamış evrede olduğu, baskın olarak karasal organik madde içerdiği ve suboksik koşullarda çöktüğü belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Honaz (Denizli), Kömür, Maserale, Biyomarker, Depolanma ortamı

Abstract

In this study, paleo depositional environment was determined by examining the organic petrographic and organic geochemical characteristics of Upper Miocene coal series from Honaz-Kocapınar (Denizli). Total organic carbon amounts of investigated samples range from 5.51 to 51.80 wt. % (on average 23.66 wt. %). Average HI and Tmax values are respectively, 71 mg HC/g TOC and 410 °C. According to results of pyrolysis analysis, coal series contain Type III kerogen. The organic fraction of the samples is comprised of huminite and liptinite group macerals. Very low huminite/vitrinite reflection, Tmax values and Ts/Ts+Tm, Ts/Tm, C₃₀ Moretane/C₃₀ Hopane ratios, ββ/(αα+ββ) C₂₉ and C₂₈ isomers and 20S/(20R+20S) sterane ratios indicated that immature organic matter. Long-chain n-alkanes are dominant peaks and carbon preference index (CPI), terrestrial/aquatic ratio (TAR), degree of waxiness and C₂₉ Ts/(C₂₉ Ts + C₂₉ Norhopane) ratio indicates that terrestrial high plants. Pyrolysis analysis, maceral determination and biomarker data showed that Honaz-Kocapınar (Denizli) coal series in thermally immature stage, containing predominantly terrestrial organic matter and deposited sub-oxic conditions.

Keywords: Honaz (Denizli), Coal, Maceral, Biomarker, Depositional environment

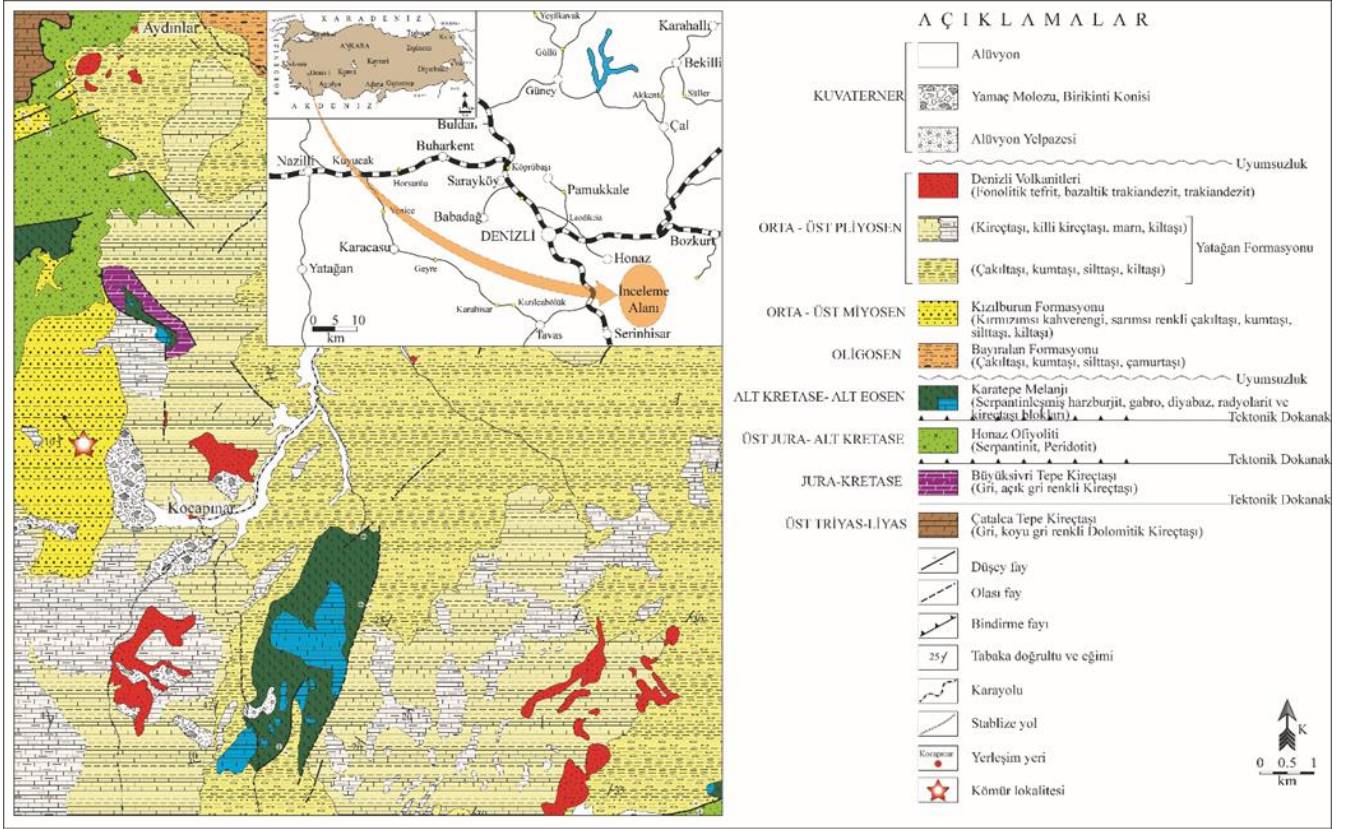
1 Giriş

Çalışma materyalini oluşturan kömürler Denizli iline 30 km mesafede bulunan Honaz ilçesindeki açık kömür ocağından alınmıştır (Şekil 1). İnceleme alanının içinde bulunduğu Denizli Havzası, genişlemeli tektonik rejimin hâkim olduğu ve graben havzalarının en iyi şekilde gözlemlendiği bir havzadır. Denizli Grabeni ve çevresinde görülen jeolojik birimler yaşlıdan gence doğru; Paleozoyik-Mesozoyik yaşlı metamorfitler (Menderes Masifi), Mesozoyik yaşlı Likya napları, Miyosen-Pliyosen yaşlı Neojen çökelleri ve Kuvaterner yaşlı alüvyon, yamaç molozu ve traverten çökelleridir [1]. Denizli ve civarında, Menderes Masifine ait temel kayalar, traverten oluşumları ve tektonizma gibi konularda pek çok çalışma mevcuttur [2]-[7]. Çalışma alanını da içine alan havzada Alt Miyosen devrine ait çökel istifte yer yer çok sığ denizel etkinin gözlemlendiği birimlerde birkaç seviye halinde kömür yatakları bulunmakta [8] olup, yörede MTA tarafından gerçekleştirilen kömür arama sondajları mevcuttur. Organik maddece zengin kayaların (bitümlü şeyller ve özellikle Tersiyer kömürleri) organik ve inorganik jeokimyasal özellikleri hakkında ulusal ve uluslararası literatürde detaylı araştırmalar [9]-[14] ve bu yayınlardaki referanslar bulunmakla birlikte, inceleme alanı olan Honaz-Kocapınar (Denizli) kömürlerinin organik

jeokimyasal özellikleri hakkında çalışmaya rastlanmamıştır. Ülkemizde toplam elektrik üretiminin %80.2'sinin termik santrallerden karşılanması, rezervinin çok olması ve düşük maliyeti nedeniyle kömürlerin detaylı incelenmesi büyük önem kazanmıştır ve bu çalışma ile Geç Miyosen yaşlı kömürlü birimlerin organik jeokimyasal çalışmalara katkı sağlaması amaçlanmıştır. Piroliz metodu kullanılarak kömürler, killi kömürler ve çevre kayalarının hidrokarbon türetme potansiyeli, organik madde türü ve olgunluğu belirlenmiştir. Kömürlerdeki n-alkan, isoprenoid, steran ve terpan doymuş hidrokarbon biyomarker dağılımları ve kömür petrografisi incelemeleri ile paleo çökeltme koşulları belirlenmiştir.

2 Genel jeoloji ve stratigrafi

İnceleme alanı Denizli Grabeninin güneydoğusunda yer almaktadır. Menderes Masifinde; ileri derecede metamorfizmaya uğramış gözlü gnays, migmatit, amfibolit ve eklojit kayalarından oluşan çekirdek seviyesi ve bu seviyeyi örten kuvarsit, mikaşist, fillat ve mermerlerden oluşan örtü seviyesi olmak üzere iki stratigrafik düzey ayırt edilmektedir [15]. Likya napları ofiyolit ve sedimanter/metasedimanter birimlerden oluşmaktadır. Menderes Masifi ve Likya naplarına ait litolojiler bölgenin temel kayalarını oluşturmaktadır.

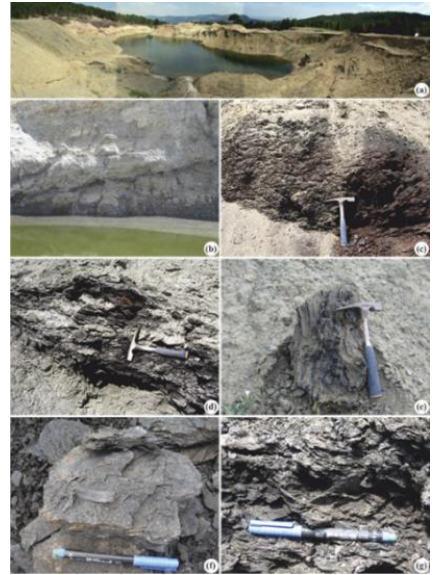


Şekil 1: İnceleme alanına ait yer bulduru ve jeoloji haritası [1].

Temel kayaları üzerine uyumsuzlukla Oligosen yaşlı Bayıralan Formasyonu gelmektedir. Bayıralan Formasyonu çoğunlukla ofiyolit türümlü çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı türünde kırıntılı çökellerden oluşmaktadır. Orta-Üst Miyosen yaşlı Kızılburun Formasyonu kaba ve ince taneli konglomera, kumtaşı ve çamurtaşından meydana gelmekte olup, Bayıralan Formasyonu ile olan dokanağı uyumludur. Kızılburun Formasyonu üzerine uyumlu olarak Pliyosen yaşlı, tabanda çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı ve kilttaşı ile başlayan üst kesimlere doğru kireçtaşı, gri renkli marn, laminalı silttaşı-çamurtaşı, killi kireçtaşı ve çamurtaşı litolojilerinden oluşan Yatağan Formasyonu gelmektedir. Üst Pliyosen yaşlı Denizli volkanitleri Yatağan Formasyonuna ait kireçtaşı, killi kireçtaşı, kilttaşı birimlerini keserek yüzülemektedir. Kuvaterner yaşlı çökeller temel kayalarını ve sedimanter birimleri uyumsuz olarak örtmektedir [1] (Şekil 1).

Kızılburun Formasyonu çalışma alanında, Kocapınar (Yukarıkaraçay) ve Aşağıkaraçay köyü civarında gözlenmektedir. Formasyon tabanda kötü boylanmalı bloklu çakıltaşı, kaba kumtaşı ile başlar. Çakıltaşının elemanları genellikle ultrabazik kayalar, serpantinit, şist, mermer, kumtaşı ve kuvarsittir. Tabanda yer alan çakıltaşı, çakıllı kumtaşı ve kaba kumtaşlarının alüvyon yelpaze ürünleri olduğu düşünülmektedir. Bu çökeller üzerinde örgülü akarsuların oluşturduğu açık sarı renklerde çakıllı kumtaşı ve kumtaşı serisi gelir [1]. Formasyon üste doğru menderesli akarsu ortamında oluşan, grimsi yeşil renkli, kil-silt boyutunda çökelere geçer ve kömür içeren killi kireçtaşı seviyeleri görülür (Şekil 2). Killi kireçtaşı seviyesini, konglomera, kumtaşı, kilttaşı, silttaşı ve killi kireçtaşından oluşan seviye izler. Kızılburun

Formasyonu alüvyon yelpazesi çökelileriyle başlar, örgülü akarsu çökelileriyle devam eder ve menderesli akarsu çökelileriyle de son bulur [1]. Kızılburun Formasyonunun yaşı, içerisindeki mikromemeli fosil bulguları göz önüne alınarak Orta-Üst Miyosen olarak ifade edilmiştir [16].



Şekil 2: (a) ve (b) Honaz-Kocapınar (Denizli)'da açık işletme yöntemiyle üretim yapılan kömür ocağı. (c), (d), (e), (f) ve (g) Koyu kahve, siyah renklerde, laminalı, kolay kırılğan kömür ve killi kömürlerin arazi görünümü.

3 Materyal ve yöntem

Denizli' nin Honaz ilçesine bağlı Kocapınar köyü içmeler mevkiinde bulunan ve özel bir şirket tarafından 2015 yılında açık ocak işletmesi yöntemiyle üretimin yapıldığı kömür ocağından alınan kömür örneklerinde organik jeokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Arazi çalışmalarının yapıldığı bahar aylarında kışın yağın kar ve yağmur sularının erimesiyle açık ocağındaki işletme çukuru su ile dolmuş ve kömür mostrası su kütlesi altında kalmıştır. Bu nedenle açık kömür ocağından nokta örnek alımı gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle incelenen örneklerin toplam organik karbon miktarları belirlenmiştir. On adet örneğin toplam organik karbon (TOC, %) ve piroliz analizleri Norveç'deki Applied Petroleum Technology AS Laboratuvarlarında sırasıyla, Leco ve CS-632 HAWK cihazlarında gerçekleştirilmiştir. TOC ölçümünde karbonatın uzaklaştırılması için, öğütülmüş örneğe sulandırılmış hidroklorik asit (HCl) ilave edilerek, Leco fırını içerisinde konulmuş ve IR dedektör yardımıyla karbon miktarı ölçülmüştür. Piroliz analizinde ise ölçümler NIGOGA standartlarına göre kontrol edilmiştir [17].

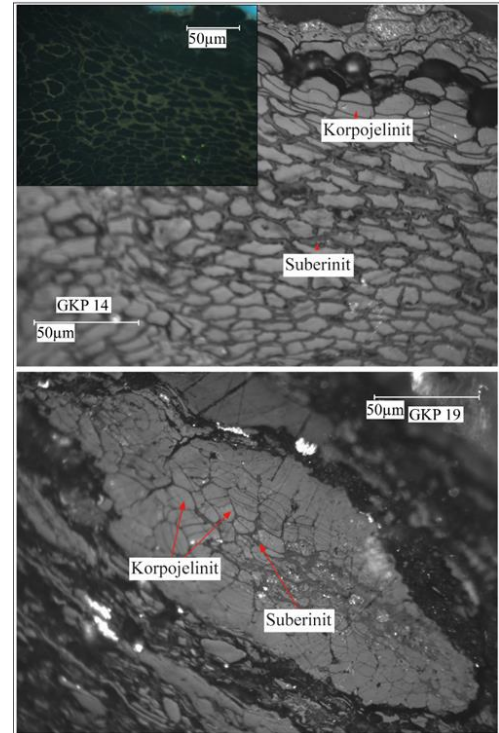
Dört adet örneğin özütleme analizi, ince tabaka kromatografi (Iatroskan), gaz kromatografi (GC) ve gaz kromatografi kütle spektrometre (GCMS) analizleri TPAO Ar-Ge Merkezi (Ankara) Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Özütleme analizleri diklorometan (DCM) çözücüsü kullanılarak ASE 300 (Accelerated Solvent Extraction) sisteminde gerçekleştirilmiştir. İnce tabaka kromatografi analizi Iatron MK6 (TLC/FID) cihazında North Sea Oil standardı kullanılarak yapılmıştır. Gaz kromatografi analizi Agilent 6850 GC cihazında, tüm özüt GC yöntemiyle karbon sülfür (CS₂) ile seyreltilerek analiz gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatografi kütle spektrometre analizinde, doymuş hidrokarbonların ayrıntılı bileşen analizleri Agilent 7890A/5975C GCMS cihazında belirlenmiştir.

Organik petrografik analizler Coal & Organic Petrology Services Pty. Ltd. (Avustralya) Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş olup, incelenen örneklerin maseral tayini ve vitrinit yansıma değerleri belirlenmiştir. Ölçümler üstten aydınlatmalı mikroskopta, kırılma indisi 1.516 olan immersiyon yağında ve %0.3-%3.3 yansıma aralığında, yansıması 0.551 olan safir standart kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Maseralerin sınıflandırılmasında "ICCP System 1994" standardı kullanılmıştır.

4 Organik petrografik incelemeler

Toplam dört adet örnekte gerçekleştirilen organik petrografik incelemelerle kömürlerde bulunan, mikroskopik olarak tanımlanabilen maseraller belirlenmiştir. İncelenen kömürler ve killi kömürler içerdikleri organik madde türüne bağlı olarak mat bantlar ve bantlı litotip özelliklerinin arıdalanması ile arazide kolaylıkla tanımlanabilir özelliktedir. Organik petrografik incelemeler sonucunda yüzde miktar olarak hüminitler; %7.2-47.1, liptinitler; %2.8-71.7 ve inertinitler; %0.6-1 aralığında belirlenmiştir. GKP 10, GKP 16 ve GKP 19 No.lu örneklerde hüminit maserali (sırasıyla; %7.2, %33.3, %47.1), GKP 14 No.lu örnekte ise liptinit maserali (%71.7) hakimdir (Tablo 1). GKP 10 No.lu örnek ağırlıklı olarak ulminit (%4.3) maseralini içermektedir. Ulminit gibi hüminit grubu maseralleri; kahverengi kömür evresinde odun, ağaç kabuğu gibi masif hücreli dokulardan ve jelleşmiş hümitik maddelerden oluşmaktadır. Hücre yapısında görülebilen jelleşmiş hümitik malzemeler, kök, gövde, kabuk ve

yapraklardan oluşan odunsu dokulardan meydana gelir [18]. GKP 14 No.lu örnek ağırlıklı olarak suberinit (%69.5) maseralini içermektedir (Şekil 3). Liptinit grubu maserallerden olan suberinitler; spor, resin, mumsu ve yağ gibi nispeten yüksek hidrojen içeriğine sahip bitki kalıntılarınınca zengindir. Suberinitler, mantar dokularından meydana gelir. Aromatikleri içeren yüksek molekül ağırlıklı bir polimerdir ve orman tipi bataklıklara işaret eder [19]. GKP 16 No.lu örnek ağırlıklı olarak hüminit grubundan, ulminit (%17), korpohüminit (%8.8) ve tekstinit (%4.7) maserallerini içermektedir. Tekstinitler; selüloz ve ligninden meydana gelen, odunsu kök dokuları, gövdeler ve kabuklar ve nadiren de yapraklardan kaynaklanırlar. Korpohüminitler; hüminlerin oluşturduğu hümitik kolloidlerin çökmesiyle şekil alırlar. Linyit ve turbaların düzenli fakat çok bol miktarda olmayan elemanlarıdır. Mantar ve kabuk dokularının hücre dolusu olarak bulunurlar [18]. GKP 19 No.lu örnek ağırlıklı olarak hüminit grubundan, korpohüminit (%22.3), ulminit (%13.2) ve atrinit (%4.6) maserallerinden oluşmaktadır. Atrinitler; süngerimsi gözenekli, jelleşmemiş, amorf ve farklı şekillerde olabilen hüminitik maserallerdir. Kabuksuz tohumlu bitki dokularının döküntülerinden, selüloz ve lignin parçalarından meydana gelirler [17]. Maseral tayini sırasında incelenen örneklerin mineral madde oranları GKP10, GKP 14, GKP 16 ve GKP 19 No.lu örneklerde sırasıyla; %90, %4.6, %48 ve %29.2 olarak belirlenmiştir (Tablo 1). Mineral türleri başlıca kil mineralleri, ikincil olarak karbonatlar, kuvars ve pirit olarak belirlenmiştir. Özellikle GKP 10 No.lu örnekte mineral madde oranı çok yüksek olup, bunu GKP 16 ve GKP 19 No.lu örnekler takip etmektedir. Turba gelişimi sırasında organik maddece zengin düzeylerin yerini zaman zaman mineraller almakta ve kömürlerle birlikte karbonatlar, kiltaşları ve killi kömürler arıdalanmalı olarak heterojen bir dizilim oluşturmaktadır. Bu durum, bataklık ortamında taşınma ve su seviyesi değişimlerinin etkili olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 3: Honaz-Kocapınar (Denizli) kömürlerini oluşturan baskın maserallerin mikro fotoğrafları.

Tablo 1: Kızılburun formasyonuna ait kömür ve killi kömürlerin maseral türleri ve hüminit/vitrinit yansıma (Ro, %) değerleri.

Örnek No	Rmax (%)	Ro (%)	Rmin (%)	Hüminit (%)						Liptinit (%)					İnertinit (%)			Min. (%)			
				HTEL		DHUM		HCOL		TOP HUM	SP	Cut	Rs	Ldt	Sb	TOP LIP	Fus		Sf	Idet	TOP INER
				Tex	U	Att	Dn	Kor	Gel												
GKP 10	0.42	0.32	0.26	1.1	4.3	0.7	0.2	0.7	0.2	7.2	0.3	-	1.3	0.7	0.5	2.8	-	-	-	-	90
GKP 14	0.34	0.28	0.22	1.4	7.4	-	1.2	12.3	1.4	23.7	1.4	0.5	0.3	-	69.5	71.7	-	-	-	-	4.6
GKP 16	0.34	0.24	0.18	4.7	17	0.2	2.5	8.8	0.1	33.3	1	0.2	2.9	0.4	13.6	18.1	-	-	-	0.6	48
GKP 19	0.33	0.29	0.26	2.1	13.2	4.6	2.6	22.3	2.3	47.1	0.3	0.3	0.9	0.2	21	22.7	-	0.3	0.7	1	29.2

HTEL: Telohüminit, DHUM: Detrohüminit, HCOL: Gelohüminit, TOP: Toplam, HUM: Hüminit, LIP: Liptinit, INER: İnertinit, Tex: Tekstinit, U: Ulminit, Att: Atrinit, Dn: Densinit, Kor: Korpohüminit, Gel: Gelinit, Sp: Sporinit, Cut: Kütnit, Rs: Resinit, Ldt: Liptodetrinit, Sb: Suberinit, Fus: Füzin, Sf: Semifüzin, Idet: İnertodetrinit.

5 Organik jeokimyasal incelemeler

Honaz civarında yüzeyleyen kömür ve killi kömürlerin organik jeokimyasal özelliklerinin incelenmesi amacıyla toplam on adet örnekte TOC ve piroliz analizi, dört adet örnekte özütleme analizi, ince tabaka kromatografi/alev iyonlaşma dedektörü (TLC/FID), gaz kromatografi (GC) ve gaz kromatografi kütle spektrometre (GCMS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Gaz kromatogramlarındaki hakim pikler (Şekil 4) ile GCMS analizi sonucu elde edilen m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları ve tanımlamaları Şekil 5 ve Tablo 4'te sunulmuştur.

İncelenen örneklerin TOC miktarları %5.51 ile %51.80 arasındadır. HI değerleri 36-119 mg HC/g TOC arasında, OI değerleri ise 28-92 mg CO₂/g TOC arasında değişmekte olup, oldukça düşüktür. Kömür ve killi kömürlerin Tmax değerleri 344-438 °C arasında, PI değerleri ise 0.05-0.17 arasındadır (Tablo 2). Özütleme analizi sonucunda GKP 4, GKP 10, GKP 14. ve GKP 19 No.lu örneklerden elde edilen toplam özüt miktarları sırasıyla; 2963 ppm, 2344 ppm, 2348 ppm ve 4550 ppm olarak belirlenmiştir.

İnce tabaka kromatografi analizi ile incelenen örneklerdeki hidrokarbon grupları belirlenmiş olup, polar + asfaltenler, %52.69 - % 76.97; doymuş hidrokarbonlar, % 18.5-%32.85; aromatik hidrokarbonlar ise, %4.53-%14.46 aralığında saptanmıştır. Hidrokarbon gruplarında egemen bileşen polar + asfaltenlerdir (Tablo 3).

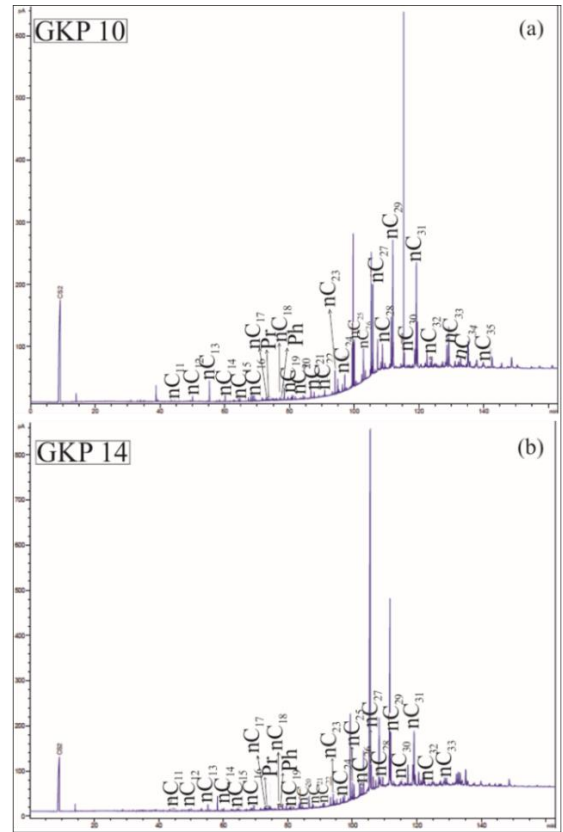
5.1 Organik madde türü ve çökeltme ortamı

Kocapınar (Honaz/Denizli) kömür ocağından alınan kömür ve killi kömür örneklerinin toplam organik karbon (TOC, %) değerleri %5.51 ile %51.80 arasında değişmektedir. Kayanın içindeki kerojenin hidrojen zenginliğini temsil eden hidrojen indeks (HI) değeri organik maddenin türü hakkında bilgi verir. İncelenen örneklerdeki HI değerleri 36 ile 119 mg HC/g TOC arasında değişmektedir ve Tip III kerojene işaret eder. S₂/S₃ hidrokarbon tip indeks değerlerine göre örnekler gaz potansiyeline işaret etmektedir (Tablo 2).

İncelenen örneklerin toplam özüt gaz kromatogramları, C₂₅, C₂₇, C₂₉ ve C₃₁ uzun zincirli (nC₂₇₋₃₂) n-alkanlarca baskındır ve karasal kökenli yüksek bitkilere işaret etmektedir (Şekil 4). Pr/Ph oranları incelenen örneklerde, 0.6, 1.0 ve 2.0 olarak hesaplanmıştır. GKP 4 No.lu örnekte bu değer daha düşük olup, muhtemelen daha az oksijenli bir ortamın olduğu seviyeye işaret eder. İncelenen örnekler genellikle oksik-suboksik çökeltme ortamının ürünleridir [20]. Tek sayılı n-alkanların çift sayılı n-alkanlara oranı olan karbon tercih indeksi (CPI) değerleri ve incelenen özütlerdeki karasal/sucul hidrokarbonların oranındaki değişimleri veren TAR değerleri sırasıyla 3.3-6.1 ve 1.8-31 arasında değişmekte olup, CPI ve TAR birlikte değerlendirildiğinde karasal bitkilerden oluşan organik maddeye işaret eder [21],[22]. nC₁₇/nC₃₁ (0.01-0.7) oranının da nC₃₁'in nC₁₇'ye göre daha baskın olması yine

karasal kökenli organik maddeye işaret etmektedir [23]. Karasal kökenli organik madde bolluğunu belirlemede kullanılan $\sum(nC_{21}-nC_{31})/\sum(nC_{15}-nC_{20})$ oranı, mumsuluk derecesi olarak ifade edilmektedir ve incelenen örneklerde 1.4-19.2 arasında hesaplanmış olup, karasal bitki girdisine işaret etmektedir [24] (Tablo 3).

Düşük C₂₃ Tricyclic terpan/(C₂₃ Tricyclic terpan + C₃₀ Hopan) oranları (0.44-0.7) çökeltme ortamında denizel etkinin olmadığına ve kırıntılı fasiyese işaret etmektedir [25]. C₂₅/C₂₆ tricyclic terpan oranı denizel ve denizel olmayan ortamları ayırt etmek için kullanılır [26]. 1'den büyük değerler denizel ortama, 1'den küçük değerler de denizel olmayan ortama işaret etmektedir. İncelenen örneklerde 1'den küçük C₂₅/C₂₆ tricyclic terpan oranı hesaplanmış olup, Kocapınar (Honaz/Denizli) kömürlü seviyeleri denizel olmayan çökeltme ortamı ürünleridir. C₂₉ Ts/(C₂₉ Ts + C₂₉ Norhopan) oranı incelenen örneklerde 0.19-0.74 arasındadır ve organik maddenin karasal kökenli olduğunu gösterir [27]. C₃₅/C₃₄ Homohopan oranı (0.79 ve 0.83) ve C₃₅ Homohopan indeksi [C₃₅/(C₃₁-C₃₅)] değerlerinin (0.09) hesaplanabildiği iki örnekte de düşük değerler elde edilmiştir ve suboksik çökeltme koşullarının hakim olduğu söylenebilir [28],[29] (Şekil 5a).



Şekil 4: GKP 10 ve GKP 14 No.lu örneklerin gaz kromatogramları.

Tablo 2. Honaz-Kocapınar (Denizli) örneklerine ait % TOC değerleri ve piroliz analizi sonuçları.

Örnek No	Litoloji	TOC (%)	S ₁	S ₂	S ₃	Tmax (°C)	PY	PI	HI	OI	S ₂ /S ₃	S ₁ /TOC
GKP 2	Kömürlü kil	6.77	0.45	2.41	3.63	430	2.86	0.16	36	54	0.66	0.07
GKP 4	Kömür	51.80	5.53	61.85	14.40	344	67.38	0.08	119	28	4.30	0.11
GKP 5	Kömür	26.50	1.33	12.93	16.28	396	14.26	0.09	49	61	0.79	0.05
GKP 7	Kömürlü kil	9.98	0.69	5.98	7.80	431	6.67	0.10	60	78	0.77	0.07
GKP 8	Kömürlü kil	5.51	0.53	2.53	5.07	438	3.06	0.17	46	92	0.50	0.10
GKP 10	Killi kömür	12.90	1.15	14.00	9.08	434	15.15	0.08	109	70	1.54	0.09
GKP 12	Killi kömür	16.80	0.97	11.08	7.79	425	12.05	0.08	66	46	1.42	0.06
GKP 14	Kömür	38.70	1.84	30.22	17.73	371	32.06	0.06	78	46	1.70	0.05
GKP 16	Kömür	27.10	1.35	18.56	13.28	411	19.91	0.07	68	49	1.40	0.05
GKP 19	Kömür	40.60	1.75	33.23	21.10	422	34.98	0.05	82	52	1.57	0.04

S₁, S₂ ve S₃: mg HC/g kaya, HI: mg HC/g TOC, OI: mg CO₂/g TOC.

Tablo 3: Honaz kömürlerine ait jeokimyasal veriler.

Jeokimyasal Veri	Örnek No				
	GKP 4	GKP 10	GKP 14	GKP 19	
n-Alkanlar ve Hidrokarbon grupları (%)	Doymuş hidrokarbon	32.85	18.50	27.20	23.43
	Aromatik hidrokarbon	14.46	4.53	9.03	7.38
	Polar+Asfalten	52.69	76.97	63.77	69.19
	Pr/Ph	0.60	1	2	2
	CPI	3.30	3.70	5.60	6.10
	TAR	1.80	31	18	29
	nC ₁₇ /nC ₃₁	0.70	0.02	0.04	0.01
	Σ(nC ₂₁ -nC ₃₁)/Σ(nC ₁₅ -nC ₂₀)	1.40	19.20	8.70	14.80
	C ₂₃ /C ₂₃ +C ₃₀ H	0.70	0.44	0.70	0.67
	C ₂₅ /C ₂₆	0.73	-	0.77	0.81
m/z 191 Terpanlar	Ts/(Ts+Tm)	0.32	-	0.33	0.26
	Ts/Tm	0.47	-	0.49	0.36
	C ₂₉ Ts/(C ₂₉ Ts+C ₂₉ NH)	0.19	-	0.74	0.63
	C ₃₀ M/C ₃₀ H	0.24	0.87	0.28	0.51
	% SC ₃₂	57	-	56	-
	C ₃₅ (S+R)/C ₃₄ (S+R)	0.79	-	0.83	-
	C ₃₅ /(C ₃₁ -C ₃₅)	0.09	-	0.09	-
	% C ₂₇	36	20	37	38
	% C ₂₈	30	14	30	28
	% C ₂₉	34	66	33	34
m/z 217 Steranlar	C ₂₉ ββ/ (αα+ββ) Steran	0.37	0.51	0.39	0.37
	C ₂₈ ββ/ (αα+ββ) Steran	0.38	0.30	0.38	0.39
	C ₂₉ α20S/(20S+20R) Steran	0.51	0.10	0.48	0.44

CPI = ½ x [(C₂₅+C₂₇+C₂₉/C₂₄+C₂₆+C₂₈) + (C₂₅+C₂₇+C₂₉/C₂₆+C₂₈+C₃₀)] [37], TAR = (C₂₇+C₂₉+C₃₁)/(C₁₅+C₁₇+C₁₉), H: Hopan, NH: Norhopan, NM: Normoretan, %SC₃₂=Bishomohopan 22Sx100/Bishomohopan (22S+22R).

Honaz kömür ve killi kömürlerindeki C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steran yüzde bollukları GKP 4, GKP 10, GKP 14 ve GKP 19 No.lu örneklerde sırasıyla; %36, 30, 34; %20, 14, 66; %37, 30, 33 ve %38, 28, 34 olarak hesaplanmıştır (Şekil 5b). GKP 4, GKP 14 ve GKP 19 No.lu örneklerde benzer dağılım gözlenirken (C₂₇>C₂₉>C₂₈), GKP 10 No.lu örnekte C₂₉>C₂₇>C₂₈ şeklinde bir dağılım söz konusudur. C₂₇, C₂₈ ve C₂₉ steranlar organik maddenin kökenini tanımlamak için kullanılır [21]. C₂₇ steranlar başlıca fitoplanktonlardan (algler) meydana gelirken, C₂₉ steranlar karasal organik madde girdisini yansıtmaktadır ve C₂₈ steranlar özellikle gölsel ortamlarda oldukça düşüktür [30]. GKP 10 No.lu örnekte % 66 oranında C₂₉ steran dağılımı hesaplanmış olup, kömürlerde son derece baskın olan bir özelliktir ve karasal bitki kökenli organik maddeye işaret eder [31],[11]. Diğer üç örnekte ise algal organik maddenin varlığından söz edilebilir (Tablo 3).

5.2 Organik maddenin olgunluğu

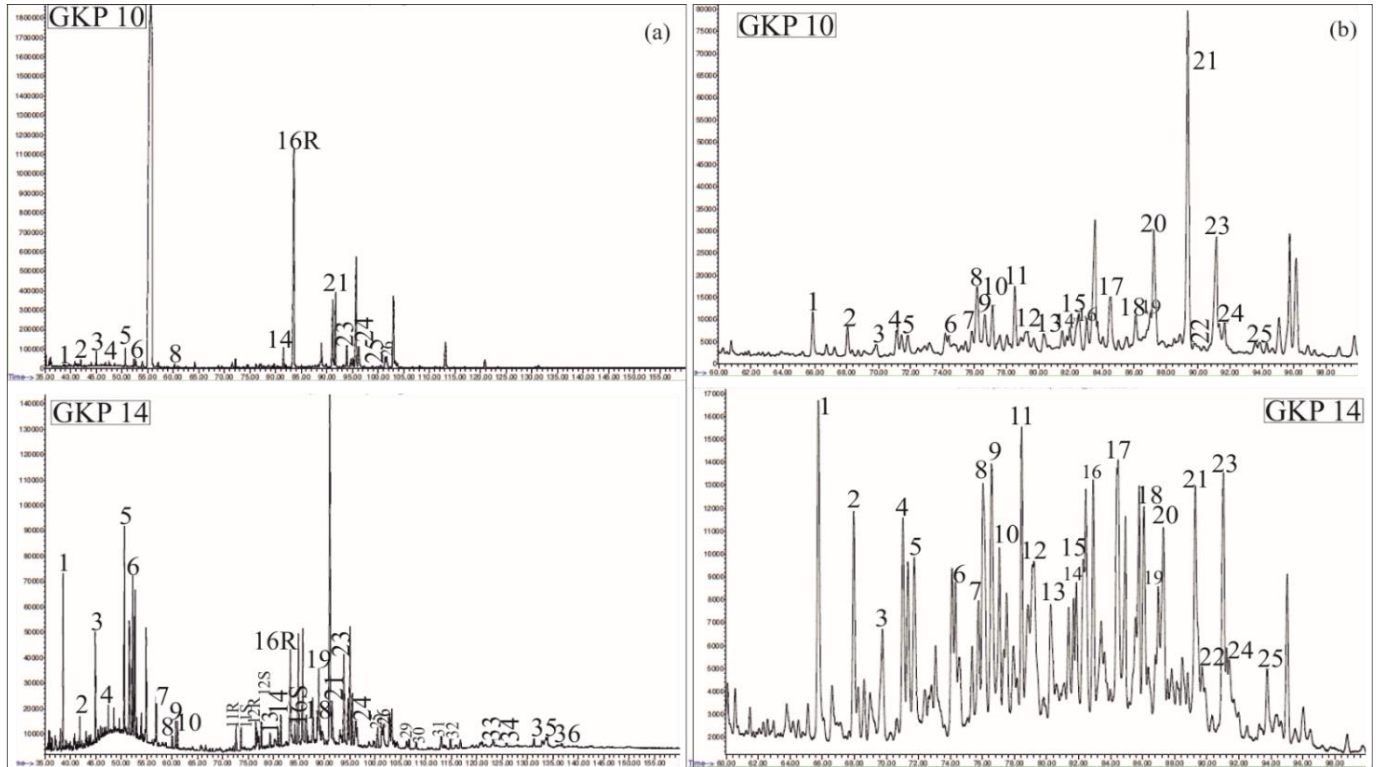
Ts/Ts+Tm oranı olgunlukla birlikte artmaktadır [32]. İncelenen örneklerde bu oran 0.26 - 0.33 arasında, Ts/Tm oranları da 0.36-0.49 arasında değişmektedir ve oldukça düşük değerler (<1) olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmektedir. C₃₀ Moretan/C₃₀ Hopan oranı ısıl olgunluğun artmasıyla 0.8' den 0.15-0.05' lere kadar düşebilir [33]. Bu oran inceleme alanında 0.24-0.87 arasında değişmekte olup, sadece bir örnekte (GKP 10) maksimum değere ulaşmıştır ve olgunlaşmamış-erken olgun organik maddeye işaret etmektedir. % SC₃₂ Bishomohopan oranları (C₃₂ 22S/22S+22R), GKP 4 ve GKP 14

No.lu örneklerde sırasıyla; %57 ve %56 olarak hesaplanmıştır. Isıl olgunluk artışıyla birlikte artış gösteren bishomohopan oranları yaklaşık denge değerine ulaşmış olup, erken olgun evreye işaret etmektedir [25], [29]. C₂₉ββ/(αα+ββ) ve C₂₈ββ/(αα+ββ) izomerlerin oranı ısıl olgunlukla birlikte artmakta [34] olup sırasıyla; 0.37-0.51 ve 0.30-0.39 aralığında değişmektedir. C₂₈ ββ/(αα+ββ) oranı 0.72 ise, petrol oluşum zonuna işaret eder [22]. İncelenen örneklerdeki ββ/(αα+ββ) izomer oranlarına göre, organik maddenin erken olgun evrede olduğu söylenebilir. C₂₉α 20S/(20S+20R) steran oranı, ısıl olgunluğun artmasıyla birlikte artar ve olgunluk artışı 0.52-0.55 denge değerine ulaşana kadar devam eder [34]-[36]. İncelenen örneklerden GKP 4 (0.51), GKP 14 (0.48) ve GKP 19 (0.44)'ün C₂₉α 20S/(20S+20R) steran oranları denge değerine yakın olup, erken olgun evreye işaret etmektedir (Tablo 3, Şekil 5ab).

Honaz kömür ve killi kömürlerindeki organik maddenin olgunluğunu Tmax, üretim indeksi (PI) ve hüminit/vitrinit yansıması (Ro) parametreleriyle de değerlendirebiliriz. İncelenen örneklerin Tmax değerleri 344-438 °C, PI değerleri 0.05-0.17 arasındadır. Tmax değerlerine göre, sadece bir örnek (GKP 8) petrol penceresine girmiş olup, erken olgun aşamada, diğer örnekler ise olgunlaşmamış aşamadır [17],[37]. PI değerlerine göre, üç adet örnek (GKP 2, GKP 7 ve GKP 8) erken olgun evrede olup, diğer örnekler olgunlaşmamış evrededir [17],[37].

Tablo 4: m/z 191 ve m/z 217 iyon fragmentogramları tanımlamaları.

BİLEŞEN NO (m/z 191)	BİLEŞEN ADI	BİLEŞEN NO (m/z 217)	BİLEŞEN ADI
1	C ₁₉ Tricyclic Terpan	1	C ₂₇ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20S)
2	C ₂₀ Tricyclic Terpan	2	C ₂₇ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20R)
3	C ₂₁ Tricyclic Terpan	3	C ₂₇ 13α(H),17β(H)-Diasteran (20S)
4	C ₂₂ Tricyclic Terpan	4	C ₂₇ 13α(H),17β(H)-Diasteran (20R)
5	C ₂₃ Tricyclic Terpan	5	C ₂₈ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20S)
6	C ₂₄ Tricyclic Terpan	6	C ₂₈ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20R)
7	C ₂₅ (22S+22R) Tricyclic Terpan	7	C ₂₈ 13α(H),17β(H)-Diasteran (20S)
8	C ₂₄ Teracyclic Hopan	8	C ₂₇ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20S)+C ₂₈ 13α(H), 17β(H)-Diasteran (20S)-
9	C ₂₆ 22(S) Tricyclic Terpan	9	C ₂₇ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20R)+C ₂₉ 13β(H), 17α(H)-Diasteran (20S)
10	C ₂₆ 22 (R)Tricyclic Terpan	10	C ₂₇ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20S)+C ₂₈ 13α(H), 17β(H)-Diasteran (20R)
11R	C ₂₈ Tricyclic Terpan (R)	11	C ₂₇ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20R)
11S	C ₂₈ Tricyclic Terpan (S)	12	C ₂₉ 13β(H),17α(H)-Diasteran (20R)
12R	C ₂₉ Tricyclic Terpan (R)	13	C ₂₉ 13α(H),17β(H)-Diasteran (20S)
12S	C ₂₉ Tricyclic Terpan (S)	14	C ₂₈ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20S)
13	C ₂₇ 18 α(H)-22,29,30-Trisnorhopan (Ts)	15	C ₂₈ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20R)+C ₂₉ 13α(H), 17β(H)-Diasteran (20R)
14	C ₂₇ 17 α(H)-22,29,30-Trisnorhopan (Tm)	16	C ₂₈ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20S)
16	C ₃₀ Tricyclic Terpan	17	C ₂₈ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20R)
18	C ₂₉ 17 α(H),21β(H)-30-Norhopan	18	C ₂₉ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20S)
19	C ₂ Ts (18 α(H)-30-Norhopan)	19	C ₂₉ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20R)
21	C ₂₉ 17 β(H),21 α(H)-30 Normoretan	20	C ₂₉ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20S)
23	C ₃₀ 17 α(H), 21β(H)-Hopan	21	C ₂₉ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20R)
24	C ₃₀ 17 β(H), 21α(H)-Moretan	22	C ₃₀ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20S)
25	C ₃₁ 17 α(H), 21 β(H)-30-Homahopan (22S)	23	C ₃₀ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20R)
26	C ₃₁ 17 α(H), 21 β(H)-30-Homahopan (22R)	24	C ₃₀ 5α(H),14β(H),17β(H)-Steran (20S)
29	C ₃₂ 17 α(H), 21 β(H)-30,31-Bishomahopan (22S)	25	C ₃₀ 5α(H),14α(H),17α(H)-Steran (20R)
30	C ₃₂ 17 α(H), 21 β(H)-30,31-Bishomahopan (22R)		
31	C ₃₃ 17 α(H), 21 β(H)-30,31,32-Trishomahopan (22S)		
32	C ₃₃ 17 α(H), 21 β(H)-30,31,32-Trishomahopan (22R)		
33	C ₃₄ 17 α(H), 21 β(H)-30,31,32,33-Tetrakishomahopan (22S)		
34	C ₃₄ 17α(H), 21 β(H)-30,31,32,33-Tetrakishomahopan (22R)		
35	C ₃₅ 17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-Pentakishomahopan (22S)		
36	C ₃₅ 17α(H),21β(H)-30,31,32,33,34-Pentakishomahopan (22R)		



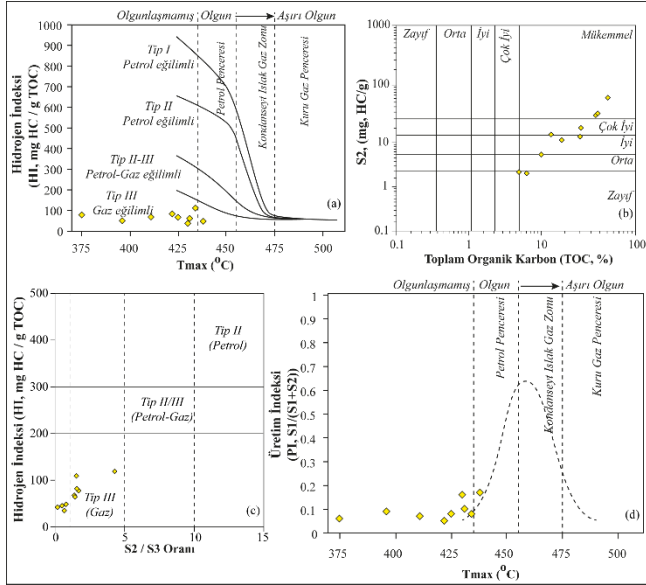
Şekil 5: GPK 10 ve GPK 14 No.lu örneklerin, (a): m/z 191 ve (b): m/z 217 kütle kromatogramları.

Her iki olgunluk parametresi göz önüne alındığında incelenen örneklerin olgunlaşmamış-erken olgun evre aralığında olduğu görülmektedir (Tablo 2). Organik maddenin ısısal olgunluğunun belirlenmesinde kullanılan hüminit/vitrinit yansımaları değerleri GKP 10, GKP 14, GKP 16 ve GKP 19 No.lu örneklerde sırasıyla; %0.32, %0.28, %0.24 ve %0.29 olarak ölçülmüştür ve çok düşük değerler olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmektedir [38], (Tablo 1).

5.3 Hidrokarbon potansiyeli

Düşük HI (36-119 mg HC/g TOC, Tip III kerojen) ve S_1/TOC (0.04-0.11) değerleri, önemli miktarda organik madde içeren Honaz kömür ve killi kömürlerine ait piroliz verileri, incelenen örneklerin sıvı hidrokarbon türümü için uygun olmadığını ifade eder. Yüksek TOC ve S_2 (2.41 ile 61.85 mg HC/g kaya arasında) verisine göre incelenen örneklerin orta-çok iyi derecede hidrokarbon (gaz) potansiyeline sahip olduğu görülmektedir (Şekil 6a, b). Toplam organik maddenin hidrokarbonlara dönüşebilme potansiyeli olan potansiyel verim (PY) değerleri (2.86-67.38 mg HC/g kaya) de benzer şekilde incelenen örneklerin hidrokarbon potansiyelinin yüksek olduğunu ifade etmektedir.

Ayrıca, incelenen örnekler HI - S_2/S_3 ve PI-Tmax diyagramlarındaki konumlarına göre incelendiğinde, organik jeokimyasal yorumlamalarla uyumlu olarak erken olgun evre ve Tip III kerojene işaret etmektedir (Şekil 6c, d).



Şekil 6: Honaz kömür örneklerinin. (a): HI-Tmax, (b): S_2 -TOC, (c): HI- S_2/S_3 , ve (d): PI-Tmax diyagramlarındaki dağılımları.

6 Sonuçlar

Kocapınar (Honaz/Denizli) kömür ocağına ait kömür ve killi kömürlerde genellikle hüminit (ulminit ve korpohüminit ağırlıklı) ve düşük liptinit (suberinit ağırlıklı) maseral grupları hakimdir. Bu durum, karasal ortamda çökelen kömürlü birimlere kök, gövde, kabuk ve yapraklardan oluşan odunsu dokularla birlikte, ortama taşınmayla gelen spor, resin, mumsu ve yağ gibi nispeten yüksek hidrojen içeriğine sahip bitki kalıntılarının da eşlik ettiğini göstermektedir. HI-Tmax ve HI- S_2/S_3 verilerinin birlikte değerlendirildiği diyagramlarda Tip III kerojenin (karasal, odunsu organik madde) hakim olduğu belirlenmiş olup, organik petrografik verilerle

uyumludur. Kömürlü seviyelerin toplam organik karbon miktarları % 5.51 ile % 51.80 arasındadır. Yüksek TOC, S_2 ve PY değerlerine göre incelenen örneklerin hidrokarbon potansiyelinin yüksek olduğu ve gaz türüm potansiyeline sahip olduğu belirlenmiştir.

$Ts/Ts+Tm$, Ts/Tm , C_{30} Moretan/ C_{30} Hopan, % SC_{32} Bishomohopan oranları, $C_{29}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ ve $C_{28}\beta\beta/(\alpha\alpha+\beta\beta)$ izomerlerin oranı ve $20S/(20R+20S)$ steran oranları dikkate alındığında incelenen örneklerin ısısal olgunluğunun olgunlaşmamış-erken olgun evrede olduğu belirlenmiştir. Piroliz analizlerinden elde edilen Tmax ve üretim indeksi (PI) ile organik petrografik incelemelerden elde edilen hüminit/vitrinit yansımaları (Ro) değerleri de moleküler parametrelerle uyumlu bir şekilde olgunlaşmamış-erken olgun evreye işaret etmektedir.

İncelenen örneklerden elde edilen toplam özüt miktarları 2344-4550 ppm arasında olup, başlıca polar + asfaltenler (%52.69-% 76.97) egemen hidrokarbon grubunu oluşturmaktadır. Doymuş hidrokarbonlardan n-alkanlar baskın elemanlar olup, C_{25} , C_{27} , C_{29} ve C_{31} n-alkanların hâkim pikler olması, CPI (karbon tercih indeksi), TAR (karasal/sucul organik madde oranı) değerleri, $\sum(nC_{21}-nC_{31})/\sum(nC_{15}-nC_{20})$ oranı ve $C_{29}Ts/C_{29}Ts + C_{29}$ Norhopan oranı karasal kökenli yüksek bitkilere işaret etmektedir. C_{23} Tricyclic terpan/ C_{23} Tricyclic terpan + C_{30} Hopan oranları çökeltme ortamındaki kırıntılı fasiyese işaret etmektedir. C_{25}/C_{26} oranı incelenen örneklerin denizel olmayan (karasal) ortamda çökeldiğini ifade eder. C_{35}/C_{34} Homohopan oranı, C_{35} Homohopan indeks değerleri ve Pr/Ph oranları, oksik-suboksik çökeltme koşullarının hakim olduğuna işaret eder.

Organik petrografik ve jeokimyasal veriler ışığında, incelenen örneklerin maseral bileşiminin hüminitler olduğu, ancak zaman zaman çökeltme ortamında su seviyesinin yükselmesine bağlı olarak, ortama taşınma ile gelen spor, resin ve mumsuların da bulunduğu belirlenmiştir. Doymuş biyomarker verileri; Kocapınar (Honaz/Denizli) kömür ve killi kömürlerinin karasal ortamda, karasal kökenli yüksek bitkilerin ve kırıntı fasiyesinin hakim olduğu, oksik-suboksik bir ortamda çökeldiğine işaret etmektedir.

7 Teşekkür

Bu çalışma 114Y668 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir. Yazar, arazi çalışmalarında yardımını gördüğü Tamer KORALAY (Pamukkale Üniversitesi)' a teşekkür eder.

8 Kaynaklar

- [1] Sun S. "Denizli-Uşak Arasının Jeolojisi ve Linyit Olanakları". MTA Genel Müdürlüğü Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara, Türkiye, 9985, 1990.
- [2] Hakyemez HY. "Kale-Kurbalık (GB Denizli) bölgesindeki Senozoyik yaşlı çökel kayaların jeolojisi ve stratigrafisi". *MTA Dergisi*, 109, 9-21, 1989.
- [3] Altunel E. "Pamukkale travertenlerinin morfolojik özellikleri, yaşları ve neotektonik önemleri". *MTA Dergisi*, 118, 47-64, 1996.
- [4] Taner G. "Denizli bölgesi Neojen' inin paleontolojik ve stratigrafik etüdü". *MTA Dergisi*, 85, 45-66, 1975.
- [5] Ercan T, Dinçel A, Metin S, Türkecan A, Günay E. "Uşak yöresindeki Neojen havzalarının jeolojisi". *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 21, 97-106, 1978.

- [6] Göktaş F, Çakmakçoğlu A, Tarı E, Sütçü YF, Sarıkaya H. "Çivril-Çardak Arasının Jeolojisi" Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye, 8701, 1989.
- [7] Koçyiğit A. "Güneybatı Türkiye vey akın dolayında levha içi yeni tektonik gelişim". *TJK Bülteni*, 27(1), 1-12, 1984.
- [8] İsamoglu Y, Atay G, Gedik F, Aydın A, Hakyemez A, Babayiğit S, Sarıkaya H. "Batı Toroslardaki denizel Oligo-Miyosen Çökellerinin Biyostratigrafisi (Denizli)". MTA Genel Müdürlüğü Jeoloji Etütleri Dairesi, Ankara, Türkiye, 10763, 2005.
- [9] Yalçın Erik N, Ay F. "Organic geochemical characterization and hydrocarbon potential of Tertiary coals of the Tokat province (Central Anatolia, Turkey)". *Energy Sources, Part A*, 35, 991-999, 2013.
- [10] 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.
- [11] Karayiğit Aİ, Kerey İE, Bozkuş C. "Depositional environments of Oligo/Miocene coal-bearing strata and coal quality from the Oltu-Balkaya Basin, Northeastern Turkey". *Energy Sources*, 24, 653-665, 2002.
- [12] Sarı A, Döner Z, Koca D, Aliyev SA. "Source rock characteristics of Eocene bituminous shales and the effect of redox conditions on source rock potential, Nallıhan (Ankara) Central Anatolian Basin". *Energy Sources, Part A*, 38(2), 227-235, 2016.
- [13] Altunsoy M, Sarı A, Özçelik O, Engin H, Hökerek S. "Major and trace-element enrichments in the Karapınar coals (Konya, Turkey)". *Energy Sources, Part A*, 38(1), 88-99, 2016.
- [14] Alias FL, Abdullah WH, Hâkimi MH, Azhar MH, Kugler RL. "Organic geochemical characteristics and depositional environment of the Tertiary Tanjong Formation coals in the Pinangah area, onshore Sabah, Malaysia". *International Journal of Coal Geology*, 104, 9-21, 2012.
- [15] Koralay OE, Candan O, Akal C, Dora OÖ, Chen F, Satır M, Oberhanslı R. "Menderes Masifindeki Pan Afrikan ve Triyas yaşlı metagranitoidlerin jeolojisi ve jeokronolojisi, Batı Anadolu, Türkiye". *MTA Dergisi*, 142, 69-121, 2011.
- [16] Erten H, Şen Ş, Görmüş M. "Middle and Late Miocene Cricetidae (Rodentia, Mammalia) from Denizli Basin (southwestern Turkey) and a new species of Megacricetodon". *Journal of Paleontology*, 88(3), 504-518, 2014.
- [17] Espitalié J, Deroo G, Marquis F. "Rock-Eval pyrolysis and its applications". *Institut Francais du Petrole*, 40, 563-579, 1985.
- [18] Šýkorová I, Pickel W, Christanis K, Wolf M, Taylor GH, Flores D. "Classification of huminite-ICCP System 1994". *International Journal of Coal Geology*, 62, 85-106, 2005.
- [19] Taylor GH, Teichmüller M, Davis A, Diessel CFK, Littke R, Robert P. *Organic Petrology*. Berlin-Stuttgart, Gebrüder Borntraeger, 1998.
- [20] Hughes WB, Holba AG, Dzou LIP. "The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phitane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3581-3598, 1995.
- [21] Bourbonniere RA, Meyers PA. "Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie". *Limnology and Oceanography*, 41(2), 352-259, 1996.
- [22] Peters KE, Walters CC, and Moldowan JM. *The Biomarker Guide*. 2nd ed. UK, Cambridge University Press, 2005.
- [23] Kroon J, Castle JW. "Biomarkers in the Upper Devonian Lower Huron Shale as indicators of Biological Source of Organic Matter, Depositional Environment, And Thermal Maturity". American Association of Petroleum Geologists Eastern Section Meeting, Washington, DC, 2011.
- [24] Connan J, Cassou AM. "Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1-23, 1980.
- [25] Affouri H, Montacer M, Disnar JR. "Organic geochemistry of the cenomanian-turonian bahloul formation petroleum source rock, central and northern Tunisia". *Resource Geology*, 63(3), 262-287, 2013.
- [26] Hanson AD, Zhang SC, Moldowan JM, Liang DG, Zhang BM. "Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China". *AAPG Bulletin*, 84, 1109-1128, 2000.
- [27] Philip RP, Gilbert TD. *Biomarker Distributions in oil Predominantly Derived From Terrigenous Source Material*. Editors: Leythaeuser D, Rulkötter J. Advances in Organic Geochemistry, 73-84, Oxford, United Kingdom, Pergamon Press, 1986.
- [28] Peters KE, Moldowan JM. "Effect of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerisation of homohopanes in petroleum". *Organic Geochemistry*, 17, 47-61, 1991.
- [29] Hunt JM. *Petroleum Geochemistry and Geology*. 2nd ed. New York, USA, WH. Freeman and Company, 1996.
- [30] Volkman K, Allen DI, Stevenson PI, Burton HR. "Bacterial and algal hydrocarbons from a saline Antarctic lake, Ace Lake". *Organic Geochemistry*, 10, 671-681, 1986.
- [31] Czochanska Z, Gilbert TD, Philip RP, Shepard CM, Weston RJ, Wood TA, Woolhouse AD. "Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oils from the Taranaki Basin in New Zeland". *Organic Geochemistry*, 12, 123-135, 1988.
- [32] Moldowan JM, Sundararaman P, Schoell M. "Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S.W. Germany". *Organic Geochemistry*, 10, 915-926, 1986.
- [33] Seifert WK, Moldowan JM. "The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry". *Physics and Chemistry of the Earth*, 12, 229-237, 1980.
- [34] Seifert WK, Moldowan JM. *Use of Biological Markers in Petroleum Exploration*. Editor: Johns RB. Methods in Geochemistry and Geophysics, 261-290, Amsterdam, Elsevier, 1986.
- [35] Sarı A, Akkaya P, Özakar E. "Depositional environment and organic geochemical characteristics of Lower Eocene bituminous rocks, in the Kürnük/Göynük-Bolu area". *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 152, 181-195, 2016.
- [36] 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.
- [37] Peters EK, Cassa MR. "Applied source rock geochemistry". *American Association of Petroleum Geologist Bulletin Memoir*, 60, 93-120, 1994.
- [38] Tissot BP, Welte DH. *Petroleum formation and occurrence*. 1st ed. Berlin, Germany, Springer-Verlag, 1978.