

# KÖMÜRLEŞME SÜRECİ VE PALEOORTAM ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİNDE BİYOMARKER VERİLERİNİN KULLANIMI- KANGAL KÖMÜRLERİ (SİVAS, TÜRKİYE)

## THE COALIFICATION PROCESS AND USE OF BIOMARKER DATA IN THE DETERMINATION OF PALEOENVIRONMENTAL CHARACTERISTICS - KANGAL COALS (SIVAS, TURKEY)

**Nazan YALÇIN ERİK**

*Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Müh. Bölümü, 58140 SİVAS  
nyalcin@cumhuriyet.edu.tr*

Yayına Geliş (Received): 11.05.10, Yayına Kabul (Accepted): 11.11.10

**ÖZ :** Bu çalışma kapsamında, Sivas Havzası'nın güneyinde yer alan Hamal, Etyemez ve Kalburçayırı kömür sahalarını içeren, limnik depolanma ortamında gelişmiş Kangal kömür sahası kömürlerinde organik jeokimyasal bir değerlendirme gerçekleştirilmiştir. Kalburçayırı civarında kalınlıkları yaklaşık 10 m olan iki kömür damarı açık işletme yoluyla işletilmekte ve yakınındaki Kangal Termik santralinde kullanılmaktadır. Kangal Havzası'nda Jura-Kretase ve Eosen yaşlı kayaçlar havzanın temel kayaçlarını oluşturur. Üst Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı kayaçlar ise Kalburçayırı ve Bicir Formasyonu olarak iki alt kısma ayrılmıştır. Kalburçayırı Formasyonu silttaşı, kiltası, tuf ve marlarla ardalanmalı iki kömür damarı içerirken, Bicir Formasyonu; marl ve killi kireçtaşlarından oluşur. Pliyosen-Kuvaterner yaşlı volkanikler ve Kuvaterner yaşlı alüvyonlar yüzeyleyen en genç birimlerdir. Kangal Havzası kömürleri, edinilen organik jeokimyasal verilere göre limnik ortamda oluşmuştur. Biyomarker bileşimleri, kömürü oluşturan bitkilerin çoğunlukla angiosperm, az miktarda ise gymnospermlerden olduğunu işaret eder. Kangal kömürlerinde izlenen hopanların tip ve bollukları, bakteriyel faaliyeti ve ayrıca organik maddenin olgunlaşmamış-erken olgun seviyesini veya organik yığılmanın diyajenetik bozunmasını hüminit yansıma ölçümleri ile uyumlu olarak belirtir.

**Anahtar Sözcükler:** Sivas, Kangal Havzası, Kömür, Organik Jeokimya, Biyomarker

**ABSTRACT :** This study has done related to organic geochemical features of Kangal coal field coals, which were developed in a limnic depositional environment and contains the coal fields of Hamal, Etyemez and Kalburçayırı in the south of the Sivas Basin. Around Kalburçayırı, two coal seams with a thickness of approximately 10 m are currently being exploited in open-cast mining and used in the nearby lignite-fired Kangal power station. Jurassic-Cretaceous and Eocene aged rocks form the basement of the basin. The Upper Miocene-Lower Pliocene rocks have been subdivided into the Kalburçayırı and the Bicir formations. Kalburçayırı formation consists of two lignite seams, which are associated with siltstone, tuff, claystone, and marl. Bicir Formation is composed of marl and clayey limestone. Pliocene-Quaternary volcanic rocks and Quaternary alluviums are the youngest units outcropping in the environs of Kalburçayırı. The collected organic geochemical data indicate that the coals of the Kangal Basin are formed in a limnic basin. The compositions of biomarkers imply that the coal-forming plants were mostly angiosperms, but with minor contribution of gymnosperms. The type and abundance of hopane detected in the Kangal coals imply bacterial activity and also an immature to early-mature stage for the organic matter or a diagenetic alteration of the biomass, as confirmed by huminite-reflectance measurements.

**Key Words:** Sivas, Kangal Basin, Coal, Organic Geochemistry, Biomarker

## GİRİŞ

Türkiye’de günümüzde hızla artan enerji ihtiyacı için yerel olarak kullanılan başlıca kaynaklardan birisi, Tersiyer yaşlı düşük kaliteli kömürlerdir. Ülkemizde kömür içeren karasal Tersiyer çökelleri yaklaşık 110.000 km<sup>2</sup> alan kaplamakta olup, kömür damarlarının kalınlığı 0.05-87 m arasında değişir (Tuncalı ve Ocaoğlu, 1995). Ülkemizdeki kömürlerde özellikle petrografi çalışmaları ayrıntılı bir şekilde yapılmakla birlikte (Querol ve diğ., 1999; Toprak, 2009; Karayığit ve diğ., 1998) kömürlerin çökelim ortam özelliklerini ortaya koyan organik jeokimya çalışmaları son dönemlerde yaygınlaşmıştır (Yalçın, 1994 a,b; Yalçın ve diğ., 1994; Gürdal, 1998; Hoşgörmez ve diğ., 2002; İnan, 2007; Korkmaz ve Kara-Gülbay, 2007; Yalçın ve diğ., 2007; Yalçın Erik ve Sancar, 2010; Yalçın Erik ve Toprak, 2010).

Orta Anadolu’daki en önemli tortul havzalardan biri olan Sivas Havzası’nda Kangal kömürü gibi önemli Tersiyer yaşlı kömür oluşumları bulunmakta olup (Hafik, Divriği, Gemerek ve Şarkışla civarında), bu kömürler 3x150 MW gücündeki Kangal Termik santralini beslemektedir. Kalburçayırı sahasında günümüzde üretim devam etmekte, geçmişte galeriler ile üretim yapılan Hamal ve Etyemez sahalarında ise son 10 yıldır üretim faaliyeti bulunmamaktadır.

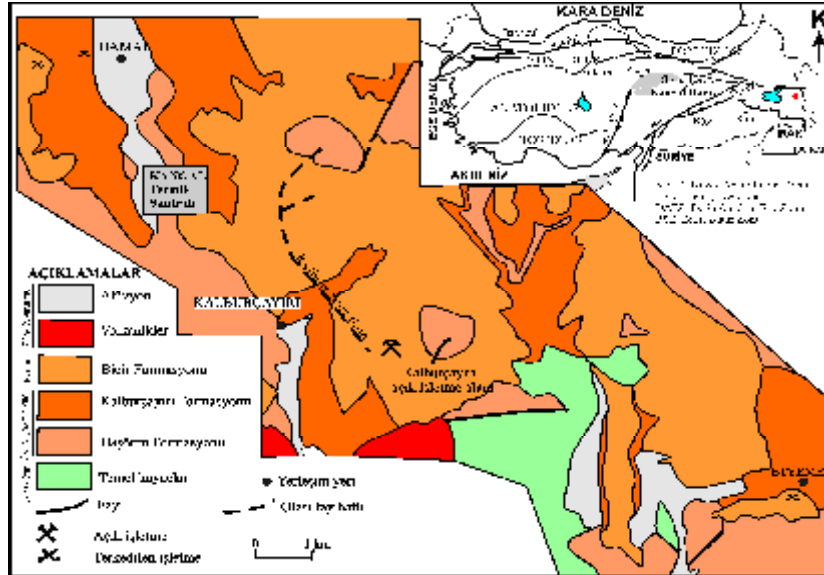
İnceleme alanında genellikle bölgesel jeolojik, kömür rezervi ve jeolojisine yönelik araştırmalar yapılmıştır (Konyalı, 1969; Amcaoğlu, 1973; Kurtman, 1973; Has ve Yılmaz, 1976, Utku, 1976; Narin, 1985; Şen ve Saraç, 2000; Tetiker, 2003, Palmer ve diğ., 2004). Kangal kömürlerinin çökelim ortamı ve endüstriyel özellikleri hakkında ise az sayıda çalışma bulunmaktadır (Tümer ve Konyalı, 1963; Narin ve Kavuşan, 1993; Tercan ve Karayığit, 2001, Karayığit ve diğ., 2000, 2001).

Kömürlerin paleoortam özellikleri ile kömürleşme sürecinde geçirdikleri değişimler genellikle petrografik ve kimyasal analiz yöntemleri ile belirlenmektedir (Stach ve diğ., 1982; Flores, 2002; Iordanidis ve Georgakopoulos, 2003; Siavalas ve diğ., 2009 vb.). Son yıllarda özellikle kömürlerde yaygın olarak kullanılmaya başlayan GC, GC-MS analizleri ile petrografik bilgiler ile uyumlu ve çökelim ortamını aydınlatabilecek veriler elde edilebilmektedir (Kalkreuth ve diğ., 1991; Kolcon ve Sachsenhofer, 1999; Bechtel ve diğ., 2003, 2005; Korkmaz ve Kara-Gülbay, 2007). Özellikle günümüzde Tersiyer yaşlı kömürlerin petrol ve gaz türüm potansiyellerine yönelik önemli araştırmalar da yapılmaktadır (Peters ve diğ., 2000; Petersen, 2002; Sun ve diğ., 2000; Wilkins ve George, 2002; Davis ve diğ., 2007).

Bu çalışma ile Kangal kömürlerinin organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve biyomarker verilerinden (terpan ve steran) yararlanılarak kömürleşme süreci ve paleoortam özelliklerinin aydınlatılması amaçlanmıştır.

## JEOLJİ VE STRATİGRAFİ

İnceleme alanı; Orta Anadolu’daki en önemli tortul havzalardan biri olan, KD-GB yönünde uzanan ve doğuya doğru daralarak kapanan Sivas Tersiyer Havzası güneyinde olup, Anadolu’ların doğu ucunda yer alır (Ketin, 1966). Sivas Havzası çarpışma ile ilgili tipik bir ön ülke havzası olup (Görür ve diğ., 1998), Üst Paleosen’de oluşmaya başlamış ve Orta Miyosen’de evrimini tamamlamıştır. Orta-Üst Miyosen’de ise neotektonik “ova” rejimi (Şengör,1979) altında intrakratonik havzalar gelişmiş (Görür ve diğ., 1998), bu rejim Geç Pliyosen’e kadar devam etmiştir. Bu dönemde oluşan havzalardan birisi de Kangal Havzası olup, Orta Miyosen-Geç Pliyosen yaşlı akarsu, göl ve/veya playa çökellerinden oluşmaktadır (Şekil 1 ve 2).



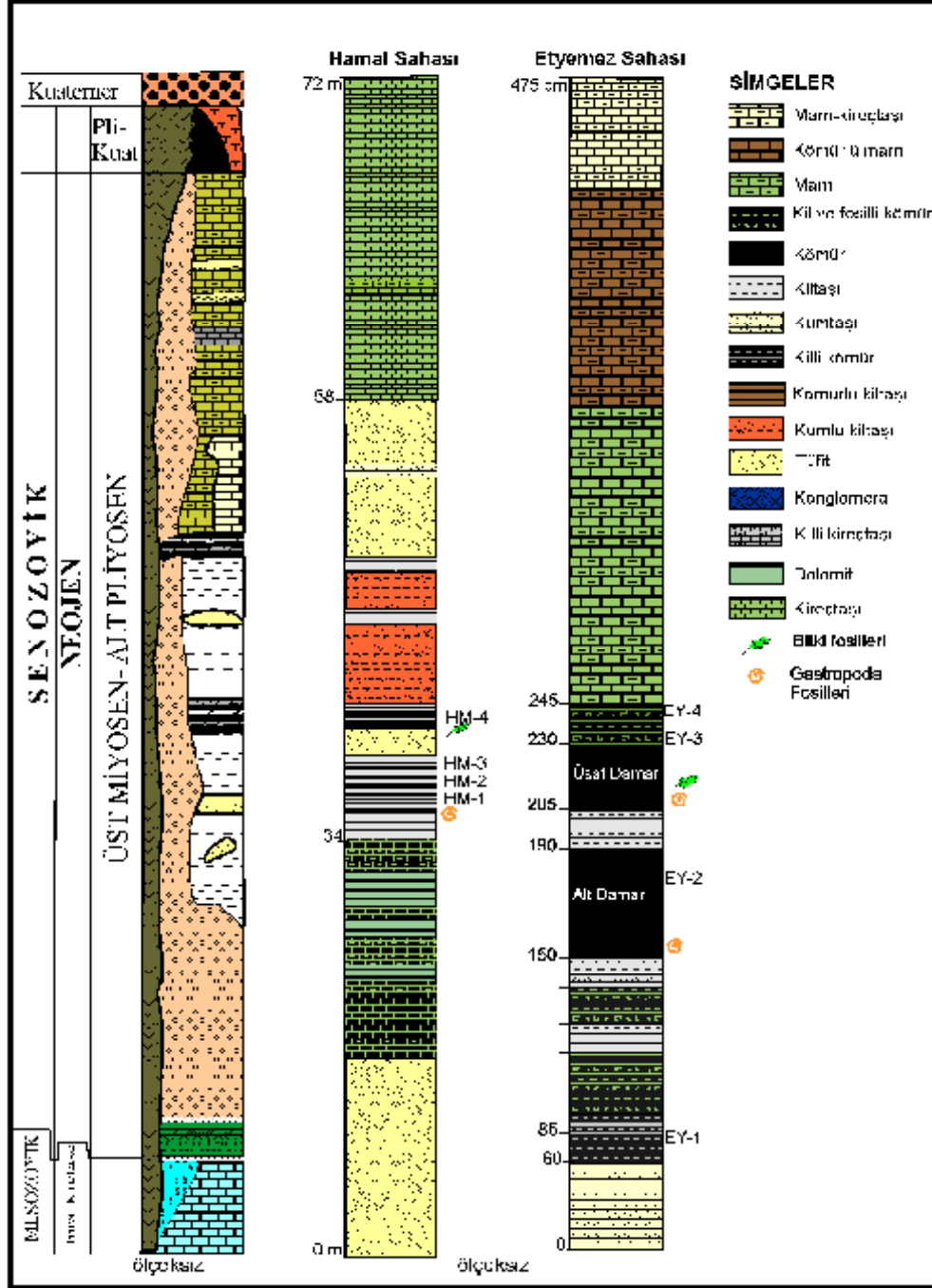
**Şekil 1:** İnceleme alanının basitleştirilmiş jeoloji haritası ve Kangal Havzasının yeri (Utku, 1976; Narin ve Kavuşan, 1993)  
**Figure 1:** Simplified geological map of study area and location of the Kangal Basin (modified from Utku, 1976; Narin ve Kavuşan, 1993)



sedimanter kayaçlar ile bol makro fosilli (ostrakod ve gastropodlar) ince killi-kömür düzeyi bulunmaktadır (Şekil 2). Bu alanda kalınlıkları 0.10-13.90 ve 0.10-15.90 m arasında olan iki kömür damarı ve Kalburçayırı fayının düşen doğu bloğu boyunca özellikle kömürlü serilerde kalınlaşma gözlenir.

Hamal sahasındaki istifte yaklaşık kalınlığı 34 m olan killi-tüflü seri orta ve üst düzeylerde ise yeşilimsi-

gri renkli marn, kilitaşları ve bol mollusk kavkısı izlenmekte olup (Şekil 3) istifte toplam kalınlığı 4 m olan kömürlerin görünür rezervi 12-29.27 Mt'dur (Tümer ve Konyalı, 1986; Tuncalı ve diğ., 2002). Etyemez sahasında ise damar kalınlıkları, üst seviye içinde yaklaşık 25 cm, alt seviyede ise 40 cm dir. Etyemez sahasında Tuncalı ve diğ., (2002)' ne göre görünür rezerv 30-30.64 Mt'dur.



Şekil 3: Kangal Havzasında Hamal ve Etyemez alanlarının stratigrafik kolon kesiti

Figure 3: Stratigraphic columnar sections of Hamal and Etyemez area in Kangal Basin

## İNCELEME YÖNTEMLERİ

Bu çalışmada incelenen kömür damarlarını en iyi temsil edebilecek düzey ve aralıklar ile farklı derinliklerden toplam 44 örnek değerlendirilmiştir. Bu örnekler özellikle Kalburçayırı sahasındaki açık işletme alanından kanal tipi örnekleme (yaklaşık 1 m uzunluk) yöntemi ile alınmıştır. Hamal ve Etyemez sahalardaki yeraltı işletmelerinin terkedilmesi nedeniyle sadece yüzeydeki damarlardan örnek alınabilmektedir. Bu alanlarda kömür örnekleme damarın kalınlığına bağlı olarak 10-20 cm arasında değişmektedir. Tüm örnekler analizlerden sonra öğütülerek homojenleştirilmiştir.

Organik jeokimyasal özelliklerinin belirlenebilmesi için Rock-Eval 6 cihazında IFP (Institut Français du Pétrole) standardı ile piroliz analizleri yapılmış, sonuçlar Espitalié ve diğ., (1985), Lafarqué ve diğ., (1998) ve Peters (1986)'ya göre yorumlanmıştır. Organik jeokimyasal (biomarker) analizleri için 16 kömür örneği yaklaşık 40 saat Diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl) ile ASE 300 de özütlenmiştir. Kolon kromatografide asfalten bileşenleri silikajel alümina kolon kullanılarak ayrılmıştır. Ekstraksiyon sonunda, doymuş hidrokarbon bileşimlerinde Agilent 6850 tüm-özüt Gaz Kromatografisi (GC) analizi yapılmıştır (ASTM D 5307-97) (TPAO Araştırma Merkezi, Ankara). Doymuş bileşenler ayrıca Agilent 7890A/5975C Gaz Kromatografisi-Kütle spektrometre (GC-MS) aleti ile değerlendirilmiş, steran ve terpan bileşim özellikleri belirlenmiştir.

Kömür örneklerinin karbon izotop analizleri (16 örnek) TPAO Araştırma Merkezi laboratuvarlarında GV Instruments Isoprime EA-IRMS cihazında yapılmıştır. Sonuçlar; ‰ vs. VPDB' ye göre değerlendirilmiştir.

Vitrinit (hüminite) yansıma ölçümü (%<sub>R</sub>) Leitz MPV- SP yansımali ışık mikroskopunda (R<sub>oil</sub> % 0.589, Taylor vd. (1998)'ne göre) yapılmış ve sonuçlar "MPGeor" yazılımına göre yorumlanmıştır. Parlatma bloklarında en az 50 ölçüm yapılarak, en düşük, en yüksek ve ortalama hüminite yansıma değerleri ve standart sapmalar belirlenmiştir (MTA Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi Laboratuvarı, Ankara).

## ORGANİK JEOKİMYASAL DEĞERLENDİRMELER

### Rock-Eval Piroliz Analizi

Toplam Organik karbon (TOC, ağırlıkça %) değeri Kalburçayırı örneklerinde % 4.64 - 30.64, Hamal sahası örneklerinde % 0.83 - 2.53 ve Etyemez örneklerinde ise % 8.91 -10.39 arasında değişmektedir (Tablo 1). Bu değerler, kömür ve bunlar ile ardalanmalı organik maddece zengin düzeyleri (marn, kıltaşı) ifade etmekte olup, kömürlerde organik madde içeriği % 20.25-30.64 arasındadır.

Hidrojen indeksi değerleri Kalburçayırı örneklerinde 113-303 mg HC/g TOC, oksijen indeksi ise 66-140 mg CO<sub>2</sub>/g TOC arasında değişir (Tablo 1). Hamal ve Etyemez sahası örneklerinde ise hidrojen indeksi değerleri <50 mg HC/g TOC olup oksijen indeksi değerleri ise yüksektir (>100 mg CO<sub>2</sub>/g TOC ). HI - T<sub>max</sub> diyagramında (Şekil 4) Hamal ve Etyemez sahası örnekleri genellikle Tip III kerojen alanında dağılmıştır. Kalburçayırı sahasına ait örneklerin büyük kısmı ise Tip II-III kerojen alanındadır.

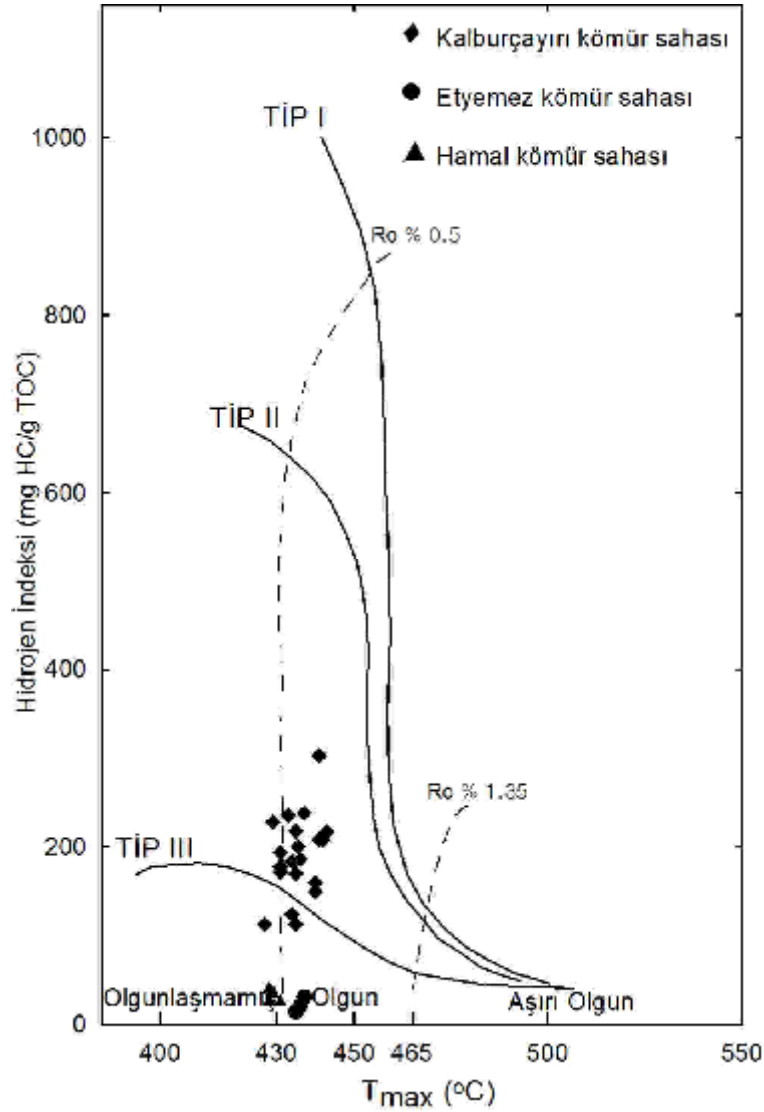
Rock-Eval piroliz analizinden elde edilen T<sub>max</sub> (°C) değeri organik olgunlaşma düzeyi hakkında bilgi vermekte olup, Kalburçayırı sahası örneklerinde 427-443 °C arasındadır. Hamal ve Etyemez sahası örneklerinde ise T<sub>max</sub> sırasıyla 428-431 °C ve 435-436 °C arasında değişir. Bu değerlere göre incelenen örnekler olgunlaşmamış-erken olgun aşamdadır (Tablo 1 ve Şekil 4), ayrıca R<sub>o</sub> değerleri de bu sonucu desteklemektedir (Tablo 1).

Ayrıca, HI-T<sub>max</sub> grafiğinde de örnekler olgunlaşmamış-erken olgun aralığında dağılmıştır (Şekil 4). Hamal örneklerinde PI değeri ortalama 0.21, Kalburçayırı ve Etyemez örneklerinin PI değerleri < 0.10 olup bu veriyi destekler (Tablo 1). Hidrojen indeksi değerleri Kalburçayırı örneklerinde 113-303 mg HC/g TOC, oksijen indeksi ise 66-140 mg CO<sub>2</sub>/g TOC arasında değişir (Tablo 1).

**Table 1:** Kangal havzası kömür ve organik maddece zengin örneklerin (KN, Kalburçayırı; HM, Hamal; EY; Etyemez) Toplam Organik Karbon (TOC) ve Rock-Eval piroliz analiz sonuçları**Table 1:** Total organic carbon (TOC), Rock-Eval pyrolysis results of Kangal Basin coals and organic matter rich samples (KN, Kalburçayırı; HM, Hamal; EY; Etyemez)

Örnek No	TOC	S1	S2	T <sub>max</sub>	HI	OI	PI	S2/S3	PY	TE	δ <sup>13</sup> C	R <sub>o</sub>
KN-1	7.2	0.43	11.52	440	160	99	0.04	1.62	11.95	-	-	0.46
KN-2	25.86	1.78	52.94	432	205	68	0.03	3.03	54.72	10983	-27.39	-
KN-3	25.78	1.26	45.97	431	178	71	0.03	2.50	47.23	-	-	-
KN-4	26.76	1.2	46.74	433	175	66	0.03	2.66	47.94	-	-	-
KN-5	27.78	1.07	51.56	436	186	71	0.02	2.62	52.63	-	-	-
KN-6	25.05	0.93	47.09	427	188	82	0.02	2.30	48.02	-	-26.32	-
KN-7	28.7	1.34	68.26	437	238	87	0.02	2.75	69.6	4741	-	-
KN-8	27.93	1.35	56.71	439	203	71	0.02	2.88	58.06	7865	-	0.40
KN-9	29.3	1.38	66.82	429	228	89	0.02	2.56	68.2	-	-	-
KN-10	30.64	1.4	67.16	440	219	73	0.02	3.01	68.56	10310	-	-
KN-12	26.33	1.37	51.19	431	194	79	0.03	2.62	72.71	-	-26.48	-
KN-14	30.42	1.65	71.06	440	234	89	0.02	2.61	61.94	17425	-26.55	-
KN-16	29.12	1.41	60.53	441	208	80	0.02	2.08	63.09	-	-	-
KN-17	22.41	1.14	61.95	431	276	133	0.02	2.48	52.56	4104	-	0.40
KN-18	22.47	1.27	68.19	441	303	140	0.02	2.16	69.46	12035	-27.05	-
KN-19	28.28	1.5	60.49	427	214	89	0.02	2.41	61.99	-	-	0.41
KN-20	28.46	1.4	52.33	434	184	96	0.03	1.91	53.73	-	-	-
KN-21	26.19	1.51	60.55	432	231	123	0.02	1.87	62.06	7295	-26.53	-
KN-22	24.86	1.06	30.8	434	124	79	0.03	1.58	31.86	-	-	0.41
KN-23	29.31	1.42	46.37	433	158	91	0.03	1.74	47.79	-	-	0.41
KN-24	27.07	1.47	46.63	431	172	76	0.03	2.27	48.1	8352	-26.58	-
KN-25	25.47	1.62	40.91	434	161	75	0.04	2.15	42.53	10428	-	0.42
KN-26	21.88	1.16	24.71	435	113	79	0.04	1.42	25.87	-	-26.29	-
KN-28	23.23	1.03	50.46	435	217	120	0.02	1.82	51.49	8576	-26.42	-
KN-30	26.45	0.97	55.05	442	208	94	0.02	2.22	56.02	-	-	0.39
KN-32	26.38	1.49	66.94	439	254	104	0.02	2.45	68.43	9515	-26.40	0.38
KN-33	20.25	0.95	34.41	435	170	75	0.03	2.25	35.36	-	-	-
KN-34	26.48	1.01	41.09	438	155	90	0.02	1.72	42.1	-	-	0.39
KN-35	4.64	0.25	6.94	440	150	134	0.03	1.11	7.19	-	-	-
KN-36	25.99	1.47	58.77	433	226	113	0.02	2.00	60.24	9673	-	0.44
KN-38	22.58	1.25	53.31	433	236	126	0.02	1.88	54.56	8416	-26.69	0.36
KN-39	24.37	0.85	47.4	441	195	84	0.02	2.33	48.25	-	-	-
KN-40	26.27	1.34	57.1	443	217	115	0.02	1.90	58.44	10100	-27.19	-
KN-41	26.56	1.07	61.83	435	233	116	0.02	2.00	62.9	-	-	0.39
KN-42	26.57	1.25	58.05	435	218	103	0.02	2.11	59.3	9687	-26.34	-
KN-44	27.1	1.23	51.27	442	189	97	0.02	1.95	52.5	-	-	0.33
EY-1	10.39	0.18	1.48	435	14	131	0.11	0.11	1.66	-	-26.46	-
EY-2	8.91	0.19	1.92	436	22	125	0.09	0.17	2.11	-	-	-
EY-3	9.45	0.14	1.32	437	31	132	0.07	0.13	1.46	-	-	-
EY-4	10.03	0.15	1.41	436	16	127	0.08	0.12	1.56	-	-	-
HM-1	0.83	0.08	0.21	431	25	205	0.28	0.12	0.29	-	-26.76	-
HM-2	0.92	0.09	0.23	430	38	200	0.26	0.14	0.32	-	-	-
HM-3	2.53	0.19	1.01	428	40	169	0.16	0.24	1.2	-	-26.58	-
HM-4	2.27	0.16	1.08	430	35	180	0.14	0.31	1.24	-	-	-

TOC, Toplam Organik Karbon (ağırlıkça %); S1, mg HC/g kaya; S2, mg HC/g kaya; T<sub>max</sub>, (°C); HI, Hidrojen İndeksi (mg HC/g TOC); OI, Oksijen İndeksi (mg CO<sub>2</sub>/g TOC); PI, Üretim İndeksi; S2/S3, Hidrokarbon tip indeksi; PY, Potansiyel ürün (mg HC/g TOC); TE, Toplam Özütleme (ppm), R<sub>o</sub>, Vitrinit (Hüminit) Yansıması (%)



Şekil 4: İncelenen örneklerin Hidrojen İndeksi- $T_{max}$  diyagramı.

Figure 4: Plot of Hydrogen Index versus  $T_{max}$  of the studied samples.

Kalburçayırı sahasındaki kömür istifinde özellikle TOC değerleri kömür tipi ile ilgili olarak (killi kömür, kömürlü kil gibi) çok düşük oranda farklılık sunar. Ancak alt kömür düzeyinden üstlere doğru az da olsa artış gözlenir.  $T_{max}$  değerleri genellikle birbirine yakın, HI değerleri kesit boyunca 200 mgHC/g TOC civarında ve orta düzeylerde (30-40 m arası) biraz daha yüksektir (Şekil 5).

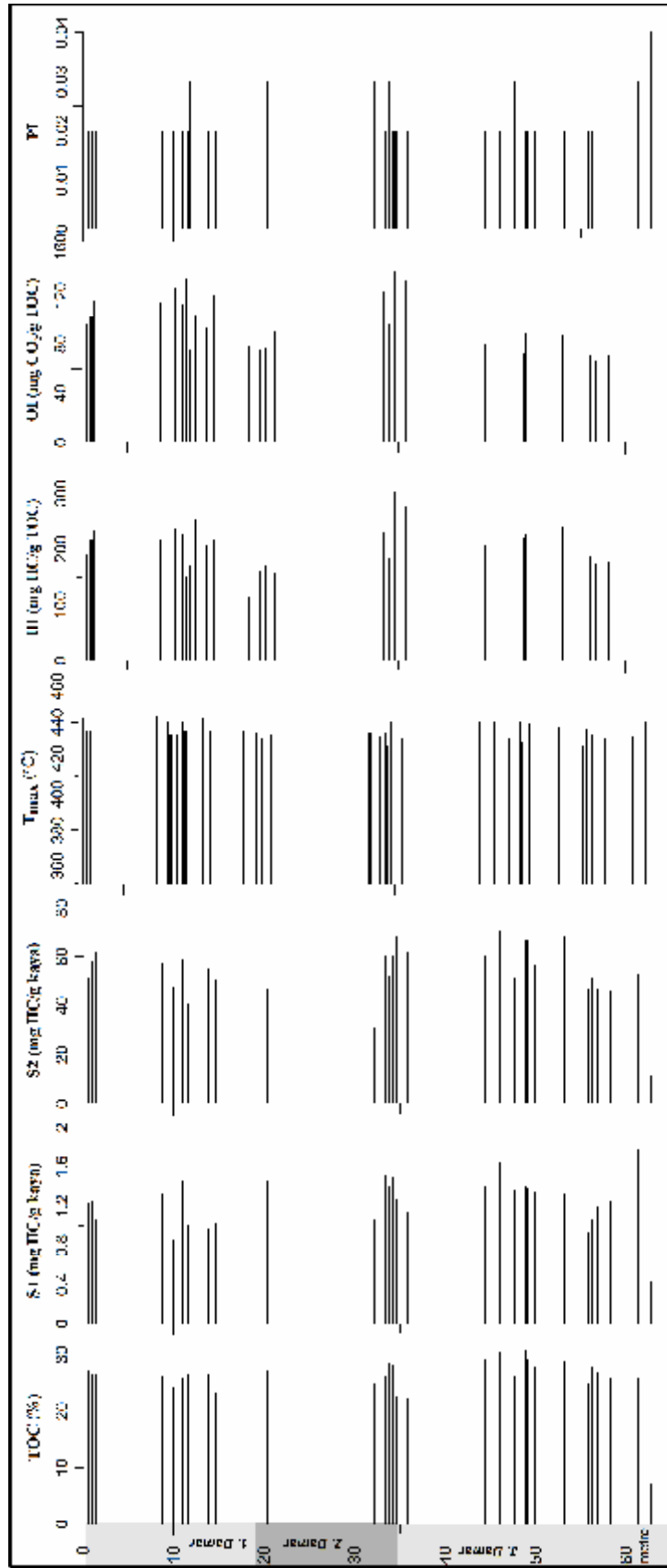
## MOLEKÜLER BİLEŞİM ÖZELLİKLERİ

### Isoprenoidler ve n-alkanlar

Hamal ve Etyemez sahası örneklerinin organik madde miktarlarının çok düşük olması ve özüt elde edilememesi nedeniyle analize uygun bulunmamış,

sadece Kalburçayırı sahası örnekleri biyomarker özellikleri bakımından değerlendirilmiştir.

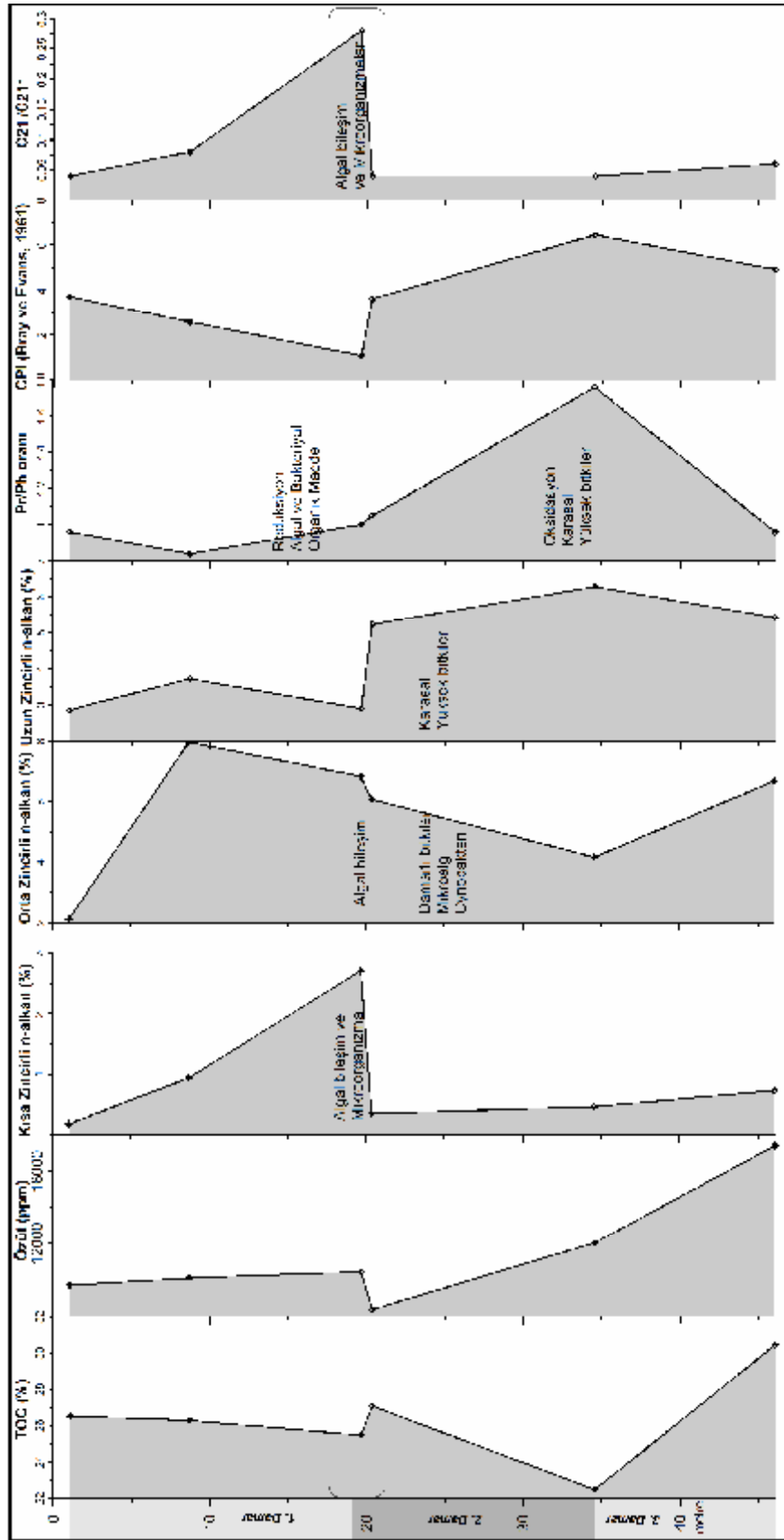
İncelenen örneklerin özüt miktarları 4104 - 17425 ppm arasındadır (Şekil 7 ve Tablo 1). Bileşim egemen olarak heterobleşiklerden oluşmaktadır (resin/asfaltin). Alifatik hidrokarbon miktarı düşüktür (%10 dan düşük) ve bu özellik Snowdon (1991)'e göre düşük kömürleşme düzeyinde ve Tip III kerojen içeren kayalarda oldukça yaygındır. İncelenen örneklerde n-alkanlar  $C_{12}$  den  $C_{35}$  ye kadar değişen aralıkta dağılmıştır. Kalburçayırı sahasındaki kömürlerin n-alkan dağılımları orta ( $n-C_{21-25}$ ) ve uzun zincirli ( $n-C_{27-32}$ ) n-alkanların egemen olduğunu göstermektedir (Şekil 6).



Şekil 5. Kalburçayırır kömür örneğinin Rock-Eval pirolez sonuçlarının dikey dağılımı  
 Figure 5. Vertical distribution of the Rock-Eval pyrolysis results of Kalburçayırır mine samples







Şekil 7. Kalkan'ın çevre alanındaki örneklerin n-alkan dağılımı

Figure 7. n-alkane distribution of samples in Kalkan'ın çevre alanındaki

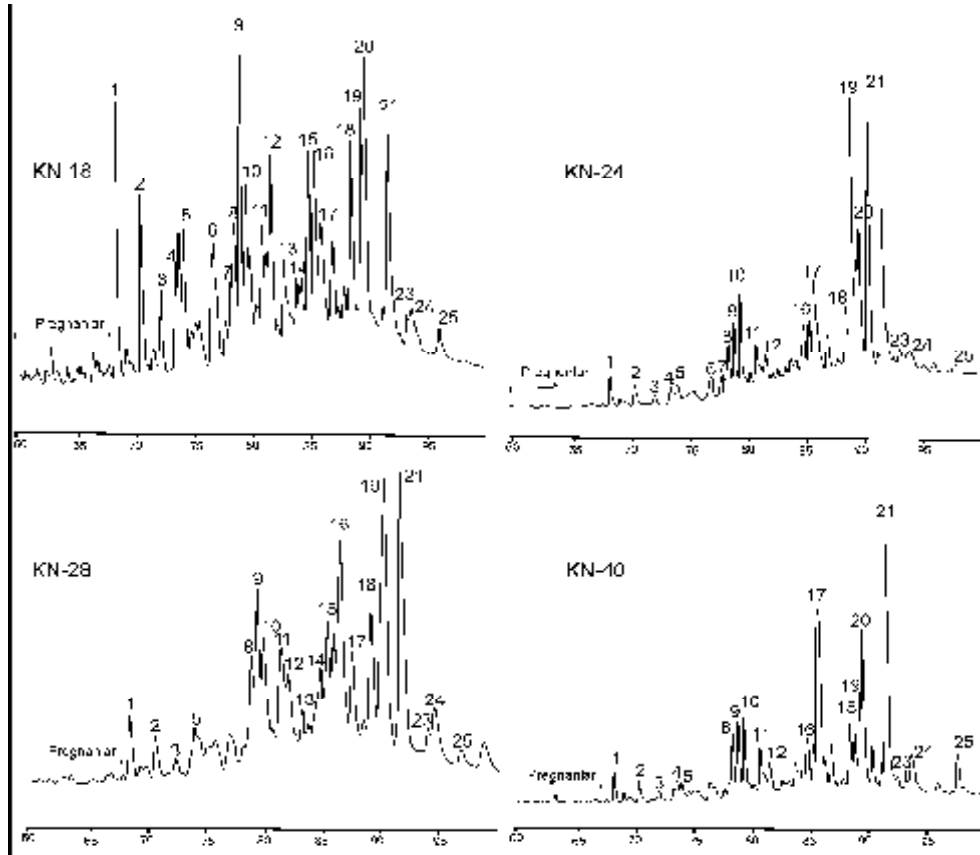
Gaz kromatogramlarında  $C_{25}$  -  $C_{36}$  aralığında belirlenen CPI değerleri (Bray ve Evans, 1961) 1.09-6.47 olup olgunlaşmamış organik maddeleri ve paleoortama yüksek oranda karasal malzeme gelişini (Tissot ve Welte, 1984), tek numaralı n-alkanların çift numaralı n-alkanlara göre bolluğu ise düşük ve yüksek molekül ağırlıklı bileşenlerin bozunmasını işaret etmektedir (Cranwell ve diğ., 1987). Örneklerde  $C_{10}$ - $C_{40}$  aralığındaki n-alkanlarda tek sayılı olanların göreceli bolluğu izlenir. Özellikle Kalburçayırı sahasında 3 ve 2. damarın orta düzeylerine kadar bu durum belirgindir (Şekil 7) (Tablo 2). İncelenen örneklerde Pr/Ph oranı 0.84-1.76 arasında değişir. Bu nedenle çökme ortamının genellikle yarı oksik, zaman zaman ise oksik olduğu söylenebilir (Peters ve Moldowan, 1993).

### Steran ve Terpanlar

İncelenen örneklerin m/z 217 kütle kromatogramlarında  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{29}$  steran ve bunların 20S ve 20R epimerleri (Tablo 2) tanımlanmıştır. İncelenen tüm örneklerde  $C_{27}$ ,  $C_{28}$ - $C_{29}$  steranların dağılımı birbirine benzemektedir ( $C_{29} > C_{27} > C_{28}$ ). Bu özellik turba oluşumunda başlıca karasal yüksek bitkilerin egemen olduğunu, daha sonra alglerin ve bileşime az

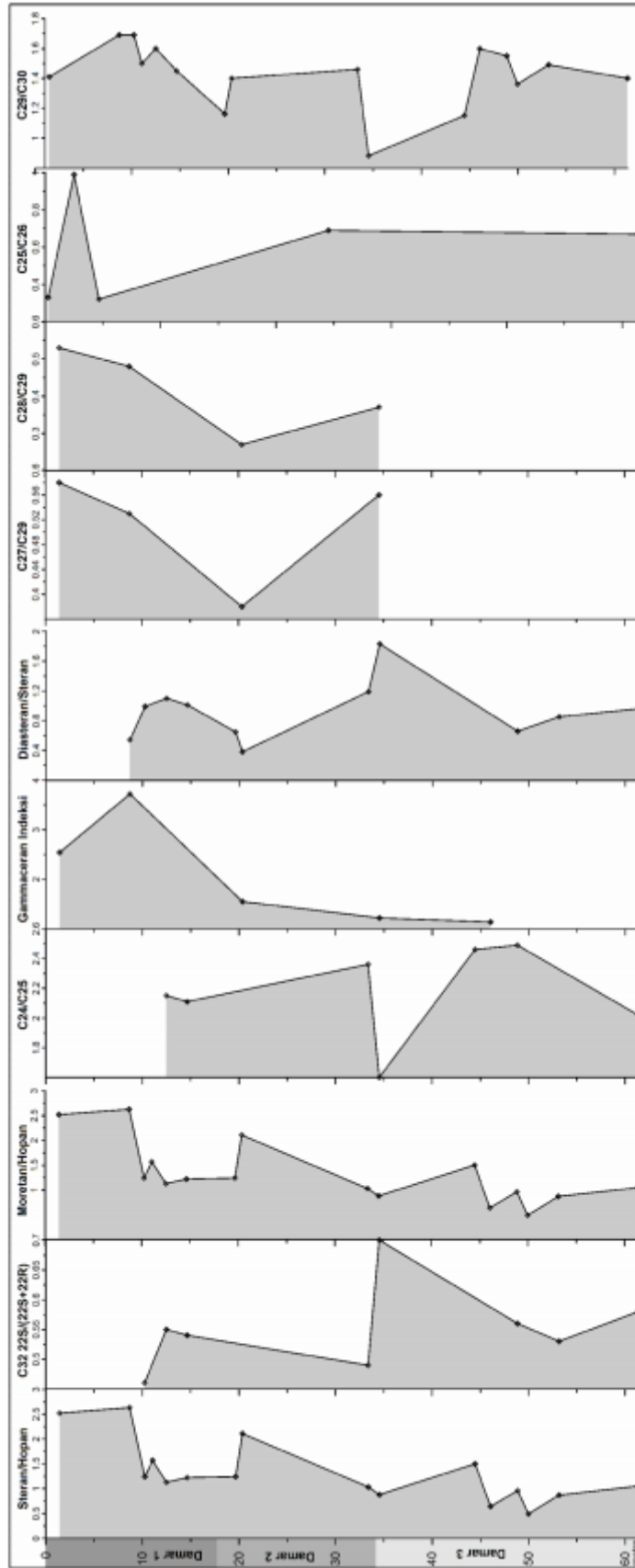
oranda otsu bitkilerin katıldığını gösterir (Volkman, 1986; Peters ve Moldowan, 1993).

Steran/hopan oranı (0.49-2.63) ile steran ve triterpan alanındaki pik yoğunluğu incelenen örneklerde olgunlaşmamış ve olgunlaşma başlangıcı aşamasını gösterir (Tablo 2) (Tissot ve Welte, 1984). 18a (H)-22, 29, 30-trisnorneohopan Ts/(Ts+Tm) oranı 0.23-0.44 arasında olup,  $T_{max}$  ile benzer pozitif gelişim sunar ve olgunlukla birlikte artarken (Seifert ve Moldowan, 1981), 22S/(22S+22R) oranı 0.46-0.70 arasında değişir. Ancak bu parametre litolojiden etkilenmesi nedeniyle tek başına olgunluk değerlendirmesi için kullanılmamaktadır (Şekil 9). Diasteran/steran oranı da litolojiden etkilenmekle birlikte olgunlaşmamış sedimentlerde genellikle düşük olup, incelenen örneklerde de 0.38-1.83 arasındadır (Arfaoui ve diğ., 2007). Moretan/hopan oranları ise 0.78 - 2.61 arasındadır ve genellikle artan olgunlukla birlikte azalır (Kvenvolden ve Simoneit, 1990). Kalburçayırı kömür sahasında biyomarker parametreleri ortamsal farklılıklar, su akıntısı ve bazı olgunluk farklılıklarını gösterir. Özellikle gammaceran indeksinin 2. damarın üst seviyelerinden itibaren artışı çökme ortamındaki suyun özellikle tuz içeriği bakımından tabakalaşma gösterdiğine işaret etmektedir (Şekil 9).



Şekil 8: Kangal kömürlerinin doymuş hidrokarbon bileşimlerinin steran (m/z 217) fragmantogramı.

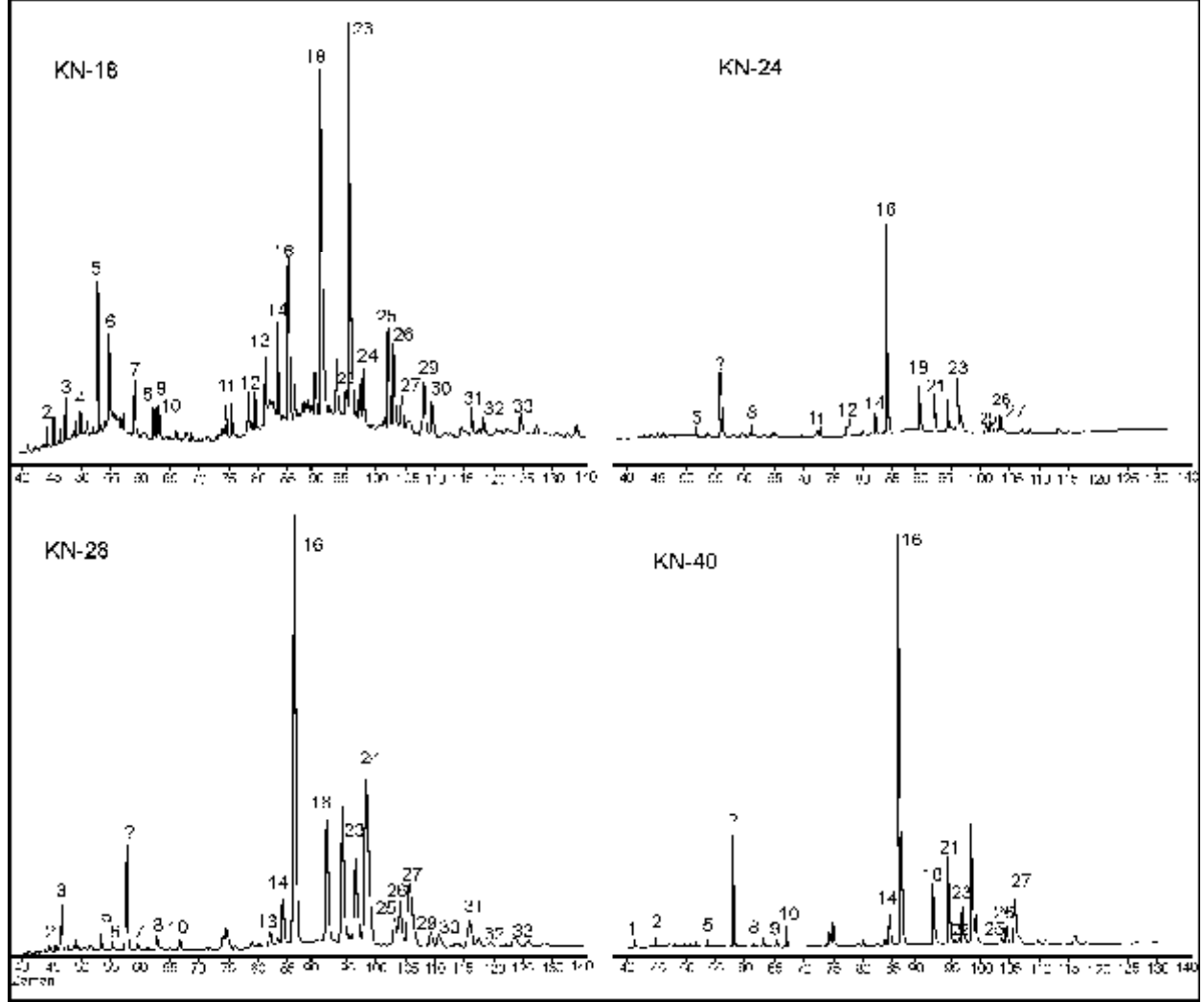
Figure 8: Fragmentograms of the steranes (m/z 217) of the saturated hydrocarbon fraction from the Kangal coals.



Şekil 9. Kalburçayırı kömür sahasındaki kömürlerin biomarker verilerinin dağılımı  
 Figure 9. Biomarker data distribution of Kangal coal samples of Kalburçayırı coal mine

Kangal kömür örneklerinin m/z 191 kütle kromatogramlarında genellikle tricyclic terpan miktarı düşüktür ve özellikle C<sub>23</sub>, C<sub>25</sub> (22S+22R) Tricyclicterpan, C<sub>24</sub> Tetracyclicterpan (seco), C<sub>26</sub> 22R

Tricyclicterpan ve C<sub>28</sub> Tricyclicterpan bulunmaktadır (Şekil 10). Tricyclic terpan oranı en fazla KN-18 örneğinde belirlenmiştir. C<sub>23</sub>/C<sub>24</sub> oranları 1.60'dan 2.49'a kadar değişmektedir.



Şekil 10: Kangal kömürlerinin m/z 191 kromatogramlarına göre hopan dağılımları.

Figure 10: Hopane distribution according to m/z 191 chromatograms for Kangal coals.

C<sub>33</sub> homohopanlardan daha büyük karbon numaralı bileşen bulunmamaktadır. Bu örneklerde belirlenen ve yukarıda bahsedilen hopanların tip ve bollukları bakteriyal aktiviteyi ve ayrıca olgunlaşmamış ve erken olgun aşamayı gösterir. Bu bulgular Bulgaristan daki Maritsa East sahası kömürlerine de benzerlik sunmaktadır (Bechtel ve diğ., 2005).

#### Duraylı Karbon ( $\delta^{13}\text{C}$ ) İzotop Değerleri

Kangal kömür sahasında örneklerin  $\delta^{13}\text{C}$  değerleri ‰ -26.34 ile -27.39 arasında değişmektedir (Tablo 1). Bu tip veriler Meyers (1994)'e göre

kömürleşme ortamına uzak mesafelerden organik madde taşınmadığını burada biriken organik maddelerin kısa mesafeli taşınma veya ortamdaki algal zenginleşmeleri / sazlık ya da otsu bitkilerce zenginleştiğini göstermektedir. Kalburçayırı sahasında 1. damarda izotop değerlerinin daha hafif olması bu kömürlerin petrografik ve organik jeokimyasal verilerle uyum içinde olup bu düzeylerdeki suyun tuzluluk artışı ve algal büyümeleri ifade etmektedir (Yalçın Erik ve Toprak, 2010). Hamal ve Etyemez sahası örneklerine ait sonuçlarda benzer bilgiler sunmakta olup sahalar arasında belirgin bir fark yoktur. Özellikle  $^{13}\text{C}$

değişimi aşırı tuzluluk ve Shengli River alanındaki Qiangtang Havzası petrolü şeylerinde ve Kangal kömürlerinde belirlendiği üzere ortamdaki bakteri veya alg miktarındaki artış ile açıklanabilir (Fu ve diğ., 2009). Kangal kömürlerine izotop oranları bakımından da benzer özellikli kömürlerden birisi de Kalletsberg sahası kömürleridir (Bechtel ve diğ., 2003).

**Tablo 3:** m/z 217 kütle kromatogramında steranların pik tanımları.

**Table 3:** Peak definitions of steranes in the m/z 217 mass chromatograms.

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

**Tablo 4:** m/z 191 kütle kromatogramında terpanların pik tanımları

**Table 4:** Peak definitions of triterpanes in the m/z 191 mass chromatograms

Bileşen No	Bileşen Adı
1	C <sub>19</sub> TRICYCLICTERPANE
2	C <sub>20</sub> TRICYCLICTERPANE
3	C <sub>21</sub> TRICYCLICTERPANE
4	C <sub>22</sub> TRICYCLICTERPANE
5	C <sub>23</sub> TRICYCLICTERPANE
6	C <sub>24</sub> TRICYCLICTERPANE
7	C <sub>25</sub> TRICYCLICTERPANE (22S+22R)
8	C <sub>24</sub> TETRACYCLICHOPANE (SECO)
9	C <sub>26</sub> TRICYCLICTERPANE 22 (S)
10	C <sub>26</sub> TRICYCLICTERPANE 22 (R)
11	C <sub>28</sub> TRICYCLICTERPANE
12	C <sub>29</sub> TRICYCLICTERPANE
13	C <sub>27</sub> 18α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Ts)
14	C <sub>27</sub> 17α (H)-22,29,30-TRISNORHOPANE (Tm)
15	17α (H)-29,30-BISNORHOPAN
16	C <sub>30</sub> TRICYCLICTERPANE
17	17α (H)-28,30-BISNORHOPANE
18	C <sub>29</sub> 17α (H),21β (H)-30-NORHOPANE
19	C <sub>29</sub> Ts (18α (H)-30-NORHOPANE
20	C <sub>30</sub> 17α (H) DIAHOPANE
21	C <sub>29</sub> 17β (H),21α (H)-30 NORMORATENE
22	OLEANANE
23	C <sub>30</sub> 17α (H),21β (H)-HOPANE
24	C <sub>30</sub> 17β (H),21α (H)-MORETANE
25	C <sub>31</sub> 17α (H),21β (H)-30-HOMOHOPANE (22S)
26	C <sub>31</sub> 17α (H),21β (H)-30-HOMOHOPANE (22R)
27	GAMMACERANE
28	HOMOMORETANE
29	HOMOHOPANE
30	C <sub>32</sub> 17α (H),21β (H)-30,31-BISHOMOHOPANE (22R)
31	C <sub>33</sub> 17α (H),21β (H)-30,31,32-TRISHOMOHOPANE (22S)
32	C <sub>33</sub> 17α (H),21β (H)-30,31,32-TRISHOMOHOPANE (22R)
33	C <sub>34</sub> 17α (H),21β (H)-30,31,32,33-TETRAKISHOMOHOPANE (22S)
34	C <sub>34</sub> 17α (H),21β (H)-30,31,32,33-TETRAKISHOMOHOPANE (22R)
35	C <sub>35</sub> 17α (H),21β (H)-30,31,32,33,34-PENTAKISHOMOHOPANE (22S)
36	C <sub>35</sub> 17α (H),21β (H)-30,31,32,33,34-PENTAKISHOMOHOPANE (22R)

## PALEOORTAM ÖZELLİKLERİ VE KÖMÜRLEŞME SÜRECİ

Kangal kömürlerinin içinde bulunduğu Kalburçayırı formasyonu'nun palinolojik ve jeolojik bulgularına göre bu kömürleri oluşturan paleobataklık daha çok otsu ve saz-kamış türü bitkilerin geniş alanlar kapladığı, sağlam zeminin bulunduğu alanlarda da ağaçların yoğun olarak yer aldığı karışık orman özelliğindedir (Narin ve Kavuşan, 1993). Kömürlerin petrografik değerlendirmelerinde egemen bileşen hüminitlerdir. Kalburçayırı örneklerinde hüminit (% 54-76), liptinit % 3 - 7 ve % 2-18 oranında da inertinitler bulunmaktadır. Etyemez sahası örneklerinde hüminit % 37-45, liptinit % 2-3, inertinit % 1-2; Hamal sahası örneklerinde ise hüminit % 8-33, liptinit % 0-2, inertinit % 0-3 olarak belirlenmiştir (Yalçın Erik ve Toprak, 2010). Palmer ve diğ., (2004)'de bu kömürlü istifin akarsu ve volkanik arakatlı bir limnik çökelim ortamında geliştiği belirtmiştir. Paleontolojik ve palinolojik değerlendirmelere göre de Kangal kömürlerinin oluşumu oldukça yüksek su seviyesi olan gölssel ortama işaret eder ve bu da bol miktarda gastropoda, ostrakod gelişimine olanak sağlamıştır (Narin ve Kavuşan, 1993). Sivas Havzası'nın güneybatısında Sezgül ve Akgün (2008) tarafından sporomorf özelliklerine göre Erken Tortoniyen yaşı ve Kangal kömürlerinin de içinde bulunduğu zaman süresince ılık, subtropikal iklim koşullarının egemen olduğu sonucuna varılmıştır. Flores ve diğ., (2009)'e göre Kangal kömürleri ıslak orman ve karışık bataklık ile orman ve otsu bitkiler bakımından zengin bir ortamda depolanmıştır. Bu ortamda su seviyesi genellikle yüksek olup, büyük oranda anoksik şartlar egemen olmuştur. Bu çökelim şartlarını gösteren veriler olarak; ıslak orman fasiyesinde hümotelinin (ülminit), karışık bataklıkta ise hümodetrinitlerin egemen olması, bunlara daha az oranda resinin ve süberinitlerin eşlik etmesi olarak belirtilebilir (Yalçın Erik ve Toprak, 2010).  $\delta^{13}C$  değerleri otokton-hipotokton oluşum modelini desteklemiştir.

Kömür örneklerinde n-alkanlar  $C_{20}$  den  $C_{32}$  ye kadar değişen aralıkta dağılmıştır ve egemen orta ve yüksek molekül ağırlıktaki n-alkanlar ( $C_{21-25}$  ve  $C_{25-32}$ ) karasal ve gölssel organik malzemeyi belirtmektedir. Özellikle KN-18 nolu örnekte belirgin olan ve diğer örneklerde çok az oranda görülen oleananeler, palinolojik incelemelerde belirlenen angiosperm varlığını göstermektedir (Şekil 10).

Örneklerde  $C_{10}-C_{40}$  aralığında tek sayılı n-alkanların görece bolluğu ve n- $C_{27}$ , n- $C_{28}$ , n- $C_{29}$  ve n- $C_{31}$  bileşenlerinin bunlar arasında daha egemen olduğu belirlenmiştir.  $C_{25}-C_{31}$  aralığındaki tek karbon sayılı n-alkan dağılımı,  $C_{29}$  steranların  $C_{27}$  ve  $C_{28}$  lere göre daha bol oluşu,  $C_{27}$  ve steranların  $C_{27}$   $\alpha\alpha R$  isomerlerinin bolluğu yüksek karasal malzeme ile algal, gölssel malzemelerden türeyen organik maddelerin daha bol

bulduğuna işaret eder (Huang ve Meinschein, 1979; Volkman, 1986). Otokton sucul (örneğin alg, diatome) ile alloktan karasal organik maddeler (karasal bitkiler) kömürlerin oluşumu sırasında birlikte çöketime katılmış olup, petrografik verileri ve çökelim modelini desteklemektedir. Kangal kömürlerinde belirlenen n- $C_{17}$  gölssel planktonlar veya bakterilerden türemiş olup bollukları erken katajenez evresindeki planktonik algal bileşimi işaret etmektedir (Cranwell ve diğ., 1987).

İncelenen örneklerde gammaseran bileşeninin 1. damar düzeyinin üst seviyelerinde yüksek ve alt kömür düzeyinde ise bulunmaması çökelim ortamındaki suyun tuzluluk açısından tabakalaşmasına işaret etmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Connan, 1993; Peters ve Moldowan, 1993; Hunt, 1995).

Tüm örneklerde hopan miktarı oldukça yüksektir ve özellikle yoğun bakteriyal etkiyi gösteren 17 $\alpha$  (H), 21  $\beta$  (H) homohopanlar daha yaygındır.  $C_{31}$  den  $C_{35}$  e doğru homohopan pik yüksekliğindeki düzenli azalış kırıntılı fasiyesler için tipik olarak izlenmektedir (Waples ve Machihara, 1991; Hunt, 1995).

$C_{29}/C_{30}$  hopan oranı (0.88 - 1.69) kırıntılı çökel ortam özelliklerini,  $C_{29}$  norhopan varlığı ise ortamdaki karbonat/evaporit litolojiyi belirtir (Connan ve diğ., 1986; Waples ve Machihara, 1991).  $C_{25}/C_{26}$  tricycliterpan oranı 1'den küçük olup karasal (gölssel) ortam özelliklerini yansıtır (Burwood ve diğ., 1992; Hanson ve diğ., 2000). Ayrıca bazı yüksek steran ve steran/hopan değerleri denizel etkiyi (Peters ve diğ., 2004), n- $C_{27}$ 'lerin bolluğu ise acı su ve deniz kıyısı bitkilerini gösterir. Ancak bu pik tatlı suda yetişen bazı bitkilerden de kaynaklanabilmektedir (Sinninghe Damste ve diğ., 1995).

Kömürleşme süresince gelişen ısıl süreç biyomarker verileri ile değerlendirilmiş olup,  $\beta$ -Moretan/ $\alpha\beta$ -hopan (moretan/hopan) oranı olgunlaşmamış, erken olgun aşamayı göstermektedir. Pr/Ph ve diasteran/steran oranları redoks koşullarındaki ve depolanma ortam şartlarındaki değişiklikleri belirlerken (Peters ve Moldowan, 1993; Bechtel ve diğ., 2005), düşük Pr/Ph (<0.5) ve Pr/n  $C_{17}$  oranları (< 0.5) (Ten Haven ve diğ., 1987), kömürlerde bol miktarda pirit minerali ile birlikte olduğunda, bu kömürlerin anoksik ve muhtemelen tatlı su veya hipersalin şartlarını işaret eder (Peters ve Moldowan, 1993). Bu veriler ayrıca güncel bir lagün olan Coorong (Avustralya)'ın gelişimi sırasında da benzer şekilde izlenmiştir (McKirby ve diğ., 2009). Kömür oluşumunun ilk aşamalarında bol su ve enerjinin de fazla olması nedeniyle selüloz ve mumsu bileşenlerce zengin karasal yüksek bitkiler ve oksidasyon şartları egemen olmuş, üst seviyelerde ise enerjiye bağlı olarak kısa bir dönem algal birikim ve redüksiyon şartlarının geliştiği belirlenmiştir.

Bu veriler ışığında incelenen Kangal kömürlerinin denizden ve tatlı sudan zaman zaman etkilenmiş (orman-sazlık) geçiş ortamı özelliği sunan,

mevsimsel sıcaklık ve su miktarına bağlı olarak oksijen ve tuzluluğun değiştiği bir bataklıkta oluştuğu sonucuna varılmıştır.

## SONUÇLAR

İnceleme alanındaki kömürler Üst Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı Kalburçayırı Formasyonu'nun taban seviyesinde, ince ve yanal olarak diğer litolojilerle geçişli olarak gözlenmektedir. Önceki çalışmalarda ve işletme kapsamında Kalburçayırı sahasında iki ana damar belirtilmekle birlikte detay organik petrografi ve organik jeokimyasal değerlendirmeler ile aslında alt kömür damarının iki farklı düzeyden oluştuğu belirlenmiştir.

Kangal Havzası'ndaki kömürleşme, yüksek yeraltısuyu düzeyinde ve ortalama gömülme oranıyla otoktondan hipotoktona kadar değişen şartlarda limnik ortamda gelişmiştir. Burada yüksek alkalın koşullar, tatlı su ve denizel etki sözkonusudur. Özellikle Hamal ve Etyemez sahalarına ait veriler bu alanlardaki kömürlerin gölün kenar veya daha kuru seviyeleri, Kalburçayırı sahasının ise gölün merkezine daha yakın olduğunu göstermektedir.

Kömür ve bunlar ile ardalanmalı organik maddece zengin düzeylerin toplam organik karbon (TOC, ağırlıkça %) değeri; Kalburçayırı örneklerinde % 4.64 - 30.64, Hamal sahası örneklerinde % 0.83 - 2.53 ve Etyemez örneklerinde ise % 8.91 -10.39 arasında değişmektedir. Hidrojen indeksi değerleri Kalburçayırı örneklerinde 113-303 mg HC/g TOC, oksijen indeksi ise 66-140 mg CO<sub>2</sub>/g TOC arasında değişir. Hamal ve Etyemez sahası örneklerinde ise hidrojen indeksi değerleri <50 mg HC/g TOC olup, oksijen indeks değerleri ise yüksektir (>100 mg CO<sub>2</sub>/g TOC).

Biyomarker bileşimlerine göre Kangal Havzası'ndaki kömür oluşturan bitkiler çoğunlukla angiospermlerden ve çok düşük oranlarda da gymnospermlerden oluşmuştur. Yüksek CPI değerleri, uzun zincirli n-alkan bileşenleri ve bunlar arasında n-C<sub>29</sub>' un daha fazla olması, özellikle alt ve orta kömür düzeylerinde yüksek bitkisel malzemeleri, muhtemelen karasal bitkiler ile angiospermleri işaret eder. Özellikle bazı örneklerde oleanane olması (KN-18 örneğinde daha fazla) bunu destekleyici veri olarak sunulabilir. Yüksek orta-zincirli n-alkan oranı, epikütiküler mumsu bileşenleri, kozalak ve kozalaklı ağaç (örn. Pinus) köklerini işaret eder. İncelenen kömürlerde pristan/fitan oranı değişiklikleri redoks şartlardaki değişikliklerle ilgilidir. Belirlenen hopenların tip ve bollukları bakteriyal aktiviteyi ve ayrıca organik maddenin düşük olgunluk düzeyini belirtir.

Tüm veriler, Kangal havzası kömürlerinin "bir limnik (göl) havzasında" oluştuğunu göstermektedir. Bölgenin ilksel şeklinin, kömürleri oluşturan bir bataklık ortamını bünyesinde bulunduran bir göl baseni olduğu, bu gölün derinliğinin, farklı paleotopografik

yükseltilerden dolayı değişik nitelikte olduğu, bataklık ortamındaki organik maddelerinin gömüldükten sonra tektonizma etkisinde kaldığı sonucuna varılmıştır.

## SUMMARY

The Kangal Basin includes two (main) thick coal seams, with gastropod shells, in the Pliocene Kalburçayırı formation. This basin was influenced by synsedimentary volcanic-ash falls during peat formation.

The collected organic geochemical data indicate that the coals of the Kangal Basin are formed in a limnic basin. The original form of the area was that of a lake basin that hosted a coal-forming swamp environment, and this lake was of varying depth and character due to various paleotopographic uplifts. It is suspected that the swamp environment, following burial of the organic matter, was subjected to tectonism and/or other modifying factors. Coalification occurred in a limnic environment under conditions ranging from autochthonous to hypautochthonous, depending upon high groundwater levels and average burial rates. High alkalinity conditions and both fresh-water and marine influence were in effect here. In particular, data from the Hamal and Etyemez fields suggest that the coals in these areas were from lake-margin or drier horizons, and that those of the Kalburçayırı field were from closer to the lake's center.

The composition of biomarkers imply that the coal-forming plants in the Kangal Basin were mostly angiosperms, but with minor contribution of gymnosperms. High CPI values with a predominance of long-chain n-alkanes and a maximum at n-C<sub>29</sub> in the lower and central parts of the main coal seam are consistent with higher terrestrial plants, probably angiosperm leaves, as the precursors. A higher abundance of mid-chain n-alkanes, with a predominance of n-C<sub>24</sub>, may indicate the presence of epicuticular waxes from cones and shoots of fossil conifer species (e.g., *Pinus*). Variations in the pristane/phytane ratio of the coal of the Kangal Basin may be interpreted as indications reflecting changes in redox conditions. But a bacterial origin for the phytane cannot be excluded. The type and abundance of hopane detected in the Kangal coals imply bacterial activity and also an immature- to early-mature stage for the organic matter or a diagenetic alteration of the biomass, as confirmed by huminite-reflectance measurements. The R<sub>max</sub> values harmonize well with geologic age and other maturity parameters. Tectonism likely thickened only the coal layers and gave rise to their highly brittle character.

Generally speaking, there is good agreement between the acquired optical and geochemical data and between organic and inorganic changes. All parameters indicate low-grade transformation, a consequence of low lithostatic pressure. Thus, we classify the Kangal



Basin coal as subbituminous, corresponding to a low rank of maturity.

#### KATKI BELİRTME

Bu çalışma 108Y111 nolu proje olarak TÜBİTAK, ÇAYDAG tarafından desteklenmiştir. Yardımlarından dolayı Doç. Dr. Selami Toprak (MTA, Ankara), Faruk AY (C.Ü, Sivas), H. İsmail İllez (TPAO, Ankara) ve Dr. Dursun Erik (TCK, Sivas)'e ve değerli katkılarından dolayı hakemlere teşekkür ederim.

#### DEĞİNİLEN BELGELER

- Amcaoğlu, O., 1973,** Sivas-Kangal linyit araştırmaları hakkında rapor, MTA Raporu, 32 s. Ankara, (Yayımlanmamış).
- American Society for Testing and Materials (ASTM) D5307-97, 2002,** Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography. In: 2004 Annual Book of ASTM Standards, Gaseous Fuels; Coal and Coke, vol. 05.06. ASTM, Philadelphia, PA, 245-247.
- Arfaouni, A., Montacer, M., Kamoun, F., and Rigane, A., 2007,** Comparative study between Rock-Eval pyrolysis and biomarker parameters: a case study of Ypresian source rocks in central-northern Tunisia, *Marine and Petroleum Geology*, 24, 566-578.
- Bechtel, A., Gruber, W., and Sachsenhofer, R.F., 2003,** Depositional environment of the Late Miocene Hausruck lignite (Alpine Foreland Basin): insights from petrography, organic geochemistry, and stable carbon isotopes, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 53, 153-180.
- Bechtel, A., Sachsenhofer, R.F., Zdravkov, A., Kostova, I., and Gratzner, R., 2005,** Influence of floral assemblage, facies and diagenesis on petrography and organic geochemistry of the Eocene Bourgas coal and the Miocene Maritza-East lignite (Bulgaria), *Org. Geochemistry*, 36, 1498-1522.
- Bray, E.E., and Evans, E.D., 1961,** Distribution of n-paraffins as a clue for recognition of source beds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2-15.
- Burwood R., Leplat, P., Mycke, B., and Paulet, J., 1992,** Rifted margin source rock deposition: a carbon isotope and biomarker study of a West African Lower Cretaceous "Lacustrine" Section, *Org. Geochemistry*, 19, 41-52.
- Connan, J., 1993,** Molecular geochemistry in oil exploration. In: M.L. Bordenave, Editor, *Applied Petroleum Geochemistry*, Editions Technip, Paris, pp: 175-204.
- Connan, J., Bouroulec, J., Dessort, D., and Albrecht, P., 1986,** The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a Sabkha paleoenvironment from Guatemala: a molecular approach, *Org. Geochemistry*, 10, 29-50.
- Cranwell, P, Eglinton, G., and Robinson, N., 1987,** Lipids of aquatic organisms as potential contributors to lacustrine sediments- 2., *Org. Geochemistry* 11, 513-527.
- Davis, R.C., Noon, S.W., and Harrington, J., 2007,** The petroleum potential of Tertiary coals from Western Indonesia: Relationship to mire type and sequence stratigraphic setting. *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 70, 35-52.
- Eglinton, G., and Hamilton, R.J., 1967,** Leaf epicuticular waxes, *Science* 156, 1322-1335.
- Espitalié, J., Deroo, G., and Marquis F., 1985,** La pyrolyse Rock-Eval et ses applications (deuxième partie), *Revue Institut Francais du Pétrole*, 40, 755-784.
- Flores, D., 2002,** Organic facies and depositional palaeoenvironment of lignites from Rio Maior Basin (Portugal), *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 48, 181-195.
- Flores, D., Gama Pereira, L.C., Ribeiro, J., Pina, B., Marques, M.M., Ribeiro, M.A., Bobos, I., and A. Pinto de Jesus, 2010,** The Buçaco Basin (Portugal): Organic petrology and geochemistry study, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 81, 4, 281-286.
- Fu, X., Wang, J., Zeng, Y., Li, Z., and Wang, Z., 2009,** Geochemical and palynological investigation of the Shengli River marine oil shale (China): Implications for paleoenvironment and paleoclimate, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 78, 3, 217-224.
- Giger, W. and Schaffner, C., 1977,** Aliphatic, olefinic and aromatic hydrocarbons in recent sediments of a highly eutrophic lake. In: R. Campos and J. Goni, Editors, *Advances in Organic Geochemistry, 1975*, Pergamon, Oxford, 375-390.
- Görür, N., Tüysüz O., and Şengör, A.M.C., 1998,** Tectonic evolution of the Central Anatolian basins. *International Geology Review*, 40, 831-850.
- Gürdal, G., 1998,** Geochemistry of trace elements in Çan coal (Miocene), Çanakkale, Turkey, *Int. Jour. of Coal Geol.*, 74, 28-40.
- Hanson, A.D., Zhang, C., Moldowan, J.M., Liang, D.G., and Zhang, B.M., 2000,** Molecular organic geochemistry of the Tarim Basin, Northwest China, *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists* 84, 1109-1128.
- Has, F., ve Yılmaz, B., 1976,** Sivas-Kangal Kalburçayırı kömür yatağı fizibilite araştırması, MTA Rap. No. 5729, Ankara, 1-14.
- Huang, W.Y., and Meinschein, W.G., 1979,** Sterols as ecological indicators, *Geochimica Cosmochimica Acta* 43, 739-745.
- Hunt, J.M., 1995,** *Petroleum Geochemistry and Geology*, W.H. Freeman and Company, New York, pp: 743.

- Hoşgörmez, H., Yalçın, M.N., Cramer, B., Gerling, P., Faber, E., Schaefer, R.G., and Mann, U., 2002**, Isotopic and molecular composition of coal bed gas in the Amasra region (Zonguldak basin-western Black Sea), *Org. Geochemistry*, 33, 1429-1439.
- Iordanidis, A., and Georgakopoulos, A., 2003**, Pliocene lignites from Apofysis mine, Amynteo basin, Northwestern Greece: petrographical characteristics and depositional environment. *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 54, 57-68.
- İnan, S., 2007**, Coalbed gas of biogenic origin in the Miocene Soma Basin (Western Turkey). 23<sup>rd</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, The Riviera International Conference Centre, Torquay.
- Karayiğit, A.İ., Gayer, R.A., and Demirel, İ.H., 1998**, Coal rank and petrography of Upper Carboniferous coal seams in the Amasra coalfield, Turkey, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 36, 277-294.
- Karayigit, A. I., Gayer, R. A., Querol, X., and Onacak, T., 2000**, Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants. *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 44, 169-184.
- Karayiğit, A.İ., Gayer, R.A., Engin Ortaç, F.E., and Goldsmith, S., 2001**, Trace elements in the Lower Pliocene fossiliferous Kangal lignites, Sivas, Turkey, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 47, 2, 73-89.
- Kalkreuth, W.D., Marchioni, D., Calder, J., Lamberson, M., Naylor, R., and Paul, J., 1991**, The relationship between coal petrography and depositional environments from selected coal basins in Canada, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 19, 21-76.
- Ketin, İ., 1966**, Anadolu' nun Tektonik birlikleri, *MTA Dergisi*, 66, 20-34.
- Kurtman, F., 1973**, Sivas-Hafik-Zara ve İmranlı bölgesinin jeolojik ve tektonik yapısı, *MTA Derg.*, 80, 1-32.
- Kolcon, I., and Sachsenhofer, R.F., 1999**, Petrography, palynology and depositional environments of the Early Miocene Oberdorf lignite seam (Styrian Basin, Austria), *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 41, 275-308.
- Konyalı, Y., 1969**, Etyemez (Akçaşar) bölgesi jeolojisi ve bölgesinin linyit imkanları, *MTA Rap. No. 653*, Ankara, 5 s.
- Korkmaz, S., and Kara Gülbay, R., 2007**, Organic geochemical characteristics and depositional environments of the Jurassic coals in the Western Taurus of Southern Turkey, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 70, 4, 292-304.
- Kvenvolden, K.A., and Simoneit, B.R.T., 1990**, Hydrothermal derived petroleum examples from Guaymas Basin, Gulf of California, and Escabana Trough, northeast Pacific Ocean, *AAPG*, 74, 223-237.
- Lafarqué, E., Marquis, F., and Pilot, D., 1998**, Rock-Eval 6 applications in hydrocarbon exploration, Production, and soil contamination studies, *Revue De L'Institut Français Du Petrole*, 53, 4.
- Matsumoto, G.I., Akiyama, M., Watanuki, K., and Torii, T., 1990**, Unusual distribution of long-chain n-alkanes and n-alkenes in Antarctic soil. *Org. Geochem.* 15, 403-412.
- McKirdy, D.M., Thorpe, C.S., Haynes, D.E., Grice, K., Krull, E.S., Halverson, G.P., and Webster, L.J., 2010**, The biogeochemical evolution of the Coorong during the mid- to late Holocene: An elemental, isotopic and biomarker perspective. *Org. Geochemistry*, 41, 2, 96-110.
- Meyers, P.A., 1994**, Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114: 289-302.
- Narin, R., ve Kavuşan G., 1993**, Sivas-Kangal-Kalburçayırı linyit yatağının jeolojisi, *C.Ü. Müh. Fak. Derg.*, Seri A, Yerbilimleri, 10, 1, 43-47.
- Narin, R., 1985**, Sivas-Kangal-Kalburçayırı linyit yatağının jeolojisi ve fizibilitesinin incelenmesi, (Yüksek Lisans Tezi), A.Ü. Fen Fak. Ankara.
- Otto, A., Simoneit, B.R.T., and Rember, W.C., 2005**, Conifer and angiosperm biomarker in clay sediments and fossil plants from the Miocene Clarkia Formation, Idaho, USA. *Org. Geochem.*, 36, 907-922.
- Palmer, C.A., Tuncali E., Dennen K.O., Coburn T.C., and Finkelman, R.B., 2004**, Characterization of Turkish coals: a nationwide perspective, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 60, 85-115.
- Peters, K.E., 1986**, Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis, *AAPG Bull.*, 70, 318-329.
- Peters, K.E., and J.M. Moldowan., 1993**, The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Peters, K.E., Snedden, J.W., Sulaeman, A., Sarg, J.E., and Enrico, R.J., 2000**, A new geochemical-sequence stratigraphic model for the Mahakam Delta and Makassar Slope, Kalimantan, Indonesia, *AAPG Bull.*, 84, 12-44.
- Peters, K.E., Walters, C.C., and Moldowan, J.M., 2004**, The Biomarker Guide, Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History (second ed.), Vol: 2, Cambridge, pp: 475-1155.
- Petersen, H.I., 2002**, A re-consideration of the "oil window" for humic coal and kerogen type III source rocks, *Journal of Petroleum Geology*, 25, 407-432.
- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Solar, A., Plana, F., Mesas, A., Ortiz, L., Alzaga, R., Bayona, J.M., and J. de la Rosa, 1999**, Physico-chemical characterisation of atmospheric aerosols in a rural area affected by the Aznacollar toxic spill, south-

- west Spain during soil remediation activities. *Sci. Tot. Environment*, 242, 89–103.
- Seifert, W.K., and Moldowan, J.W., 1981**, Paleoreconstruction by biological markers, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45, 783-794.
- Sezgül Kayseri, M., and Akgün, F., 2008**, Palynostratigraphic, palaeovegetational and palaeoclimatic investigations on the Miocene deposits in Central Anatolia (Çorum Region and Sivas Basin). *Turkish Journal of Earth Sciences*, 17, 361-403.
- Siavalas, G., Linou M., Chatziapostolou A., Kalaitzidis S., Papaefthymiou H., and Christanis K., 2009**, Palaeoenvironment of Seam I in the Marathousa Lignite Mine, Megalopolis Basin (Southern Greece), *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 78, 233-248.
- Snowdon, L.R., 1991**, Oil from type III organic matter: resinite revisited. *Org. Geochemistry* 17, 6, 743-747.
- Şen, O., and Saraç, C., 2000**, Geology and evaluation of Kalburçayırı (Kangal-Sivas) lignite basin by block kriging, *Geological Bull. of Turkey*, 43, 21-31.
- Şengör, A.M.C., 1979**, Mid-Mesozoic closure of Permo- Triassic Tethys and its implications: *Nature*, 279, 590-593.
- Sinninghe Damsté, J. S., Kenig, F., Koopmans, M. P., Köster, J., Schouten, S., Hayes, and de Leeuw, J. W., 1995**, Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 1895-1900.
- Stach, E., Mackowsky, M.Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., and Teichmüller, R., 1982**, *Textbook of Coal Petrology*. 3rd ed., Borntraeger, Berlin, pp: 535.
- Sun, Y., Sheng G., Peng P., and Fu J., 2000**, Compound-specific analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measures: an example from Turpan Basin, *Org. Geochemistry*, 31, 1349-1362.
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., and Robert, P., 1998**, *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, pp: 704 pp.
- Tercan, A.E., and Karayığıt, A.İ., 2001**, Estimation of lignite reserve in the Kalburçayırı field, Kangal Basin, Sivas Turkey, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 47, 91-100.
- Tetiker, S., 2003**, Sivas-Kangal Havzası Kalburçayırı kömür yatağının inorganik mineralojisi ve Jeokimyası, (Yüksek Lisans Tezi), C.Ü. Fen Bil. Ens., 120 s.
- Ten Haven, H.L., de Leeuw, J.W., Rullkotter, J., and Sinninghe Damste, J.S., 1987**, Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator, *Nature*, 330, 641-643.
- Tissot, B.P., and Welte, D.H., 1984**, *Petroleum Formation and Occurrence*: Springer-Verlag, Berlin, pp: 699.
- Tuncalı, E., Çifci, B., Yavuz, N., Toprak, S., Köker, A., Aycık, H., Gençer, A., and Şahin, N., 2002**, *Chemical and Technological Properties of Turkish Tertiary Coals*, MTA, Ankara.
- Tuncalı, E., and Ocakoğlu, F., 1995**, Türkiye'nin kömür potansiyeli, rezervleri ve 21. yüzyılda kömür, *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri III*, 19-26.
- Tümer, Ü., ve Konyalı, Y., 1963**, Sivas-Kangal linyit etütleri MTA Rap. No. 6151, Ankara.
- Toprak, S., 2009**, Petrographic properties of major coal seams in Turkey, and their formation. *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 78, 263-275.
- Waples, D.W., and Machihara, T., 1991**, Biomarkers for geologists—a practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology, *AAPG*, 9, 91.
- Wilkins, R.W.T., and George, S.C., 2002**, Coal as a source rock for oil: a review, *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 50, 317-361.
- Utku, M., 1976**, The report of the Sivas-Kangal coal basin, rap. no: 5608, MTA, Ankara, pp: 38.
- Volkman, J.K., 1986**, A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter, *Org. Geochem.*, 9, 83-99.
- Yalçın, M.N., 1994a**, Kömür Kökenli Doğal Gaz - Zonguldak yöresinde alternatif bir enerji kaynağı, Türkiye 6. Enerji Kongresi, Teknik Oturum Tebliğleri,3, İzmir, 26-38.
- Yalçın, M.N., 1994b**, Zonguldak Havzasındaki kömürlü birimlerin ana kaya potansiyeli, Türkiye 10. Petrol Kongresi, Bildiriler, Jeoloji, Ankara, 249-260.
- Yalçın, M.N., Schenk, H.J., and Schaefer, R.G., 1994**, Modelling of gas generation in coals of the Zonguldak Basin (NW Turkey), *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 25, 2, 195-212.
- Yalçın, M.N., Schaefer, R.G., and Mann, U., 2007**, Methane generation from Miocene lacustrine coals and organic-rich sedimentary rocks containing different types of organic matter, *Fuel*, 86, 4, 504-511.
- Yalçın Erik, N., and Sancar, S., 2010**, Relationships between coal-quality and organic-geochemical parameters: a case study of the hafik coal deposits (Sivas Basin, Turkey), *Int. Jour. Of Coal Geol.*, 83, 396-414.
- Yalçın Erik, N., ve Toprak, S., 2010**, Kangal (Sivas) Kömürlerinin Organik Jeokimyasal, Organik Petrografik Özellikleri ve Hidrokarbon Türüm Potansiyelleri, TÜBİTAK ÇAYDAG Proje No: 108Y111, 190 s.