



Kahramanmaraş Sutcu Imam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 06.07.2017
Kabul Tarihi : 04.12.2017

Received Date : 06.07.2017
Accepted Date : 04.12.2017

Denizli Güneydoğusundaki (GB Türkiye) Kömürlerin Hidrokarbon Türetme Potansiyeli ve Biyomarker Özellikleri

Hydrocarbon Production Potential and Biomarker Characteristics of Coals from Southeast of Denizli (SW Turkey)

Demet Banu KORALAY

Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Denizli, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Demet Banu KORALAY, dbkoralay@pau.edu.tr

ÖZET

Çalışma alanı Denizli ilinin yaklaşık 45 km güneydoğusundaki Serinhisar ilçesine bağlı Yatağan kasabasıdır. Çalışma materyalini oluşturan kömürler karasal ve görsel özellik gösteren birimler içerisinde yer almakta olup, yayınlımları ve kalınlıkları azdır. Yatağan Formasyonunun egemen litolojisi başlıca kırıntılı ve karbonat kayalardan oluşmakta olup, kömürler karbonatlı düzeyler ile birlikte bulunmaktadır. Bu çalışmada, kömürlü seviyelere ait organik petrografik ve organik jeokimyasal veriler ile biyomarker parametreleri değerlendirilerek kömürlerin hidrokarbon türetme potansiyeli ve paleo-çökelim ortamına ait bilgiler elde edilmeye çalışılmıştır. Bu kapsamda öncelikle kömür örneklerinde toplam organik karbon (TOC) ve Rock Eval piroliz analizi ile ince tabaka kromatografisi (TLC/FID), gaz kromatografisi (GC) ve gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kömürün organik ve inorganik bileşenleri organik petrografi ve X-ışınları difraksiyonu (XRD) metodu ile değerlendirilmiştir. İncelenen örneklerde hüminit maseral grubu baskın olup, hüminit/vitrinit yansımaları ve ısıl değer analizleri Yatağan Formasyonuna ait örneklerin alt bitümlü kömür evresinde olduğuna işaret etmektedir. İncelenen örneklerin başlıca hidrokarbon grupları; polar + asfaltanlar % 73.21 - % 98.7, doymuş hidrokarbonlar % 1.09 - % 21.87 ve aromatik hidrokarbonlar % 0.21 - % 7.71 olarak belirlenmiştir. nC27, nC29 ve nC31 gibi tek karbonlu n-alkanların baskın oluşu yüksek karasal bitkilerin bolluğu ile açıklanabilir. Ayrıca oldukça yüksek $\Sigma(nC21-nC31)/\Sigma(nC15-nC20)$ (mumsuluk derecesi) oranları ile yüksek karbon tercih indeksi (CPI) ve yüksek karasal/sucul oranı (TAR), C29Ts bileşeninin varlığı, C29Ts/C29Ts + Norhopan oranı ve C29 steran bolluğunun yüksek olması gibi parametreler yüksek karasal bitki kökenli organik maddenin varlığına işaret eder. Yüksek moretan/hopan oranı, oldukça düşük Ts/Ts+Tm oranı ile Tmax (418 oC - 440 oC), üretim indeksi (PI, 0.07 - 0.22) ve hüminit/vitrinit yansımaları (Ro, %) parametrelerine göre, organik maddenin ısısal olgunluğu henüz olgunlaşmamış aşamdadır. İncelenen örneklerin TOC değerleri % 0.59 ile % 48.30 arasında değişmekte olup, çoğunlukla Tip III kerojen hakimdir. Organik jeokimyasal ve organik petrografik verilere göre Yatağan Formasyonuna ait kömürlü seviyelerin C ve CD organik fasiyesinde çökeldiği görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Kömür, Yatağan Formasyonu, Denizli, Biyomarker, Organik Jeokimya, Rock-Eval Piroliz Analizi, Çökeltme Ortamı.

ABSTRACT

Study area is from Yatağan village, which is situated as a part of Serinhisar country almost 45 km on the southeast of Denizli. The study materials are composed of coal which show terrestrial and lacustrine features and their expansion and thickness is slight. The units called Yatağan Formation are composed of two different lithologies that are formed by clastic and carbonate rocks and studied samples have been among the carbonate rocks. The purpose of this study is to find out the hydrocarbon production potential and information about the paleo depositional environment of coal layers using organic petrographic and organic geochemical data, and biomarker parameters. Total organic carbon (TOC) and Rock Eval pyrolysis analysis, and thin layer chromatography (TLC/FID), gas chromatography (GC) and gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS) analyses is applied to coal samples from the study field. Organic and inorganic compounds of coal were also determined by the method of organic petrography and X-ray diffraction (XRD). In the studied samples, huminite maceral group predominates and huminite/vitrinite reflection, and aliphatic value analysis indicate that these samples are in the sub-bituminous coal stage. Hydrocarbon groups are determined as follows; polar + asphaltens between 73.21 % - 98.7 %, saturate hydrocarbons between 1.09 % - 21.87 % and aromatic hydrocarbons between 0.21 % - 7.71 %. A predominance of odd-carbon number n-alkanes like nC27, nC29 ve nC31 can be explained by the abundance of high terrestrial plants. Also, quite high ratios of $\Sigma(nC21-nC31)/\Sigma(nC15-nC20)$ (degree of waxiness) parameter, high carbon preference index (CPI) and high terrigenous/aquatic ratio (TAR), the existence of C29Ts component, C29Ts/C29Ts + Norhopane ratio and the high C29 sterane abundance indicate that the organic materials originated from terrestrial plants. High moretan/hopane ratio, quite low Ts/Ts+Tm ratio, and Tmax (418 oC - 440 oC), production index (PI, 0.07 - 0.22), and huminite/vitrinite reflection (Ro, %) parameters show thermally immature organic materials. The TOC values of the examined samples are between 0.59 % wt. and 48.30 % wt. Coal samples contain dominantly Type III kerogen, According to organic geochemical and organic petrographic data coal layers from Yatağan Formation have been deposited on the C and CD organic facies.

Keywords: Coal, Yatağan Formation, Denizli, Biomarker, Organic Geochemistry, Rock-Eval Pyrolysis Analysis, Depositional Environment.

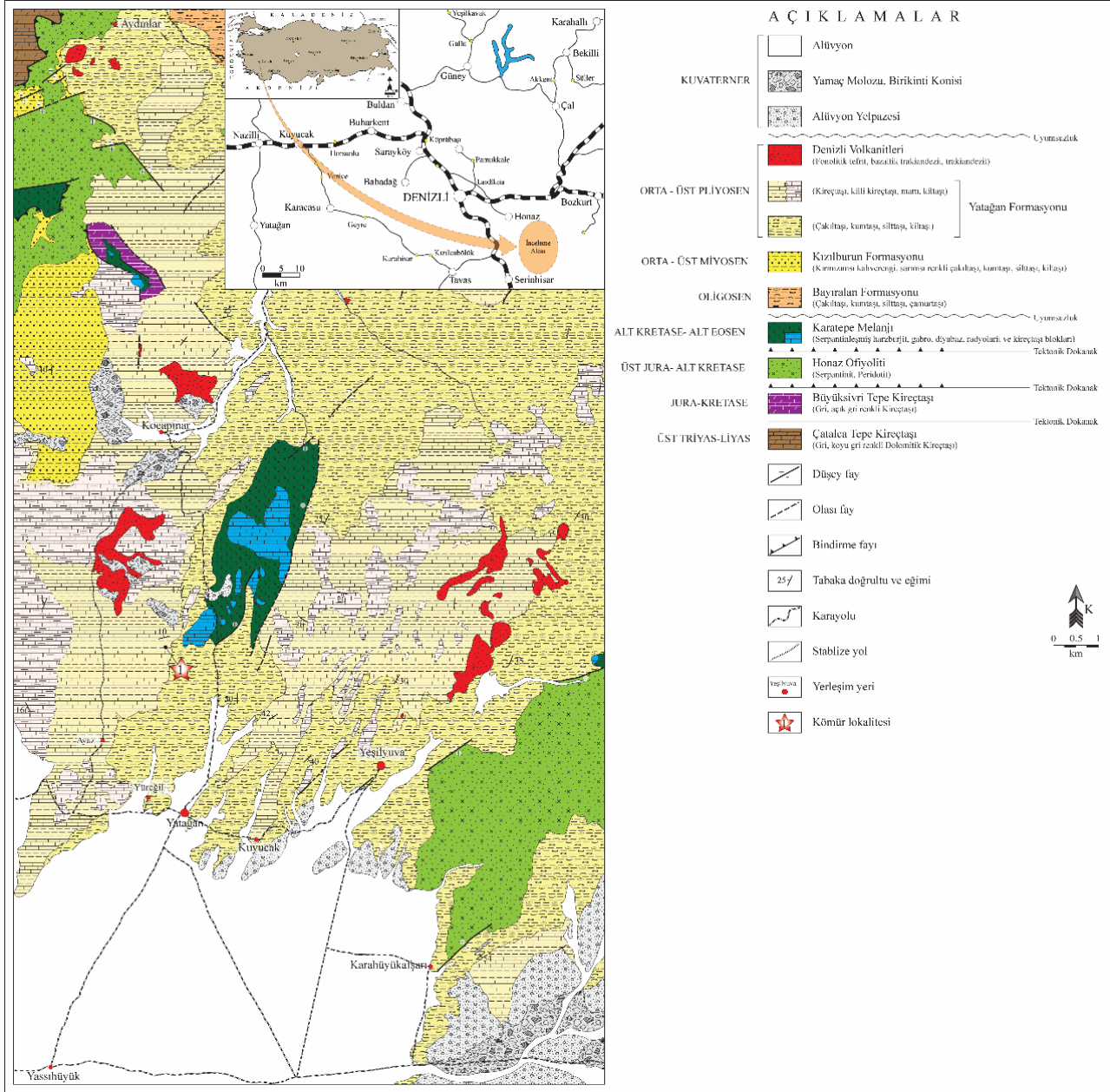
1. GİRİŞ

İnceleme alanı, Denizli Grabeni olarak tanımlanan çöküntü alanında, Denizli' nin yaklaşık olarak 45 km güneydoğusundaki Serinhisar ilçesine bağlı Yatağan kasabasında yer almaktadır (Şekil 1). Denizli Grabeni ve çevresinde görülen Miyosen-Pliyosen yaşlı karasal ve/veya gösel karakterli konglomera, kumtaşı, kiltası, kireçtaşı, marn ve siltaşı ardalanmaları içerisinde, yayılımları ve kalınlıkları az olan kömürlü seviyeler saptanmıştır. Bölgedeki kömürler küçük ölçekli şirketler tarafından işletilmiş olup, günümüzde herhangi bir işletme yoktur. İnceleme alanı ve çevresinde yapılan genel jeoloji, petrografi, tektonizma ve prospeksiyon amaçlı ulusal ve uluslararası araştırmalardan bazıları; Ercan vd. 1983; Okay, 1986 ve 1989; Hakyemez, 1989; Gökteş vd., 1989; Koralay, 2000; Akgün ve Sözbilir, 2001; Kıral vd., 2002; Gedik ve Tunç, 2004; İslamoğlu vd., 2005; Helvacı vd., 2013 olarak özetlenebilir. İnceleme alanı ve çevresinde Tersiyer kömürlerine yönelik olarak ulusal ve uluslararası literatürde yer alan çalışmalardan bazıları ise; Nakoman ve İnaner, 1990; Helvacı ve Yağmurlu, 1995; Deniz vd., 1996; Karayığit ve Whateley, 1997; Karayığit vd., 2000; İnci 2002; Şengüler, 2010; Atalay ve Karayığit, 2010; Tırpan, 2011' dir.

Gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan Türkiye' nin enerji gereksinimi ve enerji sektöründe kömür yakıtlı termik santrallerin toplam elektrik üretimi içerisindeki payı büyüktür. Türkiye toplam elektrik üretiminin % 80.2' sini termik, % 19.6' sını hidrolik ve < % 1' ini diğer santrallerden karşılamaktadır (Gür, 2006). Türkiye, termik santral kaynaklı enerji üretiminin % 31.3' ünü kömürden sağlamasıyla birlikte, linyit rezerv bolluğu ve düşük maliyeti nedeniyle önem kazanmıştır. Mevcut enerji kaynaklarımızdan linyitin görünen rezervi 8.3 milyar ton, olası rezervi de 30 milyar ton olarak tahmin edilmekte olup, en büyük rezervi % 40' lık bir oran ile Afşin-Elbistan başta olmak üzere, Ege Bölgesi ve Kuzey Batı Anadolu' da bulunmaktadır (Say, 2006). Son yıllarda ülkemizde termik santrallerden enerji üretiminin artması Tersiyer yaşlı linyitler üzerinde detaylı araştırmalar yapılmasını beraberinde getirmiştir (Yalçın Erik ve Ay, 2013; Yalçın Erik ve Sancar, 2010; Korkmaz ve Kara Gülbay, 2007; Hoş Çebi ve Korkmaz, 2013; Kara Gülbay, 2015, Hoş-Çebi, 2016). Bu çalışmada Pliyosen yaşlı Yatağan Formasyonuna (Serinhisar/Denizli) ait kömürlerin hidrokarbon türüm potansiyeli ve çökeltme ortamı koşullarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, kömürlerin organik ve inorganik bileşenleri organik petrografi incelemeleri ve XRD analizleri, hidrokarbon türetme potansiyeli TOC ve Rock-Eval Piroliz analizleri, biomarker parametreleri ise GC/GCMS analizleri ile belirlenmiş ve birlikte değerlendirilmiştir.

2. BÖLGESEL JEOLJİ

Çalışma alanının temel kayaçlarını Menderes Masifi (Üst Triyas-Liyas yaşlı Çatalca Tepe Kireçtaşı ve Jura-Kretase yaşlı Büyüksivri Tepe Kireçtaşı) ve Likya Napları (Üst-Jura-Alt Kretase yaşlı Honaz Ofiyoliti ve Alt Kretase-Alt Eosen yaşlı Karatepe Melanjı) oluşturmaktadır. Temel kayaçları üzerine uyumsuzlukla Oligosen yaşlı Bayıralan Formasyonu gelmektedir. Bayıralan Formasyonu çoğunlukla ofiyolit kökenli çakıltası, kumtaşı, siltaşlarından, Orta-Üst Miyosen yaşlı Kızılburun Formasyonu ise kaba ve ince taneli konglomera, kumtaşı ve çamurtaşından meydana gelmektedir. Kızılburun Formasyonu üzerine uyumlu olarak Pliyosen yaşlı tabanda çakıltası, kumtaşı siltaşı ve kiltası ile başlayan üst kesimlere doğru kireçtaşı, gri renkli marn, laminalı siltaşı-çamurtaşı, killi kireçtaşı ve çamurtaşı litolojilerine geçiş gösteren Yatağan Formasyonu gelmektedir. Üst Pliyosen? yaşlı Denizli volkanitleri Yatağan Formasyonuna ait kireçtaşı, killi kireçtaşı ve kiltası birimlerini keserek yüzeylemektedir. Kuvaterner yaşlı çökeller ise, temel kayaçlarını ve sedimanter birimleri uyumsuz olarak örtmektedir (Şekil 1) (Okay 1986; Sarıkaya 1986; Sun 1990; MTA 2014).



Şekil 1. Çalışma alanına ait yerbulduru ve jeoloji haritası (Sarıkaya, 1986; Sun, 1990 ve MTA, 2014 M22-c1 ve c2 paftalarından değiştirilerek alınmıştır).

3. YATAĞAN FORMASYONUNUN LİTOLOJİK ÖZELLİKLERİ

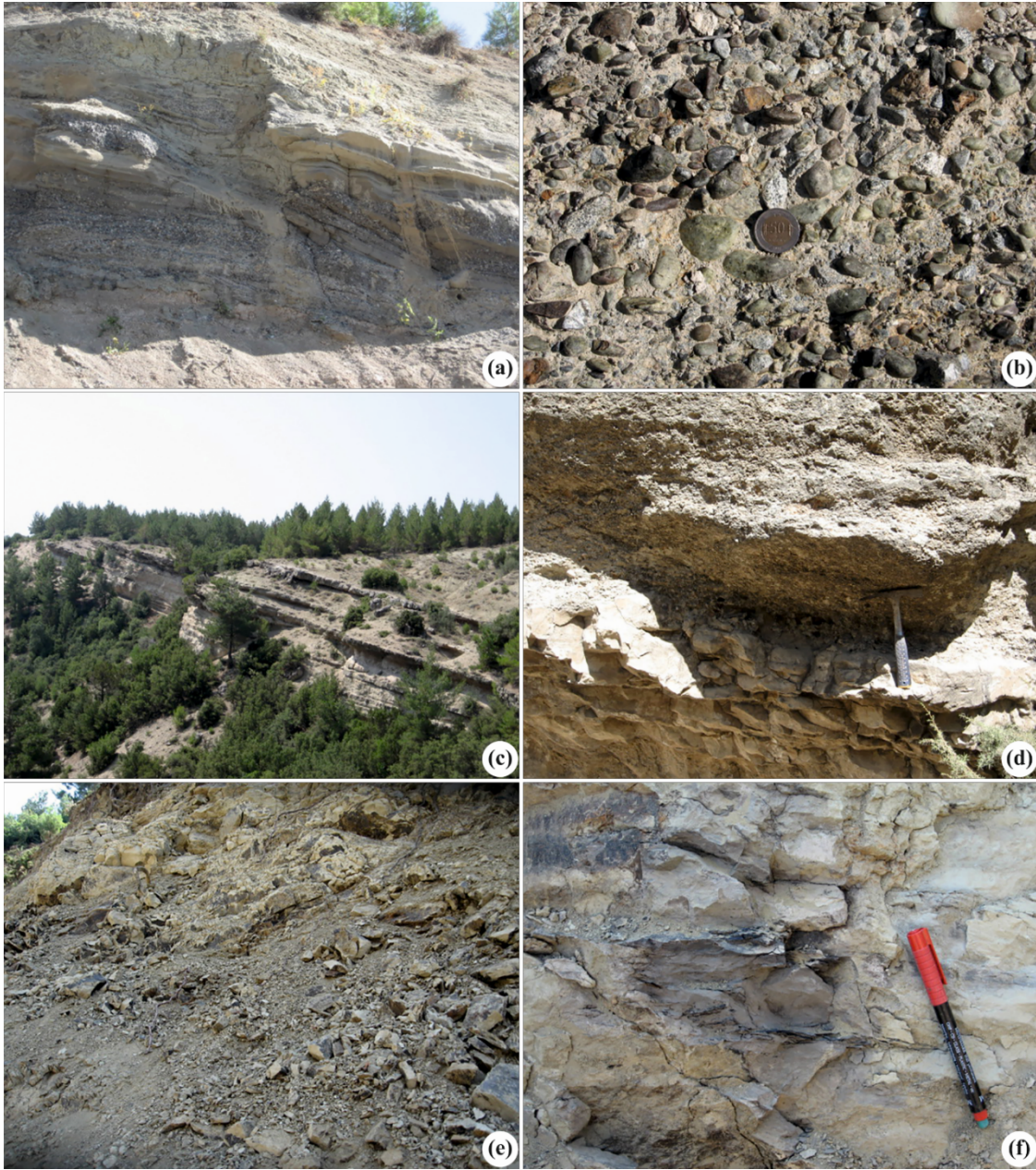
Honaz dağının doğu ve kuzeyinde geniş yüzlekler veren Yatağan Formasyonu ilk kez Okay (1986) tarafından tanımlanmıştır. Yatağan Formasyonu kırıntılı (çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı ve kiltası) ve karbonatlı kayaçların baskın olduğu (kireçtaşı, killi kireçtaşı, marn, kiltası) iki farklı litolojiden meydana gelmiştir.

Yatağan Formasyonuna ait çakıltaşı, kumtaşı, silttaşı ve kiltaları ilk kez Sözbilir (1995)' in Çaykavuştu Formasyonu olarak adlandırdığı birim ile denestirilebilir. Çakıltaşları içinde kumtaşı ara katkıları gözlenmektedir. Taneler kötü boylanmalı olup, serpantin ve diyabaz bileşenlerinden oluşmakla birlikte az oranda kireçtaşı ve çört çakıllarına da rastlanmaktadır. Bu seviyenin üst kısımlarında kırmızı renkli çamurtaşı ve bunların ara seviyelerinde de kumtaşları gözlenmektedir. Birimi oluşturan tortullar genellikle çok kaba taneli, kötü boylanmalı ve gevşek tutturulmuş olmasından dolayı alüvyon yelpaze ortamına işaret etmektedir (Şekil 2) (Pekuz, 1998).

Kireçtaşı, killi kireçtaşı, marn ve kiltaları Kocapınar (Yukarıkaraçay) köyü güneyi ve kuzeyinde yaygın olarak görülmektedir. Yatağan Formasyonunun karbonat kayaçları Şimşek (1984) tarafından Sazak Formasyonu olarak adlandırılan

birim ile deneştirilebilir özelliktedir. Birim tabanda, çakıltaşı aralanmaları gözlenen karbonat çimentolu kumtaşılarıyla başlayıp, gösel killi kireçtaşı ile devam eder.

Birimin üst seviyelerinde mat beyaz-krem renkli kilttaşları kireçtaşları ile aralanmalı olarak gözlenir. Bazı bölgelerde birim kilttaş-silttaş, çamurtaş, ince kumtaş ve tüfit ara düzeyleri içeren marn, killi kireçtaşı ve traverten olarak gözlenir ve linyit laminaları içeren, zeytin yeşili renkli, ince çamurtaş katmanları mevcuttur (Şekil 3) (Sun, 1990). Killi kireçtaşı, marn ve kilttaşlarına ek olarak birimin evaporasyon ürünü sülfat mineralleri içerdiği ve düşük enerjili, fazla derin olmayan bir tatlı su gölü ortamında çökeldiği belirlenmiştir (Sun, 1990). Yatağan Formasyonu Orta - Üst Miyosen yaşlı Kızılburun Formasyonunun üzerine uyumlu olarak gelirken, Denizli Volkanitleri tarafından kesilmektedir.

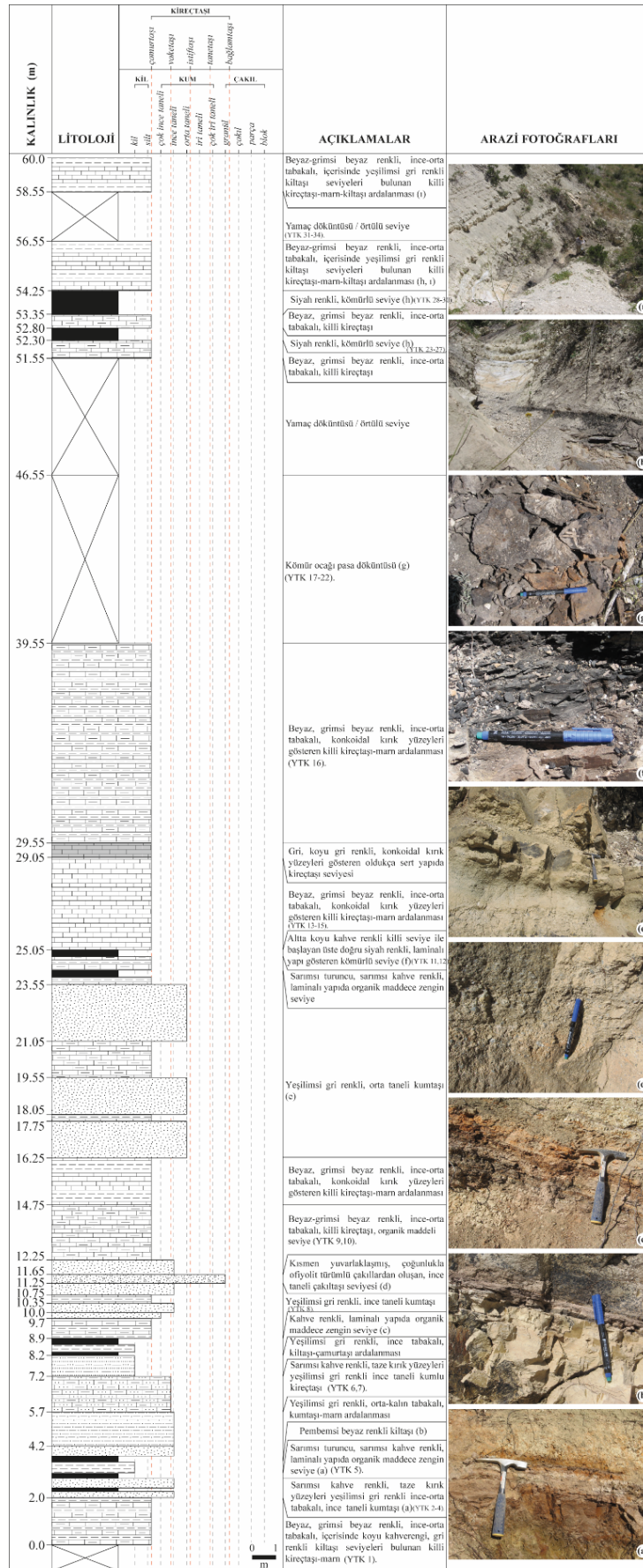


Şekil 2. Yatağan Formasyonunu oluşturan kırıntılı çökellerin arazi görünüşleri a) çapraz tabakalı çakıltaşı-kumtaş-kilttaş, b) ofiyolit kökenli çakıltaşları, c) faylanmaya bağlı olarak eğimlenmiş kumtaş-kilttaş tabakaları, d ve e) sarımsı kahve renkli, ince taneli kumtaş-silttaş, f) Yatağan Formasyonu içerisindeki kilttaşlarında yer yer gözlenen organik maddece zengin seviyeler.

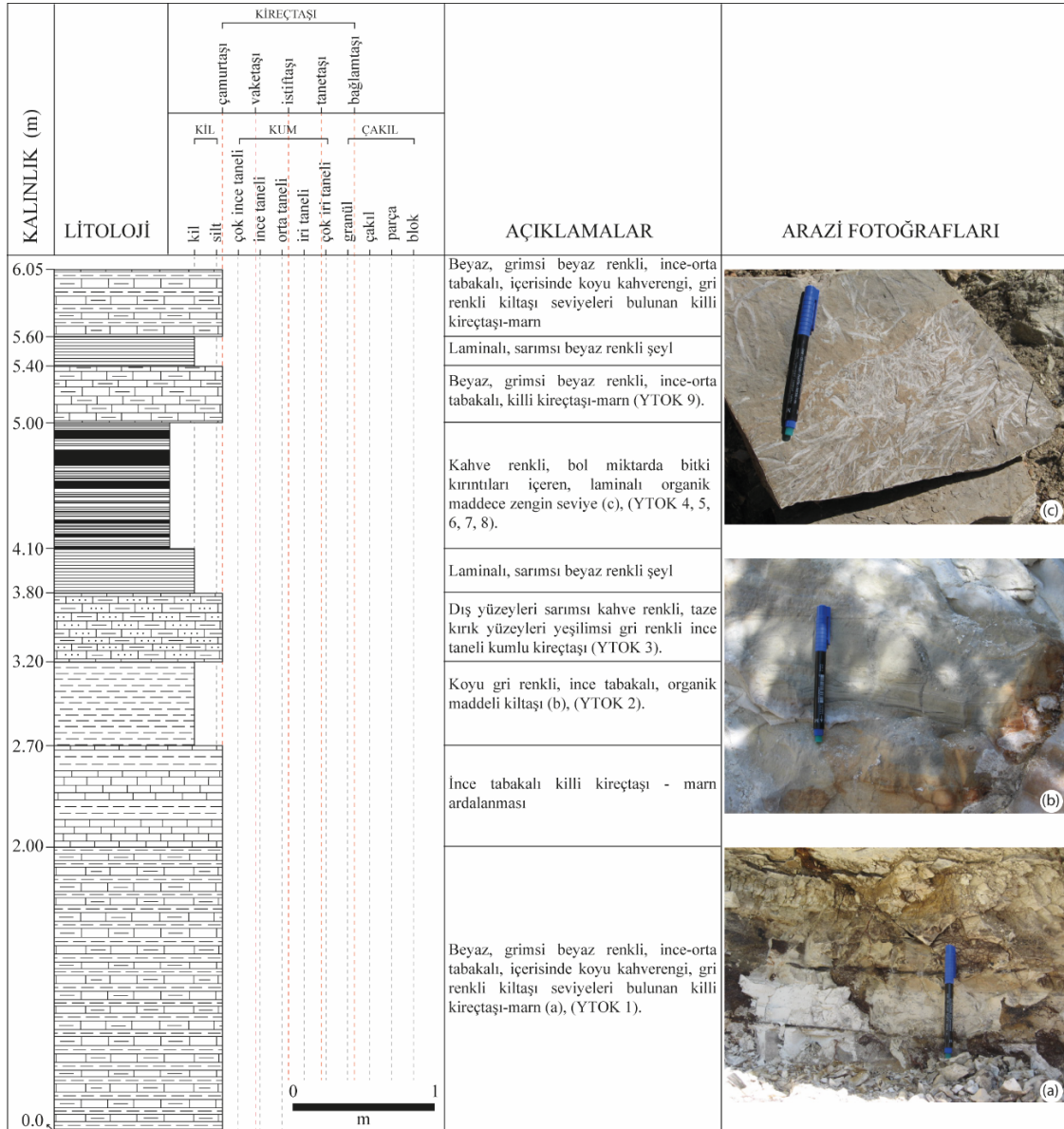
Yatağan Formasyonunun kireçtaşı, killi kireçtaşı, marn ve kilttaşları içerisinde yer alan organik maddece zengin, bitki ve ağaç parçaları içeren seviyeleri; gri-kahverengi-siyah renklere, yapraksı yapıda, oldukça kırılğan ve laminalanma özelliği gösterirler. Yatağan Formasyonunun yüzlek verdiği yerlerden 60.00 m ve 6.05 m kalınlığında iki adet ölçülü stratigrafik kesit alınmış olup (Şekil 4 ve 5), bu kesitlerin alındığı yerde 1970' li yılların başından itibaren farklı dönemlerde kapalı/galeri işletmeciliği ile kömür üretiminin yapıldığı en az üç adet galeri ağız bulunmaktadır.



Şekil 3. Yatağan Formasyonuna ait kireçtaşı, killi kireçtaşı, marn ve kilttaşları a) arazideki genel görünüşleri, b) sarımsı kahve renkli karbonat çimentolu kumlu kireçtaşı, c, d) konkoidal kırık yüzeylerine sahip killi kireçtaşı, e) laminalı yapı gösteren kilttaş-marn ardalanması f) Yatağan formasyonuna ait kırıntılı ve karbonatlı birimlere ait arazi görünümü.



Şekil 4. Yatağan lokalitesinden alınan ölçülü stratigrafik kesit - I.



Şekil 5. Yatağan lokalitesinden alınan ölçülü stratigrafik kesit - II.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Organik Petrografik Analizler ve Isıl Değer Analizi

Çalışma alanına ait kömür örneklerinin maseral tayini ve vitrinit yansıma değerlerinin belirlenmesi amacıyla, Coal & Organic Petrology Services Pty. Ltd. (Avustralya) Laboratuvarlarında organik petrografik analizler gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon ve ölçüm işlemlerinde; kırılma indisi 1.516 olan immersion yağı, % 0.3 - % 3.3 standart yansıma aralığı ve üstten aydınlatmalı mikroskopta kalibrasyon için yansıması 0.551 olan safir standart kullanılmıştır. Maserallerin sınıflandırılmasında Uluslararası Kömür ve Organik Petroloji Kurulu (ICCP) tarafından gözden geçirilerek 1998' de basılan "ICCP System 1994" sınıflaması kullanılmıştır.

Isıl değer analizi, Ankara Üniversitesi YEBİM (Yer Bilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi) Laboratuvarlarında 5E-AC/PL Otomatik Kalorimetre cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz kalibrasyonu için 1 g benzoik asid kullanılmış ve ölçüm öncesinde cihaz kalibre edilmiştir. Isıl değeri belirlenecek kömür örnekleri, halkalı değirmende 150-200 mesh boyutuna kadar öğütülmüştür. Her bir örnek tozundan 2 g alınarak, platin kroze içerisinde bomba adı verilen yakma hücresine yerleştirilmiştir. Daha sonra Oksijen charger ile bombaya, 2,8 Mpa- 3 Mpa aralığında oksijen doldurulmuş ve yakma işlemi başlatılmıştır.

4.2. XRD Analizleri

X-Ray Difraktometre (XRD) tüm kaya ve kil analizleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO, Ankara) Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. XRD tüm kaya ve kil analizleri için seçilen YTK 17, YTK 25 ve YTK 28 nolu örnekler öğütülüp, XRD tüm kaya analizleri yapıldıktan sonra, öncelikle karbonatlardan arındırılmış ve sonrasında kil plakette hazırlanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Örnekler etilen glikol buharı ile 8 saat doyurularak, 550°C' de 2,5 saat fırınlanarak üç farklı XRD kil mineral analizine tabi tutulmuştur. XRD tüm kaya ve kil mineral analizlerinin gerçekleştirildiği aletsel özellikler şöyledir; Rigaku D/Max-2200 Ultima⁺/PC marka jeneratör, Cu tüp, 40 kV gerilim, 20 mA akım, (CuK α_1) 1.54 Å dalgı boyu ve 1°/dk (0.5°/dk kil analizleri için) tarama hızı kullanılmıştır.

4.3. TOC ve Rock-Eval Piroliz Analizleri

TOC ve Rock-Eval piroliz analizleri Applied Petroleum Technology AS (Norveç) Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Toplam organik karbon (TOC) ölçümü için Leco CS-632 cihazı kullanılmıştır. Karbonatın uzaklaştırılması için, öğütölmüş haldeki örneğe sulandırılmış HCl (hidroklorik asit) ilave edilerek, Leco firmı içerisine konulmuş ve karbon miktarı IR-dedektör tarafından, karbon dioksit olarak ölçölmüştür. Rock Eval piroliz analizi için HAWK cihazı kullanılmıştır. Her on örnek için Jet-Rock 1 çalıştırılmış ve ölçümler NİGOGA standartlarına göre kontrol edilmiştir (Espitalié vd., 1985).

Rock Eval piroliz analizi için toz haline getirilmiş örnekler inert atmosfer altında dereceli olarak ısıtılmaktadır. Bu ısı kayacık içinde daha önce türetilmiş olan serbest sıvı hidrokarbonları (bitüm) moleköl ağırlıklarına göre sırayla buharlaştırır ve daha sonra herhangi bir organik çözücüde çözünmeyen, yüksek moleköl ağırlıklı organik maddeden (kerojen) piroliz ürünlerini parçalar (Peters, 1986). Bu yöntemden elde edilen parametreler yardımıyla; genetik potansiyel veya potansiyel verim (S₁+S₂), transformasyon oranı veya üretim indeksi (S₁/S₁+S₂), S₂/S₃ hidrokarbon tip indeksi, hidrojen indeksi (S₂ x 100/TOC) ve oksijen indeksi (S₃ x 100/TOC) değerleri hesaplanır.

4.4. GC/GCMS Analizleri

İnce tabaka kromatografı (Iatroscan) analizi, gaz kromatografı (GC) ve doymuş biyomarker gaz kromatografı-kütle spektrometre (GCMS) analizleri Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı (TPAO, Ankara) Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. İnce tabaka kromatografı (Iatroscan) analizi ile örneklerin doymuş hidrokarbon (%), aromatik hidrokarbon (%), asfaltın (%) ve polar bileşen (resin, %) oranları belirlenmiştir. Analiz, Iatron MK6 (TLC/FID) ince tabaka kromatografı cihazında "North Sea Oil" standardı kullanılarak yapılmıştır. Gaz kromatografı (GC), doymuş biyomarker gaz kromatografı-kütle spektrometre (GCMS) analizleri için örnekler yaklaşık olarak kırk saat diklorometan (CH₂Cl₂) çözücüsü kullanılarak ASE (Accelerated Solvent Extraction) 300 sisteminde özütlenmiştir. Kolon kromatografide asfaltın bileşenleri giderilip, silikajel alümina kolon kullanılarak hidrokarbon bileşikleri ayrılmıştır. Gaz kromatografı (GC) analizi için on dokuz adet örnek Agilent 6850 GC cihazında tüm özüt GC yöntemiyle CS₂ (karbon sülfür) ile seyreltilerek analiz edilmiştir. Aynı örneklerin doymuş hidrokarbonlarının steran ve terpan bileşen analizleri ise Agilent 7890A/5975C gaz kromatografı-kütle spektrometre (GCMS) cihazı ile belirlenmiştir.

5. KÖMÜR PETROGRAFİSİ ve KÖMÜRLEŞME DERESESİNİN BELİRLENMESİNE YÖNELİK İNCELEMELER

YTK 19, YTK 27, YTK 28 ve YTK 31 nolu örneklerde gerçekleştirilen petrografik incelemelerde hüminit, liptinit ve inertinit maseral gruplarının hacim olarak yüzde oranları tanımlanmış ve vitrinit yansıması ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Çizelge 1). İncelenen tüm örneklerde hüminit maseral grubu, liptinit ve inertinit maseral grubuna göre daha yüksek orandadır. YTK 19 nolu örnekte hüminitler % 58.1, liptinitler % 12.7, inertinitler ise % 0.6 oranında belirlenmiştir. Hüminit grubu maseraller baskın olarak ulminit (% 11.0), atrinit (% 32.6) ve densinitten (% 7.5), liptinit grubu maseraller baskın olarak resinit (% 6.7) ve suberinitten (% 2.9) oluşmaktadır. YTK 27 nolu örnekte hüminitler % 73.5, liptinitler % 18.0, inertinitler ise % 3.2 oranında belirlenmiştir. Hüminit grubu maseraller baskın olarak ulminit (% 32.4), atrinit (% 17.0) ve densinitten (12.7), liptinit grubu maseraller baskın olarak resinit (% 3.0) ve kütinitten (% 2.4) oluşmaktadır. YTK 28 nolu örnekte hüminitler % 38.8, liptinitler % 11.5, inertinitler ise % 3.1 oranında belirlenmiştir. Hüminit grubu maseraller baskın olarak ulminit (% 18.0), densinit (% 14.0) ve atrinitten (% 3.4), liptinit grubu maseraller baskın olarak resinit (% 5.3) ve suberinitten (% 3.9) oluşmaktadır. Son olarak YTK 31 nolu örnekte hüminitler % 39.1, liptinitler % 4.1, inertinitler ise % 0.8 oranında belirlenmiştir. Hüminit grubu maseraller baskın olarak ulminit (% 19.7) ve densinitten (% 14.5), liptinit grubu maseraller ise baskın olarak resinit (% 1.9) ve suberinitten (% 1.6) oluşmaktadır. Hüminitlerin kahverengi kömür evresinde odun, ağac kabuğu gibi masif hücreli dokulardan ve hümit maddelerin jelleşmesiyle oluştuğu düşünülmektedir (Şekil 6). Ulminitler; hücre yapısında görölebilen jelleşmiş hümit malzemelerdir. Kök, gövde, kabuk ve yapraklardan oluşan odunsu dokulardan meydana gelir (Sýkorová et al. 2005). Densinitler; < 10 µm boyutundaki hümit maddeler ve lignin kalıntılarında oluşan kırıntılı maserallerdir (Sýkorová vd., 2005). Atrinitler; farklı şekillerde, süngerimsi gözenekli, jelleşmemiş, amorf hüminitik maddelerdir (Şekil 6). Kabuksuz tohumlu bitki dokularının döküntülerinden, selüloz ve lignin parçalarından meydana gelirler (Sýkorová vd., 2005). Liptinitler; sporlar, resinler, mumsular ve yağlar gibi nispeten yüksek hidrojen miktarına sahip bitki kalıntılarında zengin maseral grubudur ve diğer maserallerden en düşük yansıması ile ayırt edilir (Pickel vd., 2017). Resinitler; resinler ve mumsulardan meydana gelen bileşenlerdir. Bazen kömür damarlarının belli seviyelerinde yoğun bir şekilde konsantre olabilirler. Diyajenezin nisbeten erken evrelerinde, resinitlerin

önemli ölçüde sıvı hidrokarbon türümüne katkıda bulunduğu düşünülmüştür (Powell vd., 1978). Suberinitler; mantar dokularından meydana gelir. Aromatikleri içeren, yüksek moleküler ağırlıklı, kütine benzer bir polimerdir (Kolattukudy, 1980; Taylor vd., 1998). Diğer liptinit maseralleriyle karşılaştırıldığında, olgunlaşma sürecinin erken evresinde oluşur. Sporinitler; sazlık ortamdaki su altı koşulları, yüksek bakteriyel faaliyet ve dolayısıyla bozunmaya işaret etmektedir (Pickel vd., 2017). İnerititik elemanlar; bakteriyel veya atmosferik bozunma ile oluşabileceği gibi orman yangını sonucu oluşan oksidasyon ürünleri de olabilirler (Tissot and Welte, 1984). İnerititik maseralleri bataklık ortamında oksidasyon şartlarının artmasına ve su seviyesinin azalmasına işaret etmektedir (Flores, 2002; Stach vd., 1982).

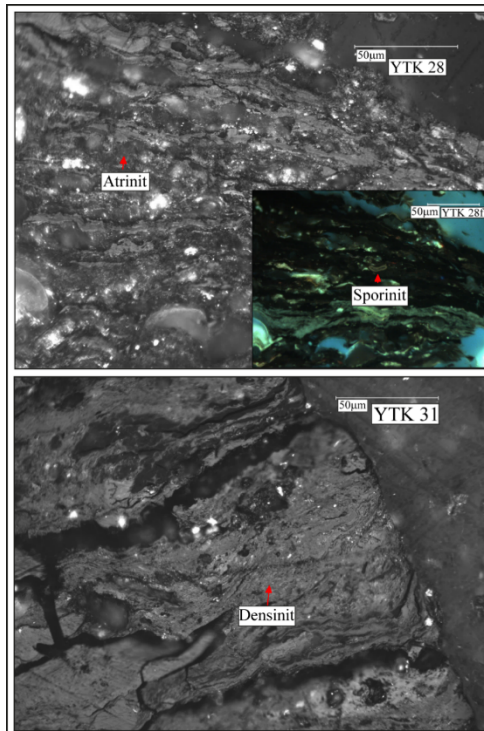
Kömürlerdeki inorganik bileşenlerin cins ve miktarları kömürlerin jeolojik, kimyasal ve teknolojik özelliklerinin belirlenmesi açısından önemlidir. Maseral analizi sonucunda incelenen örneklerin mineral yüzde oranları belirlenmiştir. YTK 19 nolu örnek % 28.6, YTK 27 nolu örnek % 5.3, YTK 28 nolu örnek % 46.6 ve YTK 31 nolu örnek ise % 56.0 oranında mineral içermektedir (Çizelge 1). Mineral maddenin türünü belirlemek için XRD çalışmaları gerçekleştirilmiştir. XRD çalışmaları sonucunda kömürlerde inorganik madde olarak kil mineralleri, kuvars ve feldspat saptanmıştır (Çizelge 2). YTK 17 nolu örnekte, % 50 kil mineralleri ve mika, % 36 kuvars, % 14 feldspat, YTK 25 nolu örnekte, % 59 kil mineralleri ve mika, % 17 kuvars, % 12 feldspat, YTK 28 nolu örnekte ise % 58 tenardit, % 30 kil mineralleri ve mika, % 7 jips ve % 5 kuvars mineralleri belirlenmiştir (Şekil 7).

Çalışılan örnekler % 0.20 ve % 0.27 Rmin yansıma değerleri ile % 0.37 ve % 0.45 Rmax yansıma değerlerine sahiptir (Çizelge 1). Vitrit yansıması olgunluk parametresi yardımı ile Yatağan (Serinhisar/Denizli) örneklerinin kömürleşme derecesinin alt bitümlü kömür (C seviyesi) veya mat kahverengi kömür (Tissot and Welte, 1978; Stach vd., 1982) evresinde olduğunu söyleyebiliriz. YTK 17, YTK 25 ve YTK 28 nolu örneklerin ısı değerleri sırasıyla 6605.82 Btu/lb (3669.9 kcal/kg), 8347.5 Btu/lb (4637.5 kcal/kg) ve 5798.34 Btu/lb (3221.3 kcal/kg) olarak belirlenmiştir. Bu değerler örneklerin kömürleşme derecesini belirleyen vitrit yanması değerleri ile uyumlu olup linyit-alt bitümlü kömür evresine işaret etmektedir (Stach vd., 1982).

Çizelge 1. Yatağan Formasyonuna ait kömürlerin maseral analiz sonuçları ve hüminit/vitrit yansıma (Ro, %) değerleri.

Örnek No	Rmax (%)	Ro (%)	Rmin (%)	Hüminit (%)							Liptinit (%)					İnerititik (%)				Mineraller (%)		
				HTEL		DHUM		HCOL			TOP HUM	Sp	Cut	Rs	Ldt	Sb	TOP LIP	Fus	Sf		Idet	TOP INER
				Tex	U	Att	Dn	Kor	Gel													
YTK 28	0.45	0.37	0.27	2.1	18.0	3.4	14.0	1.1	0.2	38.8	1.5	0.5	5.3	0.3	3.9	11.5	0.4	1.6	1.1	3.1	46.6	
YTK 31	0.38	0.30	0.23	1.1	19.7	2.4	14.5	0.8	0.6	39.1	0.3	0.3	1.9	-	1.6	4.1	-	0.6	0.2	0.8	56.0	
YTK 19	0.37	0.30	0.20	6.4	11.0	32.6	7.5	0.6	-	58.1	2.1	0.2	6.7	0.8	2.9	12.7	-	0.4	0.2	0.6	28.6	
YTK 27	0.43	0.30	0.22	1.7	32.4	17.0	12.7	9.3	0.4	73.5	0.2	2.4	3.0	0.8	11.6	18.0	-	0.9	2.3	3.2	5.3	

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

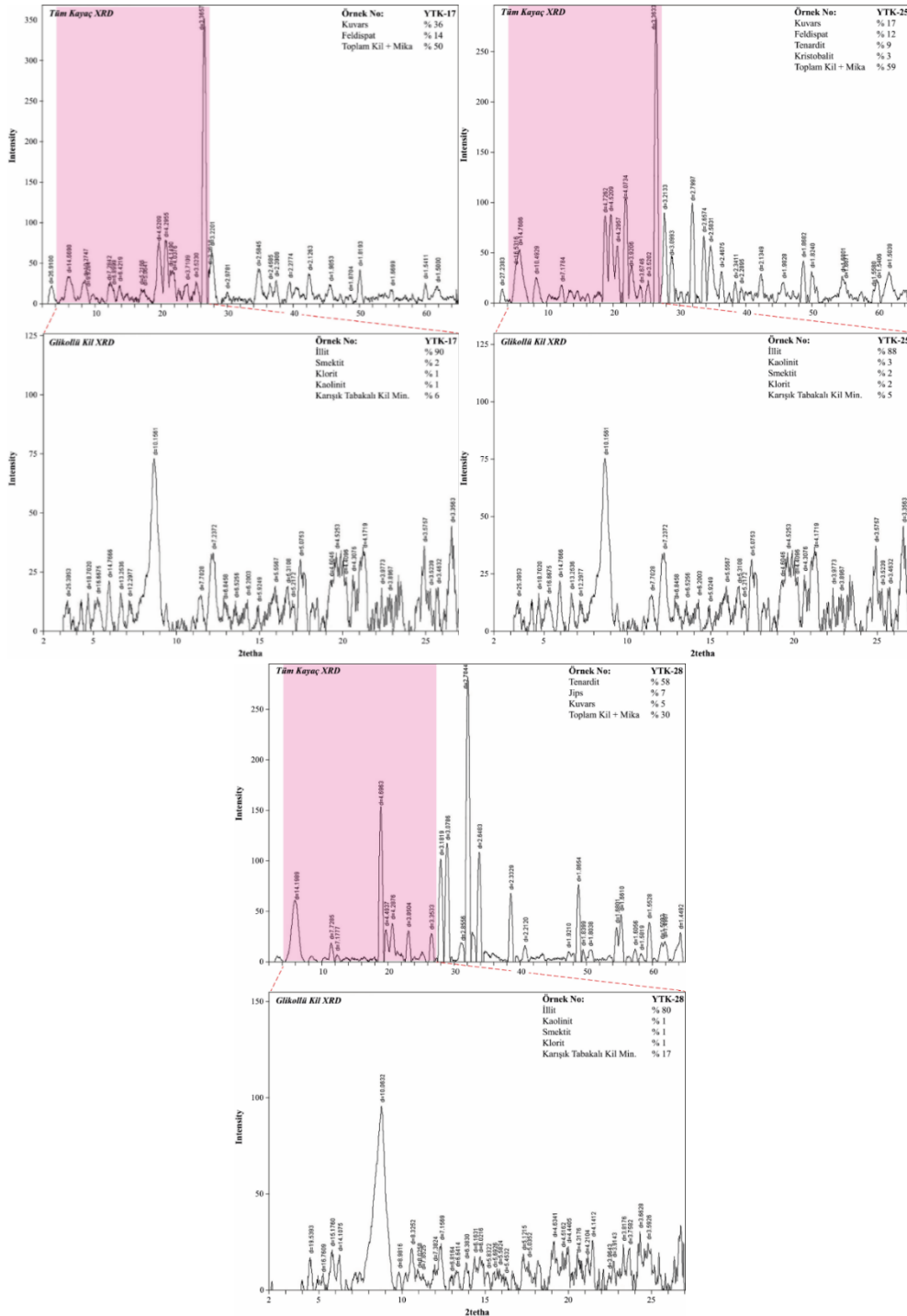


Şekil 6. Yatağan Formasyonuna ait kömürlerdeki maseraller.

Çizelge 2. Kömür örneklerinin tüm kayaç ve kil mineralleri XRD analizleri ile belirlenen mineral bileşimleri.

Lokalite / Örnek No		TÜM KAYAÇ TOZ XRD										KİL MİNERAL XRD					
		Qtz	Fsp	Spl	Cal	Dol	Gp	Thn	Crs	Py	İlm	Cly+Mca	İll	Sme	Kln	Chl	Mixed Cly
Yatağan	YTK-17	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
	YTK-25	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+
	YTK-28	+	-	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+

Qtz: Kuvars; Fsp: Feldispat; Spl: Spinel; Cal: Kalsit; Dol: Dolomit; Gp: Jips; Thn: Tenardit; Crs: Kristobalit; Py: Pirit; İlm: İlmenit; Cly+Mca: Toplam Kil+Mika; İll: İllit; Sme: Smektit; Kln: Kaolinit; Chl: Klorit; Mixed Cly: Karışık Tabakalı Killer.



Şekil 7. YTK 17, YTK 25 ve YTK 28 nolu örneklerin tüm kayaç XRD (üstte) ve kil mineral (altta) difraktogramları.

6. KÖMÜRLERİN HİDROKARBON TÜRETME POTANSİYELİ

6.1. Organik Madde Miktarı

Çizelge 3' te ölçülü stratigrafik kesit boyunca seçilen örneklerin toplam organik karbon (TOC) ve Rock-Eval piroliz analiz sonuçları yer almaktadır. Yatağan Formasyonuna ait kömürlerin TOC değerleri % 0.57 ile % 48.30 arasındadır ve örnekler orta dereceden mükemmel dereceye kadar değişen bir aralıkta kaynak kaya potansiyeline sahiptir (Peters and Cassa, 1994). Bazı örneklerde (YTK 3, YTK 6, YTK 11, YTK 12, YTK 14 ve YTK 15, YTOK 2, YTOK 4, YTOK 7, YTOK 8) TOC miktarlarının düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, organik maddece zengin seviyelerin zaman zaman bozulmaya uğraması ve organik madde korunumunun zayıflaması (Stanley vd., 1990) şeklinde yorumlanabileceği gibi, organik beslenmenin eksikliğine ve karbonatlı çökeline de işaret edebilmektedir.

İncelenen örneklerin S_1 değerleri 0.12 ile 8.26 mg HC/g kaya arasında, S_2 değerleri ise; 0.74 ile 73.05 mg HC/ g kaya arasında değişmektedir. Çalışılan örneklerin büyük bir çoğunluğu 2 mg HC/ g kaya' dan büyük S_1 ve 10 mg HC/ g kaya' dan büyük S_2 değerlerine sahiptir. Peters (1986)' a göre incelenen örneklerin çok iyi derecede kaynak kaya potansiyeline sahip olduğunu söyleyebiliriz. Rock-Eval analiz sonuçlarından hesapladığımız S_1 /TOC oranının 0.1' den büyük değerleri kaynak kayanın hidrokarbon (gaz veya petrol) türetmeye başladığı sınırı göstermektedir (Peters, 1986; Bordenave, 1993). S_1 /TOC değerlerine göre YTK 12, YTK 17 ve YTK 19 nolu örnekler dışındaki organik maddece zengin düzeylerin hidrokarbon türetmeye uygun olduğu söylenebilir (Çizelge 3).

İncelenen örneklerde hesaplanan potansiyel verim (PY, S_1+S_2) değerleri, kayanın hidrokarbon türüm potansiyelini veya başka bir deyişle, toplam organik maddenin hidrokarbonlara dönüşebilme potansiyelini verir. Yatağan Formasyonu kömürlerinin PY değerleri 0.86 ile 80.75 mg HC/g kaya arasında değişmekte olup, Tissot ve Welte (1984)' e göre 6 mg HC/g kaya' dan büyük olan değerler kaynak kayaya işaret etmektedir (Çizelge 3).

Çizelge 3. Yatağan lokalitesinden alınan örneklerin TOC/Rock Eval analiz sonuçları.

Formasyon/Örnek No	TOC (%)	S_1	S_2	Tmax (°C)	PY	PI	HI	OI	S_2/S_3	S_1 /TOC
YTK-3	2.24	0.73	3.73	436	4.46	0.16	167	62	2.66	0.33
YTK-6	1.77	0.21	1.00	440	1.21	0.17	56	121	0.47	0.12
YTK-11	2.33	0.48	3.14	425	3.62	0.13	135	102	1.32	0.21
YTK-12	6.46	0.56	5.26	433	5.82	0.10	81	74	1.10	0.09
YTK-14	4.42	0.46	2.86	429	3.32	0.14	65	72	0.90	0.10
YTK-15	7.27	1.99	20.81	430	22.80	0.09	286	30	9.59	0.27
YTK-17	41.00	3.74	48.21	431	51.95	0.07	118	67	1.76	0.09
YTK-19	41.60	2.76	34.17	427	36.93	0.07	82	82	1.00	0.07
YTK-21	39.10	5.76	52.90	427	58.66	0.10	135	73	1.86	0.15
YTK-23	21.00	6.06	53.20	425	59.26	0.10	253	81	3.13	0.29
YTK-25	48.30	7.63	69.77	420	77.40	0.10	144	52	2.80	0.16
YTK-27	47.20	7.70	73.05	418	80.75	0.10	155	41	3.75	0.16
YTK-28	40.70	8.26	65.08	418	73.34	0.11	160	58	2.76	0.20
YTK-30	25.40	3.85	46.79	432	50.64	0.08	184	60	3.08	0.15
YTK-31	35.10	4.35	52.22	434	56.57	0.08	149	48	3.12	0.12
YTK-33	23.10	2.95	38.75	432	41.70	0.07	168	63	2.68	0.13
YTK-34	42.00	5.61	44.17	426	49.78	0.11	105	67	1.56	0.13
YTOK 2	0.57	0.22	0.80	427	1.02	0.22	172	125	0.63	0.48
YTOK 4	1.08	0.26	2.35	422	2.61	0.10	218	68	3.22	0.24
YTOK 7	0.59	0.12	0.74	428	0.86	0.14	126	80	1.57	0.20
YTOK 8	1.06	0.20	1.88	424	2.08	0.10	177	79	2.24	0.19

TOC: Toplam Organik Karbon (%), S_1 : Kaya içerisinde mevcut olan serbest hidrokarbonlar (mg HC/g kaya), S_2 : Kerojenin ısısal parçalanması sonucu oluşan hidrokarbonlar (mg HC/g kaya), Tmax: S_2 pikinin maksimum olduğu noktadaki sıcaklık değeri (°C), PY(S_1+S_2): Potansiyel verim (mg HC/g kaya), PI ($S_1/(S_1+S_2)$): Üretim indeksi, HI ($S_2 \times 100/TOC$): Hidrojen indeksi (mg HC/g TOC), OI ($S_3 \times 100/TOC$): Oksijen indeksi (mg CO₂/g TOC), S_2/S_3 : Hidrokarbon tip indeksi.

6.2. Organik Maddenin Türü

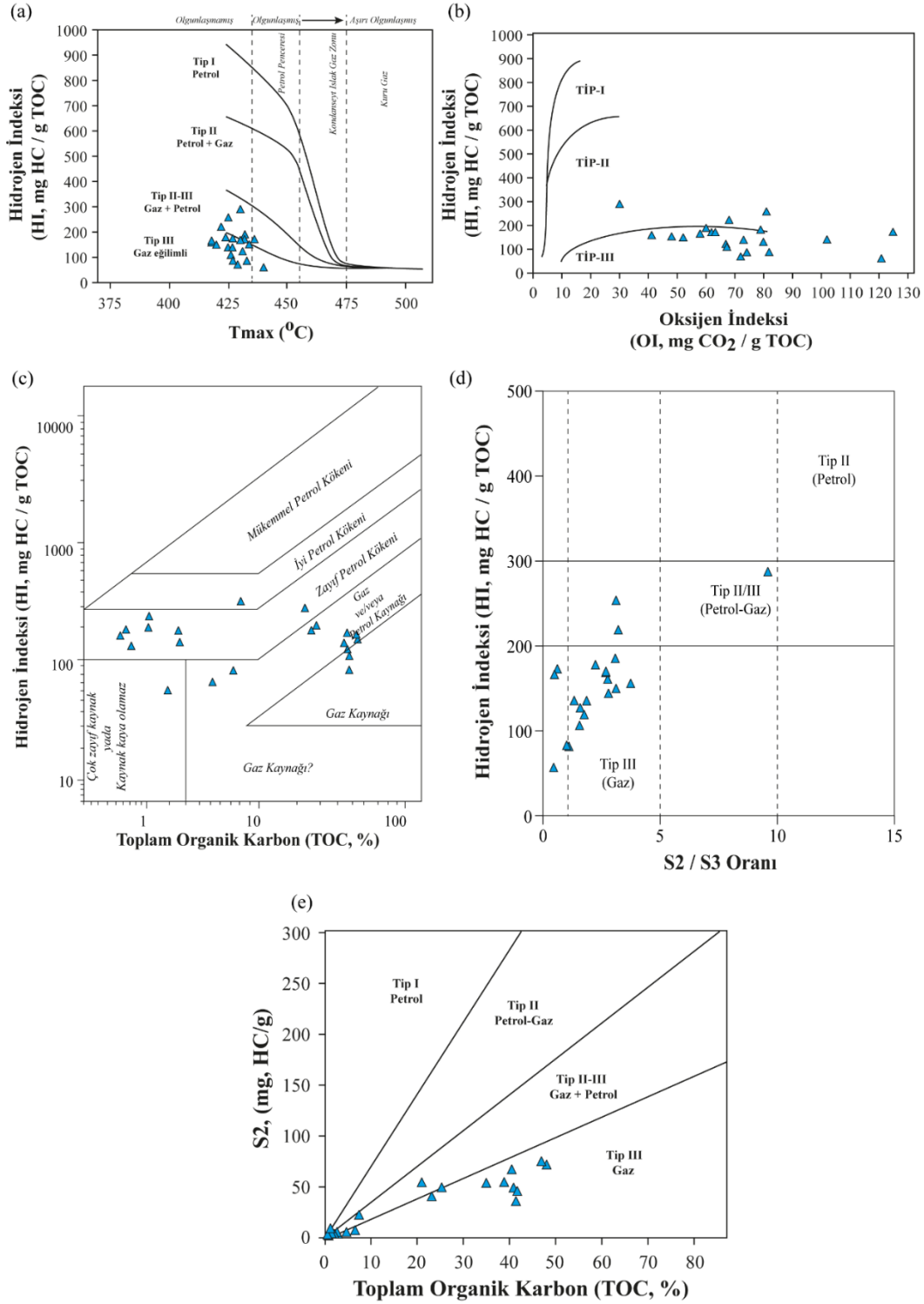
Bir havzada üretililecek hidrokarbonların petrol ve/veya gaz olması organik maddenin türü ve kimyasal bileşimiyle ilgilidir. Hidrokarbon türümü, kerojen tipi ve organik maddenin olgunluğu hakkındaki bilgiler, hidrojen indeksi (HI), oksijen indeksi (OI) ve hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) gibi parametrelerin yorumlanmasıyla elde edilebilir (Hunt 1996). HI değerleri kayanın içindeki kerojenin hidrojen zenginliğini temsil eder. Kerojendeki HI değerinin OI değerinden yüksek olması,

genellikle çökelme ortamında organik maddenin oksidasyondan korunduğuna işaret eder ya da organik maddenin türüyle ilişkilidir (Özçelik, 2002). YTK 6, YTK 14, YTK 19 ve YTOK 2 nolu örneklerde görülen yüksek OI değerleri; kömürlerdeki yüksek kil içeriği veya mineral matris etkisine (Peters, 1986; Langford and Blanc-Valleron, 1990) ve çökelme ortamında oksidasyonun fazla olduğuna işaret etmektedir. Yatağan Formasyonu kömürlerinin HI değerleri 56 ile 286 mg HC/g TOC arasında değişmekteyken özellikle YTK 15, YTK 23 ve YTOK 4 nolu örnekler için sırasıyla; 286 mg HC/g TOC, 253 mg HC/g TOC ve 218 mg HC/g TOC olup, 200 mg HC/g TOC değerinden büyüktür ve Tip II + Tip III kerojene işaret eder (Çizelge 3). Söz konusu örneklerin üretebilecekleri hidrokarbon türü, gaz + sınırlı miktarda petroldür ve örneklerdeki HI yüksekliğinin olasılıkla liptinit grubu maserallerinin bağıl fazlalığı ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. YTK 15, YTK 23 ve YTOK 4 dışında kalan örneklerde ise, HI değerleri 56 mg HC/g TOC ile 184 mg HC/g TOC arasında olup, kerojen tipi olarak Tip III kerojene (bozunmuş ve okside olmuş karasal organik madde), üretebileceği hidrokarbon tipi olarak da gaza işaret etmektedir (Peters ve Cassa, 1994). Kömürlerin hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) değerleri ise 0.47 ile 9.59 arasında değişmektedir. Peters (1986)' a göre YTK 15 nolu örnek petrol, YTK 23, YTK 27, YTK 30, YTK 31 ve YTOK 4 nolu örnekler gaz + petrol, diğer kömür örnekleri de HI değerleriyle uyumlu olup gaz potansiyeline işaret etmektedir.

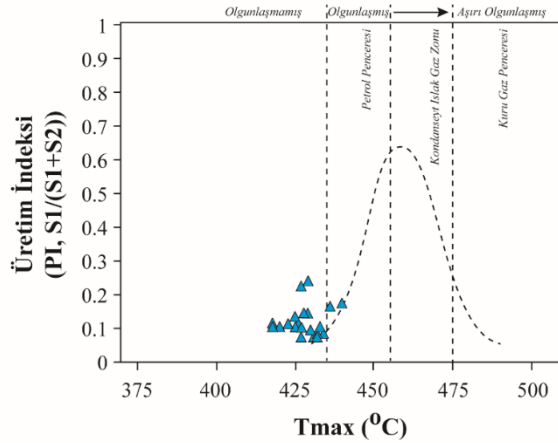
HI-Tmax (Mukhopadhyay vd., 1995), HI-OI (Peters 1986), HI-TOC (Jackson vd., 1985), HI- S_2/S_3 (Peters ve Cassa, 1994) ve S_2 -TOC (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) diyagramları kullanıldığında, birçok örneğin piroliz verileriyle uyumlu olarak baskın şekilde gaz türüm potansiyeline sahip olan, Tip III kerojenden oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 8).

6.3. Organik Maddenin Isısal Olgunluğu

Organik maddenin ısısal olgunluğunun seviyesini belirlemek için farklı yöntemler kullanılabilir (vitrit yansıma, Tmax ve biyomarker olgunluk parametreleri, konodont, ostrocod vs. fosillerden elde edilen ölçümler gibi). Bu çalışmada, kömürlerin ısısal olgunluğunu belirlemek için Rock Eval piroliz analizinden elde ettiğimiz Tmax (°C), üretim indeksi (S_1/S_1+S_2) ve organik petrografik incelemelerden elde edilen vitrit yansıması (Ro, %) parametreleri kullanılmıştır. İncelenen örneklerin Tmax değerleri 418 ile 440 °C arasında değişmektedir (Çizelge 3). Espitalié vd., (1985)' nin kerojen tiplerine göre değişiklik gösteren Tmax sınır değerleri sınıflaması esas alındığında; Tip III kerojenin baskın olduğu Yatağan Formasyonuna ait kömürlerin organik madde olgunluğunun henüz olgunlaşmamış aşamada olduğu görülür. Üretim indeksi (PI, S_1/S_1+S_2); kayanın içinde hazır halde bulunan sıvı hidrokarbon oranını göstermekte olup, kayanın olgunlaşması ile birlikte artmaktadır. İncelenen örneklerin üretim indeksi değerleri 0.07 ile 0.22 arasında değişmekte olup, düşük olgunlaşmaya işaret eder (Çizelge 3). Üretim indeksi (PI) ve Tmax değerlerinin Peters ve Cassa (1994)' ya ait diyagramda birlikte değerlendirilmesi sonucunda çalışılan örneklerin olgunlaşmamış alanda yer aldığı görülmüştür (Şekil 9). Organik maddenin ısısal olgunluğunun belirlenmesinde kullanılan hüminit/vitrit yansıması değerleri (0.30-0.37 % Ro) diğer olgunluk parametreleriyle uyumlu olup, olgunlaşmamış evreye işaret etmektedir (Tissot ve Welte, 1978).



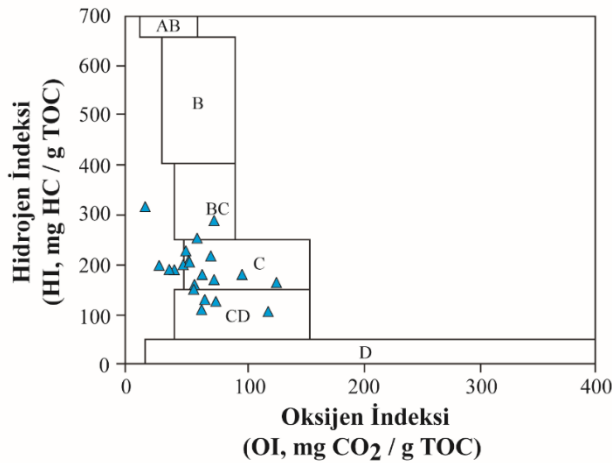
Şekil 8. Yatağan Formasyonuna ait kömürlerin a) HI-Tmax (Mukhopadhyay vd., 1995), b) HI-OI (Peters 1986), c) HI-TOC (Jackson vd., 1985), d) HI-S₂/S₃ (Peters ve Cassa, 1994) ve e) S₂/TOC (Langford ve Blanc-Valleron, 1990) diyagramları.



Şekil 9. Yatağan Formasyonuna ait kömürlerin ısısal olgunlaşmasının PI – Tmax diyagramı (Peters ve Cassa, 1994) ile belirlenmesi.

7. ORGANİK FASİYES ÖZELLİKLERİ

Organik fasiyes terimi sedimentlerin inorganik özellikleri dikkate alınmaksızın, belirli bir stratigrafik birimin haritalanabilir alt grupları olarak tanımlanmıştır (Jones ve Demaison, 1982; Altunsoy ve Özçelik, 1992). Jones (1987), organik jeokimyasal ve organik petrografik verileri kullanarak, A, AB, B, BC, C, CD ve D olmak üzere yedi farklı organik fasiyes tanımlamıştır. Rock-Eval piroliz analiz sonuçlarına göre incelenen örneklerin HI değerleri, 56 mg HC/g TOC ile 286 mg HC/g TOC arasında, OI değerleri ise, 30 mg CO₂/g TOC ile 121 mg CO₂/g TOC arasında değişmektedir (Çizelge 3). Organik petrografik incelemeler ve Rock-Eval piroliz analiz sonuçlarından elde edilen veriler ışığında baskın organik madde tipi Tip III kerojendir. Jones (1987) tarafından yapılan sınıflamaya göre; HI, OI, TOC ve organik petrografik veriler birlikte değerlendirildiğinde, Yatağan Formasyonuna ait kömürlü seviyelerin C ve CD organik fasiyesinde çökeliş olduğu belirlenmiştir (Şekil 10). Her iki fasiyes türü de gaz türümüne müsait, sediment birikim oranının yüksek veya orta derecede olduğu oksik ortamlara işaret etmektedir ve Tyson (1995, 1996) bu fasiyeslerdeki çökelimlerde amorf/algal organik madde ve bazı planktonların genellikle düşük miktarlarda gözlemlendiğini belirtmiştir. C organik fasiyesi; karasal ve zaman zaman okside olmuş hümik organik maddeye (Jones ve Demaison, 1982) işaret eden, genellikle gaz türüm potansiyeli olan bir fasiyestir ve bataklıklar bu fasiyes için uygun ortamlardır. CD organik fasiyesi ise okside olmuş ve taşınarak yeniden çökeliş organik maddeye işaret etmektedir ve alüvyal çökeltiler bu fasiyes için uygun ortamlar olabilmektedir (Altunsoy ve Özçelik, 1992).



Şekil 10. HI ve OI verilerini kullanarak Yatağan Formasyonuna ait kömürlerin organik fasiyeslerinin belirlenmesi (Jones, 1987).

8. KÖMÜRLERİN MOLEKÜLER BİLEŞİMİNİN ÇÖKELME ORTAMI, ORGANİK MADDE TÜRÜ ve OLGUNLUK AÇISINDAN DEĞERLENDİRİLMESİ

Toplam üç adet kömür örneğinin ince tabaka kromatografisi (TLC/FID), gaz kromatografisi (GC) ve doymuş biyomarker gaz kromatografisi-kütle spektrometri (GC-MS) analizleri yapılmıştır. Elde edilen veriler organik maddenin kökeni, olgunlaşma ve çökeltme ortamı açısından değerlendirilmiştir. Kömürlerin özüt miktarları YTK 17, YTK 25 ve YTK 28 nolu örneklerde sırasıyla 8016 ppm, 19317 ppm ve 19965 ppm'dir (Çizelge 4). Kömürlere uygulanan ince tabaka kromatografisi (TLC/FID) analizi sonucu elde edilen hidrokarbon gruplarının % miktarlarına göre egemen bileşenini, polar + asfaltlar (% 73.21 - % 98.7) egemen

bileşeni oluşturur. Doymuş hidrokarbonların % 1.09 ile % 21.87 aralığında, aromatik hidrokarbonların ise % 0.21 ile % 7.71 aralığında olduğu belirlenmiştir.

Hidrokarbon kaynak kayalarındaki n-alkanların dağılımı organik maddenin kaynağının belirlenmesi için kullanılabilir (Tissot vd., 1977; Peters ve Moldowan, 1993). Örneklerde n-alkan dağılımları nC₁₅ ve nC₃₅ aralığında olup, nC₁₅ – nC₂₁ aralığındaki kısa zincirli hidrokarbonlar ve nC₂₅ – nC₃₁ aralığındaki uzun zincirli hidrokarbonlar baskın pikler olarak bulunur (Şekil 11a). Çalışılan örneklerde nC₂₇, nC₂₉ ve nC₃₁ gibi tek karbonlu n-alkanların baskın oluşu yüksek karasal bitkilerin bolluğu ile açıklanabilir (Hunt, 1996). Ayrıca örneklerdeki nC₁₇/nC₃₁ oranından da (0.02-0.11) anlaşılacağı gibi, C₃₁ n-alkanların baskın olması organik maddenin karasal bitkilerden kaynaklandığına işaret etmektedir (Hunt, 1996; Kroon ve Castle, 2011). Karasal kökenli organik materyal miktarını belirlemenin bir diğer yolu, $\Sigma(nC_{21}-nC_{31})/\Sigma(nC_{15}-nC_{20})$ oranı ile hesaplanan mumsuluk derecesidir (degree of waxiness) (Bakr, 2009). Çalışılan örneklerdeki $\Sigma(nC_{21}-nC_{31})/\Sigma(nC_{15}-nC_{20})$ oranları YTK 17, YTK 25 ve YTK 28’ de sırasıyla, 11.08, 24.14 ve 25.3 (Çizelge 4) olup, yüksek moleküler ağırlıklı n-alkanların miktarına bağlı olarak karasal bitki girdisine işaret etmektedir (Hedberg, 1968; Connan ve Cassou, 1980). Tek sayılı n-alkanların çift sayılı n-alkanlara oranı olan karbon tercih indeksi, Tissot ve Welte (1984), Bray ve Evans (1965)’ a göre sırasıyla CPI¹ ve CPI² olarak hesaplanmış olup, çalışılan örneklerin CPI¹ ve CPI² değerleri 1’ den büyüktür (Çizelge 4). CPI değerleri kaynak kayanın olgunluk gelişimi ve organik madde tipinin belirlenmesinde kullanılır ve karasal bitkilerde 20’ ye kadar ulaşabilir (Bray ve Evans, 1965; Hunt, 1996). Özütlere karasal/sucul (terrestrial/aquatic ratio, TAR) hidrokarbonların oranındaki değişimler, özellikle genç sedimenterde organik maddenin kaynağı hakkında bilgi verir (Meyers, 1997). Yatağan Formasyonuna ait kömürlerin TAR değerleri (10.67 ile 72.5 arasında) CPI¹ ve CPI² ile birlikte değerlendirildiğinde, nC₂₅, nC₂₇ ve nC₂₉ tek karbonlu n-alkanlarca zengin, karasal bitkilerden oluşan organik madde ve olgun olmayan sedimanlara işaret etmektedir (Bourbonniere ve Meyers, 1996; Peters vd., 2005).

Çizelge 4. İncelenen kömürlere ait hidrokarbon grupları ile tanımlanabilen n-alkanlar, isoprenoidler, m/z 191 terpan ve m/z 217 steran biyomarker parametreleri.

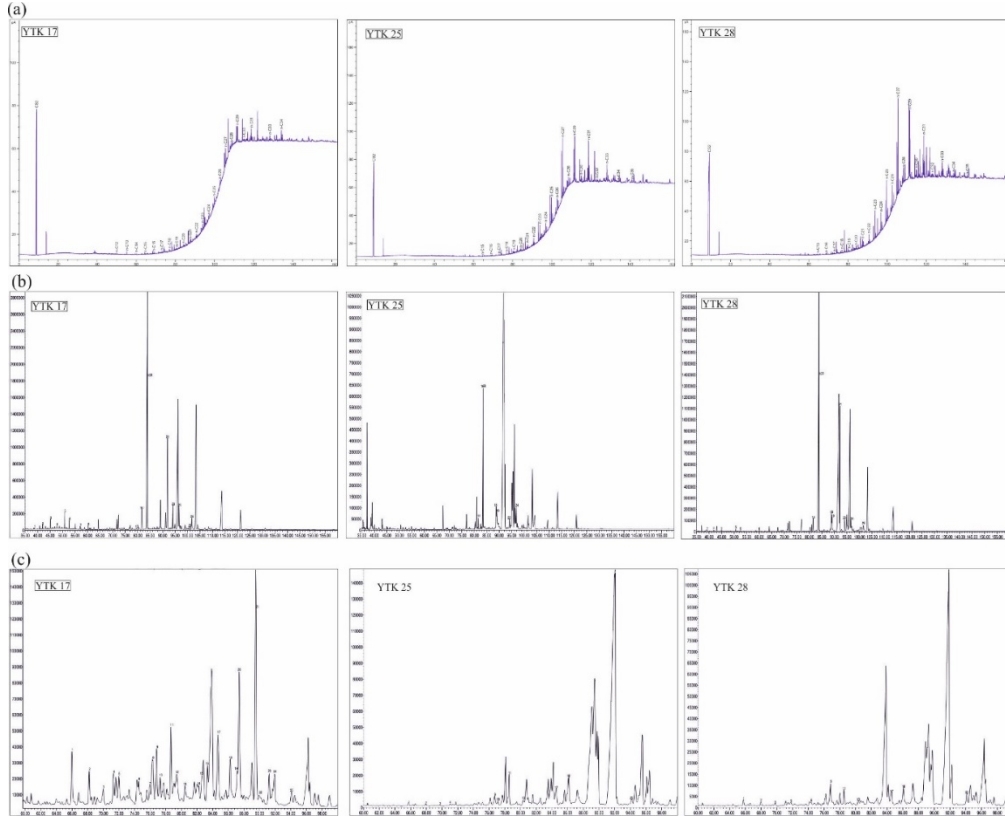
	Jeokimyasal veri	Örnek No		
		YTK 17	YTK 25	YTK 28
Hidrokarbon grupları	Doymuş hidrokarbon (%)	21.87	10.83	1.09
	Aromatik hidrokarbon (%)	4.92	7.71	0.21
	Polar (%)	28.41	8.16	28.93
	Asfalten (%)	44.8	73.3	69.77
n-Alkanlar ve isoprenoidler	CPI ¹	4.23	4.51	4.10
	CPI ²	3.25	3.68	3.32
	TAR	10.67	51.50	72.50
	nC ₁₇ /nC ₃₁	0.11	0.02	0.02
	$\Sigma(nC_{21}-nC_{31})/\Sigma(nC_{15}-nC_{20})$ (Mumsuluk derecesi)	11.08	24.14	25.30
m/z 191 Terpanlar	C ₃₀ M/C ₃₀ H	0.92	2.2	0.83
	Ts/Ts + Tm	0.08	-	-
	% Ts (Ts x 100/Ts+Tm)	8.33	-	-
	C ₂₃ Tricyclic terpan/C ₃₀ Hopan	0.7	-	0.17
	C ₂₃ /C ₂₃ + C ₃₀ Hopan	0.43	-	0.14
	C ₂₉ Ts/C ₂₉ Ts + C ₂₉ Norhopan	-	0.43	0.41
m/z 217 Steranlar	% C ₂₇	19.32	43.74	32.84
	% C ₂₈	17.88	20.97	30.43
	% C ₂₉	62.8	35.29	36.73
	C ₂₉ ββ/(ββ+αα) C ₂₉ Steran	0.39	-	-
	C ₂₈ ββ/(ββ+αα) C ₂₈ Steran	0.36	-	-
	C ₂₇ Dia/C ₂₇ Dia + C ₂₉ Steran (Diasteran İndeksi)	0.24	-	-
	ααα 20S/20S + 20R C ₂₉ Steran	0.14	-	-
	20S x 100/20(S + R) C ₂₇ Dia (%SDia)	62.5	50	60

$CPI^1 = \frac{1}{2} \times [(C_{25}+C_{27}+C_{29}/C_{24}+C_{26}+C_{28}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29}/C_{26}+C_{28}+C_{30})]$ (Tissot ve Welte, 1984).

$CPI^2 = \frac{1}{2} \times [(C_{23}+C_{25}+C_{27}) + (C_{25}+C_{27}+C_{29})/(C_{24}+C_{26}+C_{28})]$ (Bray ve Evans, 1965).

$TAR = (C_{27}+C_{29}+C_{31})/(C_{15}+C_{17}+C_{19})$ (Meyers, 1997).

GC-MS analizinden elde edilen terpan (m/z 191) ve steran (m/z 217) biyomarker dağılımlarına bakarak, Yatağan kömürlerinin organik olgunluğu ve çökme ortamı hakkında bilgi sahibi olabiliriz (Şekil 11b,c). Terpan ve steran biyomarker parametrelerinin hesaplanmasında Çizelge 5 ve 6’ daki iyon tanımlamalarından faydalanılmıştır. C₃₀17β(H),21α(H)-Moretan/C₃₀17α(H),21β(H)-Hopan oranı olgunluğun artmasıyla birlikte azalmakta olup, olgun aşamadaki organik maddeler için 0.15’ ten azdır (Grantham, 1986). Moretan/Hopan oranı her üç örnek için de olgunlaşmamış aşamaya işaret etmektedir (Çizelge 4).



Şekil 11. İncelenen kömür örneklerinin a) GC kromatogramları, b) m/z 191 terpan kütle kromatogramları ve c) m/z 217 steran kütle kromatogramları.

Çizelge 5. m/z 191 kütle kromatogramında terpanların pik tanımlamaları.

Bileşen No	Bileşen Adı
1	C ₁₉ Trisiklik Terpan
2	C ₂₀ Trisiklik Terpan
3	C ₂₁ Trisiklik Terpan
4	C ₂₂ Trisiklik Terpan
5	C ₂₃ Trisiklik Terpan
6	C ₂₄ Trisiklik Terpan
7	C ₂₅ (22S+22R) Trisiklik Terpan
8	C ₂₄ Trisiklik Hopan (SECO)
9	C ₂₆ 22(S) Trisiklik Terpan
10	C ₂₆ 22(R) Trisiklik Terpan
11R	C ₂₈ Trisiklik Terpan (R)
11S	C ₂₈ Trisiklik Terpan (S)
12R	C ₂₉ Trisiklik Terpan (R)
12S	C ₂₉ Trisiklik Terpan (S)
13	C ₂₇ 18 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan (Ts)
14	C ₂₇ 17 α (H)-22,29,30-Trisnorhopan (Tm)
15	17 α (H)-29,30-Bisnorhopan
16	C ₃₀ Trisiklik Terpan
17	17 α (H)-28,30-Bisnorhopan
18	C ₂₉ 17 α (H),21 β (H)-30-Norhopan
19	C ₂₉ Ts18 α (H)-30-Norhopan
20	C ₃₀ 17 α (H)-Diahopan
21	C ₂₉ 17 β (H),21 α (H)-30Normoretan
22	Olenan
23	C ₃₀ 17 α (H), 21 β (H)-Hopan
24	C ₃₀ 17 β (H), 21 α (H)-Moretan
25	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopan (22S)
26	C ₃₁ 17 α (H), 21 β (H)-30-Homohopan (22R)
27	Gamaseran
28	Homomoretan
29	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopan (22S)
30	C ₃₂ 17 α (H), 21 β (H)-30,31-Bishomohopan (22R)
31	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32-Trishomohopan (22S)
32	C ₃₃ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32- Trishomohopan (22R)
33	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 Tetrakishomohopan (22S)
34	C ₃₄ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33 Tetrakishomohopan (22R)
35	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 Pentakishomohopan (22S)
36	C ₃₅ 17 α (H), 21 β (H)-30,31,32,33,34 Pentakishomohopan (22R)

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

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

Ts/Ts+Tm oranı organik madde kaynağına ve olgunluğa bağlı bir parametredir (Moldowan vd., 1986). Ts termodinamik olarak Tm' den daha duraylıdır ve bu nedenle Ts/Ts+Tm oranı olgunluğun artmasıyla birlikte artar (Peters ve Moldowan, 1993). Isısal olarak olgun organik maddelerde bu oran % 55 - % 70' lere kadar çıkabilir (Affouri vd., 2013). İncelenen örneklerden sadece YTK 17 nolu örnekte % Ts (% 8.33) ve Ts/Ts+Tm (0.08) oranları belirlenebilmiş olup, düşük değerler ısısal olarak olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmektedir (Çizelge 4).

İncelenen örneklerde C₂₁, C₂₃ ile C₂₈ tricyclic terpan konsantrasyonlarının çok düşük olması veya gözlenmemesi karasal organik madde girdisine işaret eder (Peters vd., 2005). C₂₃ Tricyclic/C₃₀ Hopan oranı olgunluk parametresi olarak kullanılır ve bu oran ne kadar büyük ise denizel etki o kadar fazladır (Peters vd., 1990; Hunt, 1996; Palacas vd., 1984). YTK 17 ve YTK 28 nolu örneklerdeki düşük C₂₃/C₃₀ hopan (0.70 ve 0.17) ve C₂₃ Tricyclic terpan/C₂₃ Tricyclic terpan+C₃₀ Hopan (0.43 ve 0.14) oranları çökeltme ortamında denizel etkinin olmadığına ve kısıtlı fasiyese işaret etmektedir (Affouri vd., 2013). YTK 25 ve YTK 28 nolu örneklerdeki yüksek Norhopan/Hopan oranı (2.40 ve 1.67) zaman zaman gerçekleşen anoksik depolanma ortamına işaret eder (Baban ve Shadan, 2008). C₂₉Ts18α(H)-Norhopan (C₂₉Ts) bileşenin varlığı ve C₂₉Ts18α(H)-Norhopan/C₂₉Ts18α(H)-Norhopan + C₂₉17α(H),21β(H)-Norhopan (C₂₉Ts/C₂₉Ts + Norhopan) oranı (YTK 25 ve YTK 28' de sırasıyla 0.43 ve 0.41; Çizelge 4), organik maddenin karasal kökenli olduğunu gösterir (Philip ve Gilbert, 1986).

Yapılan araştırmalarda sedimanter organik maddedeki ökaryotik organizmaların başlıca kaynağının steranlar olduğu ifade edilmiştir (Tissot ve Welte, 1984; Hunt, 1996; Peters vd., 2005). Steran dağılımları, kaynak kayalardaki algal girdi değişimlerini yansıtır. C₂₇ steranlara göre C₂₉ miktarındaki bolluk genellikle yüksek bitkilerden türeyen organik maddeye işaret eder (Mackenzie vd., 1982; Czochanska vd., 1988). YTK 17 nolu örnekte C₂₉ steranların (% 62.8) bolluğu dikkati çekmektedir (Çizelge 4). C₂₉ steran yüzde bolluğunun yüksek olması karasal bitki kökenli organik maddeye işaret etmektedir. C₂₉ββ/(ββ+αα) ve C₂₈ ββ/(ββ+αα) izomerlerin oranı olgunluk parametresi olarak kullanılabilir. αα formlar dereceli olarak αα ve ββ karışımından oluşan formlara dönüşür. Isısal olgunlaşma arttıkça αββ/ (αββ+ααα) izomerlerin oranında artış gözlenir ve bu oran petrol penceresinde 0.72, olgun olmayan zonda ise 0.7' den küçüktür (Peters vd., 2005; Sarı vd., 2016). YTK 17 nolu örnekte ββ/(ββ+αα) izomerlerin oranı düşük olup (Çizelge 4), diğer olgunluk parametreleriyle de uyumlu olarak olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmektedir.

Diasteran indeks (C₂₇Dia/C₂₇Dia+C₂₉ Steran) ve C₂₉ααα 20S/20(S+R) izomer oranlarının artmasıyla (> 0.1) birlikte organik maddenin olgunluk seviyesi de artmaktadır (Andrew vd., 2001). Diasteran indeks ve C₂₉ααα20S/20(S+R) izomer oranları sırasıyla 0.24 ile 0.14' tür. C₂₇20S/20(S+R)Diasteran (%SDia) oranı ise YTK 17, YTK 25 ve YTK 28 nolu örnekler için sırasıyla, % 62.5, % 50 ve % 60' tır (Çizelge 4). İncelenen örneklerde oldukça yüksek diasteran bileşenleri ve ααα 20S/20(S+R) C₂₉ izomer oranları elde edilmiştir. Diasteran bileşenleri diyajenez esnasında kil minerallerinin katalizörlüğü ile steranların yeniden

düzenlenmesi sonucu meydana gelir ve dolayısıyla ısıl olgunluğu düşük olan örneklerdeki yüksek diasteran oranlarına kil mineral konsantrasyonunun fazla olması ve/veya biyolojik bozunmanın sebep olduğu düşünülmektedir (Peakman ve Maxwell, 1988; Peters vd., 2005).

9. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yatağan Formasyonuna ait kömürlerde gerçekleştirilen toplam organik karbon (TOC) ve Rock-Eval piroliz analizi sonuçlarına göre, incelenen örnekler % 0.57 ile % 48.30 arasında TOC değerine ve orta dereceden mükemmel dereceye kadar değişen aralıkta kaynak kaya potansiyeline sahiptir. Hidrojen indeksi (HI) ve hidrokarbon tip indeksi (S_2/S_3) parametrelerinin değerlendirilmesiyle incelenen örneklerin Tip II + Tip III kerojene sahip olduğu belirlenmiştir. Üretebilecekleri hidrokarbon türü, gaz + sınırlı miktarda petroldür. Ancak, Tmax, PI ve hüminit/vitrinit yansıması (R_o , %) parametrelerine göre organik maddenin ısıl olgunluğu henüz olgunlaşmamış aşamada olup, gaz ve/veya petrol türümü söz konusu değildir. HI, OI, TOC ve organik petrografik veriler birlikte değerlendirildiğinde, Yatağan Formasyonuna ait kömürlü seviyelerin organik fasiyesi oksik ortamlarda çökelen C ve CD organik fasiyesidir.

İncelenen tüm örneklerde hüminit maseral grubu, liptinit ve inertinit maseral grubuna göre daha yüksek orandadır. Organik petrografik incelemeler sonucunda çalışılan örneklerdeki hüminitlerin baskın olarak kök, gövde, kabuk ve yapraklardan oluşan odunsu dokulardan meydana gelen ulminitlerden oluştuğu saptanmıştır. Vitrinit yansıması ve ısıl değer analizleri, örneklerin kömürleşme derecesinin alt bitümlü kömür (C seviyesi) veya mat kahverengi kömür evresinde olduğunu işaret etmektedir.

Yatağan Formasyonuna ait kömürlerin çökeltme ortamı, organik madde türü ve olgunlukları biyomarker parametreleriyle de değerlendirilmiş olup sonuçlar organik petrografik değerlendirmeler ve organik jeokimyasal verilerle uyumludur. nC_{27} , nC_{29} ve nC_{31} gibi tek karbonlu n-alkanların baskın oluşu ve mumsuluk derecesi yüksek moleküler ağırlıklı n-alkanların miktarına bağlı olarak karasal bitkilerin bolluğu ile açıklanmaktadır. Ayrıca TAR değerleri CPI^1 ve CPI^2 ile birlikte değerlendirildiğinde, nC_{25} , nC_{27} ve nC_{29} tek karbonlu n-alkanlarca zengin, karasal bitkilerden oluşan organik madde ve olgun olmayan sedimanlara işaret etmektedir. $C_{29}Ts18\alpha(H)$ -Norhopan ($C_{29}Ts$) bileşeninin varlığı ve $C_{29}Ts18\alpha(H)$ -Norhopan/ $C_{29}Ts18\alpha(H)$ -Norhopan + $C_{29}17\alpha(H)$, $21\beta(H)$ - Norhopan ($C_{29}Ts/C_{29}Ts$ + Norhopan) oranı da karasal kökenli organik maddeyi destekleyen steran biyomarker verileridir. Düşük C_{23}/C_{30} hopan ve C_{23} Tricyclic terpan/ C_{23} Tricyclic terpan+ C_{30} Hopan oranları çökeltme ortamında denizel etkinin olmadığına ve kıvrıntılı fasiyese işaret etmektedir. YTK 17 nolu örnekte C_{29} steran oranının yüksek olması karasal bitki kökenli organik maddeye işaret etmektedir. Yüksek Norhopan/Hopan oranı zaman zaman gerçekleşen ve kömürlü seviyelerin çökmesine olanak sağlayan anoksik depolanma ortamına işaret etmektedir.

Moretan/Hopan, % Ts ve $Ts/Ts+Tm$ oranları ve $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ izomerlerin oranı, Tmax, PI ve hüminit/vitrinit yansıması (R_o , %) parametreleriyle uyumlu olarak ısıl olarak olgunlaşmamış organik maddeye işaret etmektedir. İncelenen örneklerde oldukça yüksek diasteran bileşenleri ve $\alpha\alpha$ 20S/20(S+R) C_{29} izomer oranları kil mineral konsantrasyonunun fazlalığıyla açıklanır. XRD ve organik petrografi incelemelerinde yüksek oranda kil minerallerinin ve kıvrıntılı maserallerin saptanması ile kömürlerin oksidasyona maruz kaldığı, çökeltme ortamında taşınma ve tektonik hareketliliğin etkili olduğu söylenebilir.

10. KATKI BELİRTME

Bu çalışma 2015 yılında başlayan ve halen devam etmekte olan “TÜBİTAK 114Y668” numaralı proje tarafından desteklenmiştir. Yazar, projede araştırmacı olarak görev alan ve bu çalışmanın arazi incelemeleri kısmında yardımlarını esirgemeyen Tamer KORALAY (Pamukkale Üniversitesi)’ a ve kalorimetre analizinin gerçekleşmesini sağlayan Kıymet DENİZ’ e (Ankara Üniversitesi, YEBİM) teşekkür eder.

KAYNAKLAR

Affouri, H., Montacer, M., Disnar, J-R. (2013). Organic geochemistry of the Cenomanian-Turonian Bahloul Formation petroleum source rock, central and northern Tunisia, *Resource Geology*, 63 (3), 262-287.

Akgün, F., Sözbilir, H. (2001). A palynostratigraphic approach to the SW Anatolian molasse basin: Kale-Tavas molasse and Denizli molasse, *Geodynamica Acta*, 14 (1-3), 71-93.

Altunsoy, M., Özçelik, O. (1992). The characteristics of organic facies of the Bozbel Formation (Lutetian), Southern Hafik (Sivas) Turkey, *International work-shop, work in progress on the geology of Türkiye, Keele University, İngiltere*, p. 16.

Andrew, D. H., Bradley, D. R., David, Z. J., Moldowan, M., and Ulderico, B. (2001). Upper Oligocene lacustrine source rocks and petroleum systems of the northern Qaidan Basin, northwest China, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 85, 601-619.

- Atalay, M., Karayiğit, A.İ. (2010). Kale-Kurbalık (Denizli-Türkiye) kömürlerinin jeolojik konumu, mineralojisi ve petrografisi, 63. *Türkiye Jeoloji Kurultayı, Jeoloji Mühendisleri Odası, Ankara*, 266-267.
- Baban, D.H., Shadan, M.A. (2008). Biomarker indicators of source and depositional environment for the organic matters within Barsarin Formation (Upper Jurassic) in Kirkuk and Taq Taq oil fields, Northern Iraq, *Journal of Kirkuk University-Scientific Studies*, 3 (1), 51-72.
- Bakr, M.M.Y. (2009). Molecular organic geochemistry of crude oil from Shushan and Abu Gharadig Basins, Western Desert, Egypt, *Journal of King Abdulaziz University: Earth Science*, 20 (2), 97-125.
- Bordenave, M. L., (1993). Applied petroleum geochemistry. *Éditions Technip*, Paris.
- Bourbonniere, R.A., Meyers, P.A. (1996). Sedimentary geolipid records of historical changes in the watersheds and productivities of Lakes Ontario and Erie, *Limnology and Oceanography*, 41 (2), 352-359.
- Bray, E.E., and Evans, E.D. (1965). Hydrocarbons in nonreservoir-rock source beds: Part 1, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 49, 248-257.
- Connan, J. and Cassou, A.M. (1980). Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1-23.
- Czochanska, Z., Gilbert, T.D., Philp, R.P., Sheppard, C.M., Weston, R.J., Wood, T.A. and Woolhouse, A.D. (1988). Geochemical application of sterane and triterpane biomarkers to a description of oil from the Taranaki Basin in New Zealand, *Organic Geochemistry*, 12, 123-135.
- Deniz, V., Kibici, Y., Yamık, A., Çilek, E.C. (1996). Çivril (Denizli) linyitlerinden flotasyon ile kükürdün uzaklaştırılması, *Türkiye 10. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, 93-102.
- Ercan, T., Güney, E., ve Baş, H. (1983). Denizli volkanitlerinin petrolojisi ve plaka tektoniği açısından bölgesel yorumu, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 26 (2), 153-159.
- Espitalié, J., Deroo, G., and Marquis, F. (1985). Rock-Eval pyrolysis and its applications. *Institut Francais du Petrole*, 40, 563-579.
- Flores, D. (2002). Organic facies and depositional palaeoenvironment of lignites from Rio Maior Basin (Portugal), *International Journal of Coal Geology*, 48, 181-195.
- Gedik, F. ve Tunç, M. (2004). Denizli yöresindeki denizel Oligosen çökellerinin bentik foraminiferleri ve onların biyostratigrafisi, 57. *Türkiye Jeoloji Kurultayı, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara*, 217-218.
- Göktaş, F., Çakmakoglu, A., Tari, E., Sütçü, Y. F. ve Sarıkaya, H. (1989). Çivril-Çardak arasının jeolojisi, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Rapor No. 8701*, Ankara.
- Grantham, P.J. (1986). Sterane isomerization and moretane/hopanes ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks, *Organic Geochemistry*, 9, 293-304.
- Gür, F. (2006). Batı Anadolu termik santralleri çevresinde radyoaktif ve ağır metal kirliliğinin biyomonitörlerle saptanması, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bornova-İzmir.
- Hakyemez, Y. (1989). Geology and stratigraphy of the Cenozoic sedimentary rocks in the Kale-Kurbalık area, Denizli, southwestern Turkey, *MTA Bulletin*, 109, 1-14.
- Hedberg, H.D. (1968). Significance of high-wax oil with respect to genesis of petroleum, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 52, 736-750.
- Helvacı, C., Alçiçek, M.C., Gündoğan, İ. and Gemici, Ü. (2013). Tectonosedimentary development and palaeoenvironmental changes in the Acigöl shallow-perennial playa-lake basin, SW Anatolia, Turkey, *Turkish Journal of Earth Science*, 22, 173-190.
- Helvacı, C., Yağmurlu, F. (1995). Geological setting and economic potential of the lignite and evaporite-bearing Neogene basins of western Anatolia, Turkey, *International Journal of Earth Science*, 44, 91-105.

- Hoş-Çebi, F. (2016). Ekizköy (Muğla-Milas) Erken-Orta Miyosen kömürlerinin organik jeokimyası ve paleoklim şartları, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 40(2), 209-226.
- Hoş-Çebi, F., Korkmaz, S. (2013). Organic geochemistry and depositional environments of Eocene coals in northern Anatolia, Turkey, *Fuel*, 113, 481-496.
- Hunt, J.M. (1996). Petroleum geochemistry and geology (Second Edition). *W. H. Freeman and Company*. New York.
- İnci, U. (2002). Depositional evolution of Miocene coal successions in the Soma coalfield, Western Turkey, *International Journal of Coal Geology*, 51, 1– 29.
- İslamoğlu, Y., Atay, G., Gedik, F., Aydın, A., Hakyemez, A., Babayiğit, S., Sarıkaya, H. (2005). Batı Toroslardaki Denizel Oligo-Miyosen Çökellerinin Biyostratigrafisi (Denizli), *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Jeoloji Etütleri Dairesi, Rapor no. 10763*, Ankara.
- Jackson, K. S., Hawkins, P. J., and Bennet, A. J. R. (1985). Regional facies and geochemical evaluation of southern Denison Trough, *APEA Journal*, 20, 143-158.
- Jones, R.W. (1987). Organic Facies. *Academic Press*, London.
- Jones, R.W., Demaison, G.J. (1982). Organic Facies – Stratigraphic concept and exploration tool. Asean Council on Petroleum, Saldivar-Sali, A. (ed.), Manila, Philippines, *Proceedings of the Second ASCOPE Conference and Exhibition*, 7-11.
- Kara-Gülbay, R. (2015). 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.
- Karayigit, A.I., Gayer, R.A., Querol, X., Onacak, T. (2000). Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants, *International Journal of Coal Geology*, 44(2), 169-184.
- Karayiğit, A.İ., Whateley, M.K.G. (1997). Properties of a lacustrine subbituminous (k1) seam, with special reference to the contact metamorphism, Soma-Turkey, *International Journal of Coal Geology*, 34, 131-155.
- Kıral, N., Kadir, S., Çağlı, S., Karakaya, Y., Özsoy, S. (2002). Kocapınar ve Kuyucak (Serinhisar ve Acıpayam İlçeleri/Denizli) Sepiyolit/Sepiyolitik Kil Yatakları Maden Jeoloji Raporu, *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Proje No. 98-18*, Ankara.
- Kolattukudy, P.E. (1980). Biopolyester membranes of plants: cutin and suberin, *Science*, 208, 990-1000.
- Koralay, T. (2000). Niyazlar Köyü (Yeşilova-Burdur) ile Tefenni Yaylası (Tefenni-Burdur) Ofiyolitlerinin Jeolojik, Petrografik ve Petrokimyasal İncelemesi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.
- Korkmaz, S., 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.
- Kroon, J., Castle, J.W. (2011). 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.
- Langford, F.F. and Blanc-Valleron, M.-M. (1990). Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons versus total organic carbon, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 74, 799-804.
- Mackenzie, A.S., Lamb, N.A. and Maxwell, J.R. (1982). Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediments, *Nature*, 295, 223-226.
- Meyers, P.A. (1997). Organic geochemical proxies of paleoceanographic, paleolimnologic, and paleoclimatic processes, *Organic Geochemistry*, 27 (5-6), 213-250.
- Moldowan, J.M., Sundararaman, P., Schoell, M. (1986). Sensitivity of biomarker properties to depositional environment and/or source input in the Lower Toarcian of S.W. Germany, *Organic Geochemistry*, 10, 915-926.

- Mukhopadhyay, P.K., Wade, J.A., Kruge, M.A. (1995). Organic facies and maturation of Jurassic/Cretaceous rocks, and possible oil-source rock correlation based on pyrolysis of asphaltenes, Scotian Basin, Canada, *Organic Geochemistry*, 22, 85-104.
- Nakoman, E., İnaner, H. (1990). Lignite deposits of southwestern Turkey, *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü*, İzmir.
- Okay, A. İ. (1986). Denizli-Tavas Arasındaki Bölgenin Jeolojisi, *İTÜ Yerbilimleri ve Yer altı Kaynakları Uygulama-Araştırma Merkezi, Rapor No. 2128*, İstanbul.
- Okay, A. İ. (1989). Denizli' nin güneyinde Menderes Masifi ve Likya Naplarının jeolojisi, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 109, 45-58.
- Özçelik, O. (2002). Beypazarı (Ankara) kuzeyinde Miyosen yaşlı bitümlü birimlerin organik jeokimyasal özellikleri, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 45 (1), 1-18.
- Palacas, J.G., Anders, D.E., King, J.D. (1984). South Florida Basin: A prime example of carbonate source rocks of petroleum, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin Special Volumes: Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*, 71-96.
- Peakman, T.M., Maxwell, J.R. (1988). Early diagenetic pathways of steroid alkenes, *Organic Geochemistry*, 13, 583-592.
- Pekuz, Ü. (1998). Honaz (Denizli) Çevresinde Evaporit İçeren Neojen Tortullarının Stratigrafisi ve Depolanma Özellikleri, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Peters, K. E. (1986). Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 70 (3), 318-329.
- Peters, E. K., and Cassa, M. R. (1994). Applied source rock geochemistry, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin Memoir*, 60, 93-120.
- Peters, K.E., Walters, C.C., and Moldowan, J. M. (2005). The biomarker guide volume 1 (Second edition). *Cambridge University Press*, UK.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M. (1993). The biomarker guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediment. *Prentice Hall, Englewood Cliffs*, NJ.
- Peters, K.E., Moldowan, J.M. and Sundararaman, P. (1990). Effects of hydrous pyrolysis on biomarker thermal maturity parameters: Monterey phosphatic and siliceous members, *Organic Geochemistry*, 15, 249-265.
- Philip, R.P. and Gilbert, T.D. (1986). Biomarker distributions in oil predominantly derived from terrigenous source material. *Advances in Organic Geochemistry*, Leythaeuser, D. and Rulkotter, J. (eds.), *Pergamon Press*, 10, 73-84.
- Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B.J., Misz-Kennan, M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vido, M., Crosdale, P., Wagner, N., ICCP. (2017). Classification of liptinite – ICCP System 1994, *International Journal of Coal Geology*, 169, 40-61.
- Powell, T.G., Foscolos, A.E., Gunther, P.R., Snowdon, I.R. (1978). Diagenesis of organic matter and fine clay minerals: a comparative study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1181-1197.
- Sarı, A., Akkaya, P., Özakar, E. (2016). Kürnüç/Göynük-Bolu sahası Alt Eosen bitümlü kayaçlarının depolanma ortamı ve organik jeokimyasal karakteristikleri, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 152, 185-200.
- Sarıkaya, H. (1986). Denizli M22-c2-c3-c4-d3 paftalarının jeoloji haritaları, *Maden Tetkik ve Arama Yayınları*, Ankara.
- Say, N.P. (2006). Lignite-fired thermal power plants and SO₂ pollution in Turkey, *Energy Policy*, 2690-2701.
- Sözbilir, H. (1995). Stratigraphy and Provenance of the Paleocene – Eocene Alakaya Basin in the Denizli Province, Southwestern Turkey, *IESCA*, 1, 309-329.
- Stach, E., Mackowsky, M-Th., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmuller, R. (1982). Coal Petrology. *Gebrüder Borntraeger*, Berlin - Stuttgart.

- Stanley, R. G., McLean, H., Pawlewicz, M. J. (1990). Petroleum Source Potential and Thermal Maturity of the Tertiary Usibelli Group of Suntrana, Central Alaska. Geologic Studies in Alaska by the U. S. Geological Survey, Dover, J. H., Galloway, J. P. (eds.), *United States Government Printing Office*, Washington, 65-76.
- Sun, S. (1990). Denizli – Uşak arasındaki jeolojisi ve linyit olanakları, *Maden Tetkik ve Arama Yayınları, Rapor No. 9985*, Ankara.
- Sýkorová, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G.H., Flores, D. (2005). Classification of huminite - ICCP System 1994, *International Journal of Coal Geology*, 62, 85-106.
- Şengüler, İ. (2010). Lignite explorations in Turkey: New projects and new reserves, *Twenty-Seventh Annual International Pittsburgh Coal Conference*, İstanbul, Turkey.
- Şimşek, Ş. (1984). Denizli-Kızıldere-Tekkehamam-Tosunlar-Buldan-Yenice alanının jeolojisi ve jeotermal enerji olanakları, *Maden Tetkik ve Arama Yayınları, Rapor No. 7846*, Ankara.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P. (1998). Organic Petrology. *Bornträger*, Berlin, Stuttgart.
- Tırpan, K. (2011). Soma kömür havzasında kömürleşme ve hidrokarbon oluşumunun modellenmesi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Tissot, B.P., Welte, D.H. (1978). Petroleum formation and occurrence (1st edition). *Springer- Verlag*, Berlin.
- Tissot, B.P., Welte, D.H. (1984). Petroleum formation and occurrence (2nd edition). *Springer- Verlag*, Heidelberg.
- Tissot, B.P., Pelet, R., Rouach, J., Combaz, A. (1977). Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environnements géologiques, *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 55, 2177-2193.
- Tyson, R.V. (1995). Sedimentary Organic Matter. Organic facies and palynofacies. *Chapman and Hall*, London.
- Tyson, R.V. (1996). Sequence-stratigraphical interpretation of organic facies variations in marine siliciclastic systems: General principles and application to the onshore Kimmeridge Clay Formation, UK. *Geological Society Special Publications*, 103, 75-96.
- Yalçın Erik, N., Ay, F. (2013). Organic geochemical characterization and hydrocarbon potential of Tertiary coals of the Tokat province (Central Anatolia, Turkey), *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 35(11), 991-999.
- Yalçın Erik, N., Sancar, S. (2010). 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, 396-414.