

ARSLANLI (SEYİTÖMER/TÜRKİYE) SAHASI BİTÜMLÜ KAYAÇLARINDA KARBONAT MİNERALİ OLUŞTURAN ELEMENTLERİN DAVRANIŞLARI VE ORGANİK MADDE İLE İLİŞKİLERİ

Ali SARI*

Mahmut Erkut ATALIK²

¹Ankara Üni. Müh.Fak.Jeoloji Müh.Böl.,Gölbaşı Yerleşkesi 50.Yıl Kampüsü. Gölbaşı/Ankara, sari@eng.ankara.edu.tr

²Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Keçiören/Ankara; merkutatalik@gmail.com

*Sorumlu Yazar

Özet

Bu çalışmada Orta-Üst Miyosen yaşlı Seyitömer Formasyonuna ait incelenen 13 adet bitümlü kayaç (bitümlü şeyl ve bitümlü marn) numuneleri Arslanlı (Seyitömer/Kütahya) bölgesinde, yüzeyden yaklaşık 30 cm'lik bölüm çıkarıldıktan sonra havalandırılmayan bölümünden alındı. Karbonat minerallerinin hâkim olduğu bitümlü kayaç grubu bitümlü marnlardır. Bitümlü kayaçlarda karbonat minerallerinin bileşimlerine giren Ca, Mg, Mn, ve Sr elementleri yaygın olarak Kalsit ve Aragonit (CaCO_3), Stronsiyanit (SrCO_3), Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Magnezit (MgCO_3) ve Rodokrozit (MnCO_3) gibi karbonat minerallerini oluştururlar. Ars-2,9a ve 14 nolu bitümlü örneklerde Ca ve Sr elementlerinin belirgin bir şekilde yüksek olması özellikle Aragonit (CaCO_3) mineralinin yüksekliğine işaret etmektedir. Ars-6 ve Ars-13 numaralı örneklerde Ca ve Sr elementleri kısmen düşük değerlerde iken Mn ve Mg elementlerinin nispeten yüksek olmaları bu örneklerin kısmen daha killi kayaçlar olduğuna işaret eder. İncelediğimiz bitümlü kayaçlardaki karbonat minerallerinin dağılımları ölçülü stratigrafik kesitin tabanından Ars-9 numaralı örneğe kadar su koşullarının kısmen daha oksijenli olduğunu gösterir. Buradan kesitin üst bölümündeki Ars-14 numaralı örneğe doğru su koşulları kısmen nötr ve asidik şartlara doğru değişir. Ars-14 numunesi su koşullarının tekrar oksijenlediğine, bu noktadan üste doğru su koşullarının tekrar nötr şartlara değiştiğine işaret etmektedir. Bitümlü kayaçlarda Ca, Mg, Sr elementleriyle %TOC arasında pozitif korelasyon ilişkisi yoktur. Bu durum Ca, Mg, Sr elementlerin su kolonundan sediment içerisine taşınmasında organik maddenin etkili olmadığına işaret eder. Ancak, bitümlü kayaçlarda Mn ile %TOC arasında pozitif korelasyon ilişkisi vardır. Bu durum Mn elementinin çökeldiği redoks koşullarıyla ilişkilidir.

Anahtar Kelimeler: Bitümlü kayaç, bitümlü şeyl, bitümlü kıltaşı, bitümlü marn, organik madde, karbonat mineral, kalsit, dolomit, magnezit.

Behavior Of Elements Forming Carbonate Mineral In The Bituminous Rocks Of Arslanlı (Seyitömer/Türkiye) Field And Their Relations With Organic Matter

Abstract

In this study, 13 bituminous rock (bituminous shale and bituminous marl) samples belonging to Seyitömer Formation of Middle-Upper Miocene age in Arslanlı (Seyitömer / Kütahya) region were taken from non-ventilated section after removing about 30 cm section from surface. The bituminous rock group dominated by carbonate minerals is bituminous marls. The elements Ca, Mg, Mn, and Sr, which enter the carbonate minerals in bituminous rocks, form carbonate minerals such as Calcite and Aragonite (CaCO_3), Strontianite (SrCO_3), Dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Magnesite (MgCO_3) and Rodochrosite (MnCO_3). The markedly higher Ca and Sr elements in the bituminous samples numbered Ars-2,9a and 14 indicate the height of the Aragonite (CaCO_3) mineral. In the samples Ars-6 and Ars-13, the Ca and Sr elements were partially low, whereas the Mn and Mg elements were relatively high, indicating that these samples were partly clayey rocks. The distribution of carbonate minerals in the bituminous rocks we examined shows that the water conditions from the bottom of the measured stratigraphic section to the sample of Ars-9 are partly more oxygenated. From here, the water conditions towards the example of Ars-14 in the upper part of the section are partly changed to neutral and acidic conditions. The Ars-14

sample indicates that the water conditions are re-oxygenating, from this point upwards, the water conditions change back to the neutral conditions. There is no positive correlation between Ca, Mg, Sr and % TOC in bituminous rocks. This indicates that the organic matter is not effective in transporting Ca, Mg, Sr elements from the water column into the sediment. However, there is a positive correlation between Mn and % TOC in bituminous rocks. This is due to the redox conditions in which Mn precipitates.

Keywords: Bituminous rock, bituminous shale, bituminous claystone, bituminous marl, organic matter, carbonate mineral, calcite, dolomite, magnesite.

1. Giriş

Bitümlü kayaçların mineralojik bileşimleri organik ve inorganik kısımdan oluşur. Organik kısım kerogen ve bitümden oluşurken, inorganik kısım ise kuvars, kil mineralleri, feldspat, pirit, tuz mineralleri ve karbonat minerallerinden oluşur. Karbonat minerallerinin bileşimlerine giren Ca, Mg, Mn, ve Sr elementleri oksik su koşullarında genellikle karbonatlı minerallerin bileşimlerine girerler. Karbonatlı mineraller bazik veya alkalın ortam koşullarında depolandıkları için asidik koşullarda erirler ve duraysızdırlar. Bitümlü kayaçların bileşimlerinde yaygın olarak bulunan karbonat mineralleri; Kalsit ve Aragonit (CaCO_3), Stronsiyanit (SrCO_3), Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Magnezit (MgCO_3), Rodokrozit (MnCO_3)'dir. Bunların dışında daha az miktarlarda da Siderit (FeCO_3), Smitsonit (ZnCO_3), Witerit (BaCO_3), Malahit ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), Azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) mineralleri de bulunur. Bitümlü kayaçlar bitümlü şeyl, bitümlü kiltası ve bitümlü marnlardan oluşur. Türkiye'de genellikle organik maddeli bütün kayaçlar bitümlü şeyl olarak isimlendirilir. Oysa, bitümlü şeyllerin hâkim bileşeni kil mineralleri olup, laminalıdır. Bitümlü kiltalarının hâkim bileşenleri kil minerallerinden oluşur ve laminalı değildirler. Bitümlü marnlar ise kil ve karbonat minerallerinden oluşur ve hâkim bileşenleri karbonat mineralleridir. Bitümlü kayaçların organik madde bollukları onların mineralojik bileşimleriyle ilişkilidir. Bitümlü kayaçlar kil minerallerince ne

kadar zenginse o kadar bol organik madde içerirler. Karbonat mineralleri genellikle alkalın bol oksijenli sulara çöklerler. Oksijenli ortamlarda organik madde hem ortamda yaşayan aerobik bakteriler hem de oksijen tarafından parçalanır ve yok edilir. Bu nedenle, bitümlü kayaçların bileşimindeki karbonat minerallerinin bolluklarının artması organik madde içeriğinin de düşmesine yol açar. Bu nedenle kireçtaşlarının organik madde içerikleri son derece zayıftır. Kireçtaşları çok yüksek oranda Ca, Mg, Sr ve Mn ile çok düşük miktarlarda da Ti ve Al konsantrasyonlarını içerir. Tersine, şeyl ve kiltaları ise yüksek oranlarda Al ve Ti elementlerini içerirken yine yüksek oranlarda K, Rb, Zr, Nb ve Si elementlerini içermektedirler. Mn elementi karbonatların bileşimine girmesinin yanında aynı zamanda şeyl ve kiltalarının bileşimlerinde de yer alır. Bu nedenle, Ca/Mn oranı kayaçların litolojik ayrımında çok faydalı bir belirteç olarak görev yapabilir. Örneğin, Ca/Mn oranı şeyl ve kiltaları ile marn ve/veya kireçtaşları arasında çarpıcı bir şekilde değişir. Yani, şeyl ve kiltalarında Ca/Mn oranı oldukça düşükken, marn türü kayaçlarda Ca/Mn oranı kısmen artar, kireçtaşlarında ise Ca/Mn oranı oldukça yüksektir.

2. Materyal ve Metod

Orta-Üst Miyosen yaşlı Seyitömer Formasyonu bitümlü kayaçları (bitümlü şeyl ve bitümlü marn) bu çalışmada 13 adet olarak incelenmiş olup, Arslanlı (Seyitömer/Kütahya) kömür havzasından alınmıştır. Bitümlü numuneler genellikle sahada havanın oksijeni ile kendiliğinden yandıkları ve okside oldukları için yüzeyden yaklaşık 30 cm'lik bölüm çıkarıldıktan sonra havalandırılmayan bölümünden alındı. Tüm numuneler mümkün olduğunca az kirlenme ve oksidasyon sağlamak için plastik torbalarda saklandı. Araziden sistematik olarak alınan bitümlü şeyl ve bitümlü marn örnekleri üzerinde son derece modern jeokimyasal ve organik jeokimyasal analizler yapıldı. Jeokimyasal analizden önce tüm numuneler havada kurutuldu, ezildi ve analizlerin hassasiyetini artırmak için harmanlandı.

Bitümlü kayaçlar üzerinde yapılan element analizleri, İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) cihazı kullanılarak Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirildi. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), elementleri kalitatif ve kantitatif olarak tayin edebilen, izotopları saptayabilen bir tür kütle spektrometresidir. ICP-MS cihazında birçok elementin tayin sınırı milyarda birden (ppb, pounds per billion) daha düşüktür. Bu nedenle ICP-MS iz element tayini ve miktarının belirlenmesi için en uygun metottür. Bu çalışmada kullanılan organik jeokimyasal analizlerden sadece birisi olan Toplam Organik Karbon analizleri (%TOC) Türkiye Petrolleri Araştırma Laboratuvarlarında WR - 12 tipindeki karbon analiz cihazında yapıldı. Arslanlı Sahası bitümlü kayaçlarında Ca, Mg, Mn, ve Sr elementler ile diğer karbonat minerali elementlerin davranışları grafik ve şekillerle açıklandı.

3. Stratigrafi

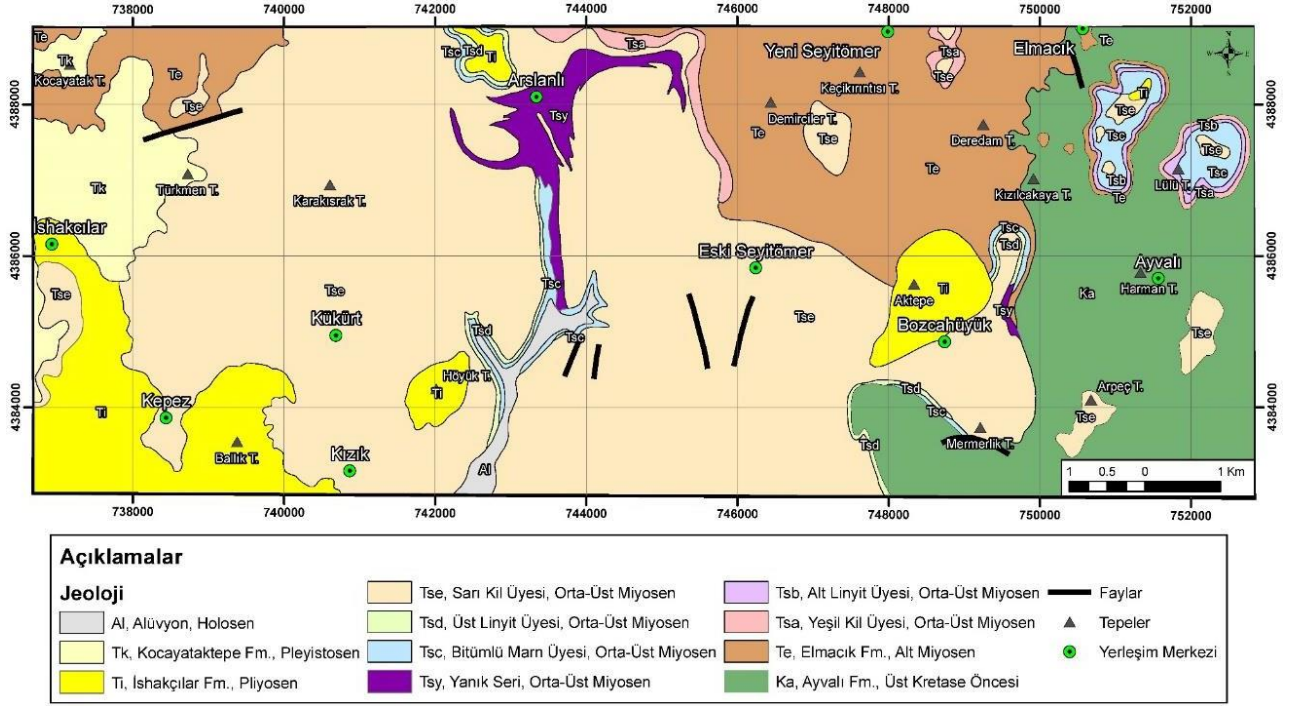
Seyitömer Havzası'daki kömürler ve üzerine çökelmiş olan bitümlü şeyl, bitümlü marn ve bitümlü kilttaşları pek çok bilim insanlarının dikkatini çekmiş başta Carvounides (1915), Ziegler (1936), Sarııldız (1990), Şengüler (1999) ve Büyük (2019) olmak üzere çeşitli araştırmacılar tarafından farklı amaçlar için ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Bu çalışmada Şengüler (1999)'un stratigrafik sınıflandırması esas alınmıştır. Buna göre havzadaki kömürlü ve bitümlü kayaçlar bir göl ortamında çökelmişlerdir. İstifin temelini radyolarit, serpantin ve kristalize kireçtaşlarından oluşan Kretase yaşlı Ayvalı Formasyonu oluşturur. Kretase yaşlı temel kayaçları üzerine uyumsuz olarak konglomera, kumtaşı ve kilt taşı içerikli Alt Miyosen yaşlı Elmacık Formasyonu uyumlu olarak oturur. Onun üzerine uyumlu olarak gelen Orta-Üst Miyosen yaşlı Seyitömer Formasyonu Şengüler (1999) tarafından yeşil kil üyesi, alt linyit üyesi, bitümlü marn üyesi, üst linyit üyesi ve sarı kil üyesi olmak üzere 5 üyeye ayrılarak incelenmiştir.

Bunun da üzerine uyumsuzluk ile gelen Pliyosen yaşlı İshakçılar Formasyonu ise marn ve tuf ardalanmalı silisifiye kireçtaşlarından oluşmaktadır. Pliyosen yaşlı İshakçılar Formasyonunun da üzerine uyumsuzluk ile oturan Pleyistosen yaşlı Kocayataktepe Formasyonu az tutturulmuş kum, kil ve çakıllardan meydana gelir ve istif en son uyumsuzluk ile üzerlenen güncel alüvyonlarla son bulur (Şekil 1).

4. Jeokimyasal İncelemeler

4.1. Bitümlü Kayaçlardaki Karbonat Oluşturan Elementler

Bitümlü kayaçların mineralojik bileşimlerinin %5-20'si organik ve %70-95'lik kısmı inorganik maddelerden oluşur. Ancak, ülkemizdeki bitümlü kayaçlarda en çok rastlanılan organik madde miktarı ise %5-50 arasında değişmektedir. Örneğin, Göynük/Bolu sahası bitümlü şeyllerindeki %TOC değerleri maksimum %50'dir. Bitümlü kayaçlardaki organik maddeler ise %90-95 kerojen'den ve %5-10 bitümden oluşur. Kerojen denilen organik madde organik çözücülerde %90 çözülmez veya %5-10 oranında çok az çözülebilirken, bitüm kısmı organik çözücülerde %90 oranında çözülebilir. Bitümlü kayaçlardaki inorganik kısım çoğunlukla kuvars, kil mineraleri, feldspat, pirit, tuz ve karbonat minerallerinden oluşur. Karbonat minerallerinin hâkim olduğu bitümlü kayaç grubu bitümlü marnlardır. Bitümlü kireçtaşları ise çok nadir görülürler. Bitümlü marnlarda organik kökenli olmayan karbon (% TIC), bir karbonat fazı şeklindeki karbonat minerallerinden oluşur. Karbonat minerallerinin bileşimlerine giren Ca, Mg, Mn ve Sr elementleri yaygın olarak Kalsit ve Aragonit

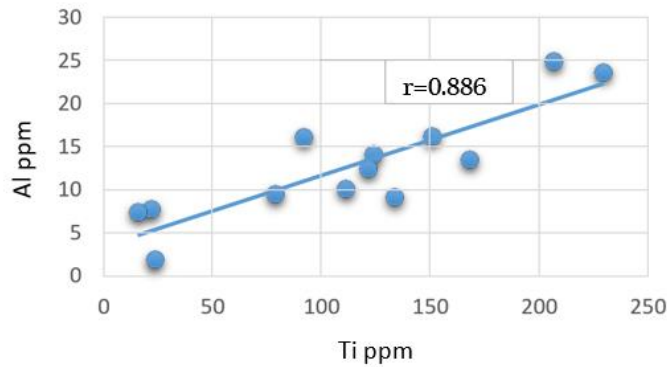


Şekil 1. Seyitömer/Kütahya jeoloji haritası [Şengüler, 1999; Büyük, 2019]

(CaCO_3), Stronsiyanit (SrCO_3), Dolomit($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), Magnezit(MgCO_3), Rodokrozit (MnCO_3) ve Siderit (FeCO_3) gibi karbonat minerallerini oluştururlar. Bunların dışında bitümlü marnlarda daha az miktarlarda görülebilen karbonat mineralleri ankeri [$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$], Smitsonit (ZnCO_3), Witerit (BaCO_3), Malahit($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), Azurit($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) mineralleri şeklinde bulunur.

4.2. Ca, Mg, Mn ve Sr Elementlerinin Davranışları

Al ve Ti karadan taşınan, detritik kaynaklı elementlerdir. Ancak, Al ve Ti elementlerinin depolanabilmesi için ortamın sakin ve çalkantısız/hareketsiz olması gereklidir. Bu elementler daha çok asidik ortamlarda depolanır ve kil minerallerinin yapısında yer alır. Şekil 2’de Al ve Ti elementlerinin birbirleriyle çok yüksek pozitif

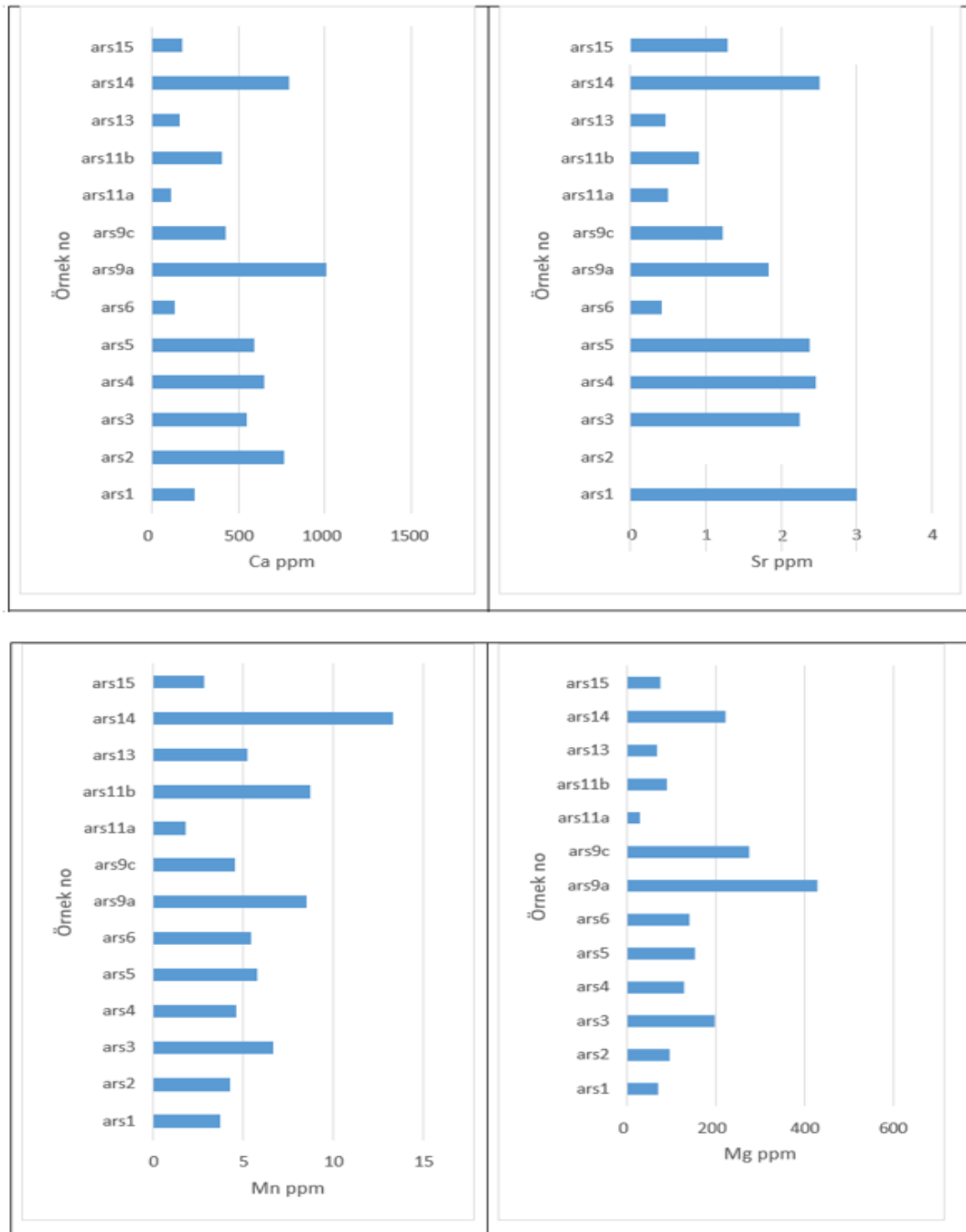


Şekil 2. Al ve Ti elementlerinin korelasyon ilişkisi

korelasyon göstermeleri (r: 0.866 pearson korelasyon katsayısı) aynı kaynaktan geldiklerini ve karasal kaynaklı olduklarına işaret eder.

Çalışma alanımıza ait Arslanlı/Seyitömer sahasında yapılan ölçülü stratigrafi kesitine ait bitümlü örneklerimizdeki Ca, Mg, Mn ve Sr elementlerin kesit boyunca dağılımları Şekil 3'de

görülmektedir. Ars-2,9a ve 14 nolu örneklerimizde Ca, Mg ve Sr elementlerinin belirgin bir şekilde yüksek olması bu örneklerde özellikle aragonit mineralinin yüksekliğine işaret etmektedir. Ars-6, Ars-11b ve Ars-13 numaralı örneklerde Ca, Mg ve Sr elementleri kısmen düşük değerlerde iken Mn elementinin nispeten yüksek olması bu örneklerin kısmen daha killi kayaçlar



Şekil 3. Aslanlı sahasına ait bitümlü kayaçlarındaki karbonat yapıcı elementlerin dağılımı

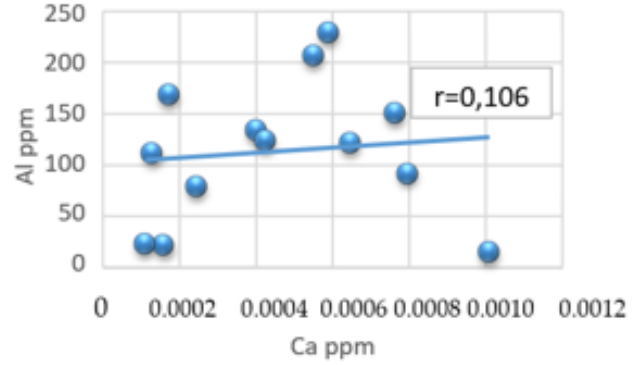
olduğuna işaret eder. Ancak incelediğimiz bitümlü kayaçlarımızın karbonat minerallerinin dağılımları tabandan Ars-9 numaralı örneğe kadar depolanma ortamının kısmen daha oksijenli olduğuna Ars-9 numara örnekten kesitin üst bölümüne doğru ortamın kısmen nötr ve asidik şartlara doğru değiştiğine Ars-14 numaralı örneğin depolanma şartlarında ortamın tekrar oksijenlediğine daha sonra da ortamın tekrar nötr şartlara değiştiğine işaret etmektedir

4.2.1. Kalsiyum Elementinin Davranışı

Karbonat minerallerince (kalsit, dolomit vb) zengin kayaçlar çoğunlukla daha derin ve bol O₂'li sular olan distal ortamlarda depolanırlar. Böyle bol oksijenli yüzey sularının biyolojik verimliliğinin yüksek olmasına rağmen dip sedimanlarındaki %TOC miktarı genellikle organik maddenin oksidasyonu ve biyolojik aktivite nedeniyle çoğunlukla düşük olur. Kalsiyum (Ca) elementi karbonatların göstergesidir, ayrıca killer, feldispatlar, fosfatlar ve sülfatlar gibi diğer mineral fazlarla da ilişkili olabilir (Banner, 2005). Bununla birlikte, petrografik ve XRD analizinden elde edilen çoğu gözlemler Ca'un çoğunlukla kalsit ve dolomit mineral fazlarında bulunduğunu göstermektedir. Çalışma alanımıza ait bitümlü marnlara ait incelenen örneklerde Ca elementinin Al ile çok zayıf korelasyon ($r=0.106$ pearson korelasyon katsayısı) göstermesi kökeninin detritik olmadığını ve otojen bir kökene sahip olduğunu gösterir (Şekil 4)

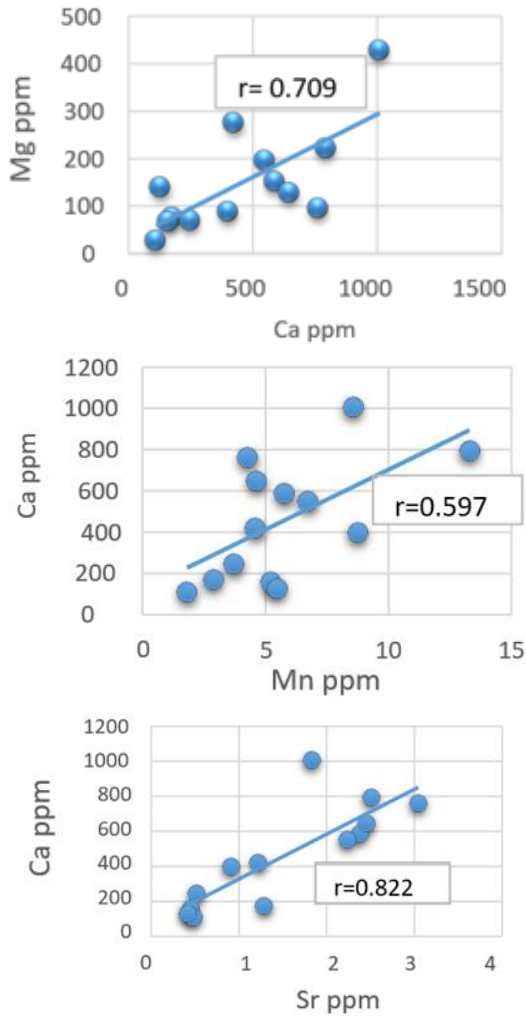
İncelenen örneklerde Ca ve Mg ($r=0.709$ pearson korelasyon katsayısı), Ca ve Sr ($r=0.822$ pearson korelasyon katsayısı), Ca ve Mn ($r=0.597$ pearson korelasyon katsayısı) elementlerinin kendi aralarındaki yüksek pozitif korelasyonları ise kökenlerinin detritik olmadığını ve otojen bir kökene sahip olduklarını ve daha çok karbonat kayaçların ve karbonat minerallerinin yapısına girdiklerine işaret eder (Şekil 5). Sr elementi de Ca'la yüksek pozitif korelasyon göstermektedir ($r=0.822$ pearson korelasyon katsayısı). Bu durum Sr elementinin bitümlü marnın bileşiminde

aragonit minerali şeklinde olduğunu gösterir. Aragonit gibi ortorombik karbonat mineralleri içinde genellikle Stronyum Ca'nun yerini almaktadır (Katz vd., 1972). Bu nedenle, bitümlü marnlarda Sr'daki göreceli bir artış, aragonit çökeltisindeki bir Sr artışına işaret etmektedir.

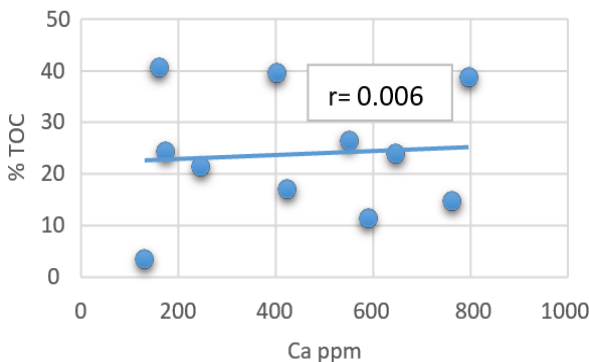


Şekil 4. Ca elementinin Al ile korelasyon ilişkisi

Ca karbonatların ve karbonat minerallerinin bir göstergesidir (Banner, 2005; Tribovillard vd., 2006). Kalsiyum, kalsit (CaCO_3), aragonit (CaCO_3) ve dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ gibi biyojenik ve otojenik karbonat minerallerinin birincil kationudur. Ayrıca detritik anorthitik plajiyoklaz feldispatları da dahil olmak üzere diğer mineralerde bulunur. İnclediğimiz örneklerimizde Ca ve Mg kendi aralarında yüksek pozitif bir korelasyona ($r=0.709$ pearson korelasyon katsayısı) sahiptir ve bu durum Mg elementinin daha çok dolomit fazında olduğuna işaret eder. Bitümlü kayaçlardaki karbonun iki kaynağı vardır. Bunlardan birisi organik kökenli karbon olup %TOC'nu oluşturur, diğerisi ise karbonat minerallerinden (% MINC) gelen inorganik karbondur. % MINC, bir karbonat fazı olan karbonat minerallerini gösterir. Bununla birlikte, Ca'un %TOC ile çok zayıf pozitif korelasyonu ($r=0.006$ pearson korelasyon katsayısı) kayaç içerisindeki kalsiyum'un biyojenik fazla ilişkisinin olmadığını göstermektedir (Şekil 6).



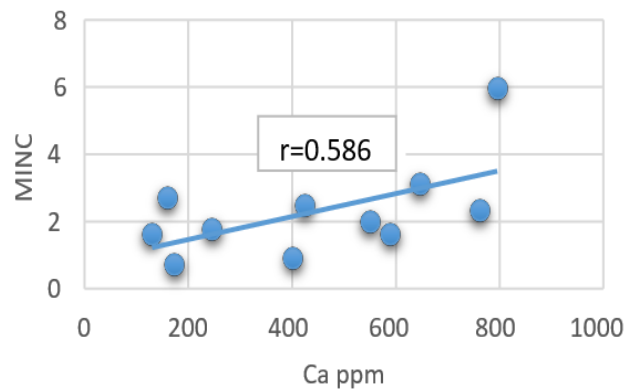
Şekil 5. Ca'un Mg,Sr ve Mn ile korelasyon ilişkisi



Şekil 6. Ca'un % TOC ile korelasyon ilişkisi

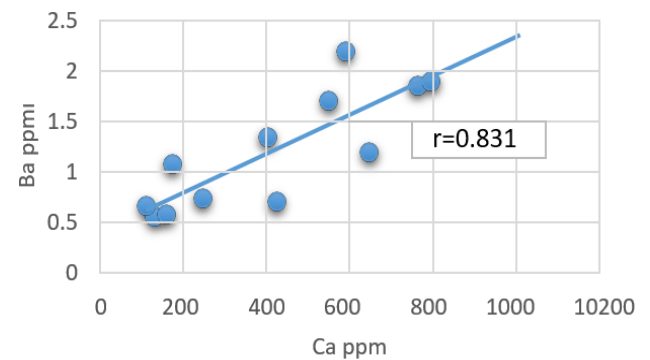
% MINC ile % Ca ilişkisi, kalsiyum karbonatın çoğunluğunun kalsitte ve aragonitte bulunduğunu

gösteren doğrusal bir ilişkiyi belirtir (Rowe vd., 2012). Bu ilişkiye uymayan numuneler, karbonat dışı fazda olabilir (Rowe ve diğerleri, 2012). İncelenen örneklerde % MINC'e karşı çizilen % Ca, orta pozitif korelasyona sahip olup, doğrusal bir ilişki göstermektedir (Şekil 7). % MINC ile % Ca orta yüksek pozitif bir korelasyona ($r=0.586$ pearson korelasyon katsayısı) sahiptir. Bu durum incelenen örneklerde kalsiyum karbonatın çoğunluğunun kalsit ve aragonitte (CaCO_3) bulunduğunu gösterir.



Şekil 7. Ca'un % MINC ile korelasyon ilişkisi

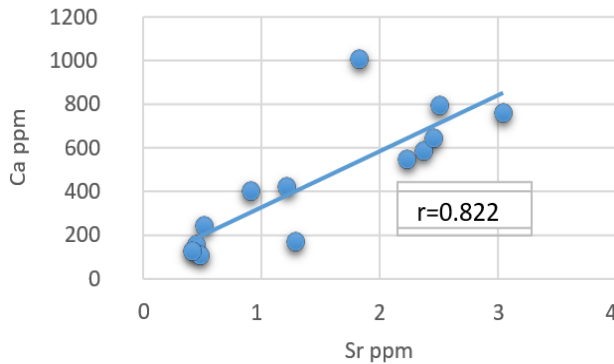
Yine, incelenen örneklerde Ba'a karşı çizilen Ca'un Ars9a numaralı örneği devre dışı bıraktığımızda çok yüksek pozitif korelasyona sahiptir ($r=0.831$ pearson korelasyon katsayısı) (Şekil 8). Bu durum incelediğimiz örneklerimiz içerisindeki Ca'un çok önemli bir bölümünün Alstonite $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$ minareli formunda çökeldiğini göstermektedir



Şekil 8. Ca'un Ba ile korelasyon ilişkisi

4.2.2. Stronsiyum Elementinin Davranışı

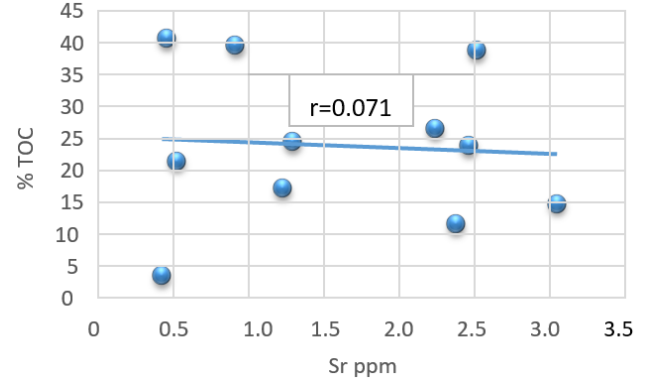
Stronsiyum (Sr) da tıpkı Ca gibi karbonatların bir göstergesidir, ayrıca fosfat, feldispat, sülfatlar ve kil minerallerinde de bulunur (Banner, 2005; Tribovillard vd., 2006). Bitümlü kayaçlarda artmış olan Sr miktarı, dolomitik çamurların veya çamurtaşlarının meydana geldiği durumlar haricinde, dolomitik faz ile değil, fosfatik nodüllerin ortaya çıkışıyla ilişkili olabilir. Özellikle yüksek bir Sr/Ca oranı tipik olarak bir denizel ortam göstergesidir (Schulz ve Schulz, 2005). Aragonit minerali; kalsiyum karbonatdır ($CaCO_3$) ancak, bazen stronsiyum, kurşun ve çinko ile birlikte (Ca,Sr,Pb,Zn) CO_3 şeklinde bulunur. Aragonit gibi ortorombik karbonat mineralleri içinde genellikle Stronyum Ca'nun yerini almaktadır (Katz vd., 1972). Bununla birlikte, genellikle kalsit gibi rombohedral minerallerde kalsiyum yerine, kristalleşme yönü ve iyonik yarıçap kısıtlamaları nedeniyle Ca'un yerine geçemez. Bu nedenle, Sr'daki göreceli bir artış, aragonit çökeltisindeki bir Sr artışına işaret eder. İncelediğimiz örneklerde, Ca ve Sr arasında yüksek pozitif korelasyon ($r=0.822$ pearson korelasyon katsayısı) gözlenmiştir. Buda bize örneklerimizdeki Sr'un daha çok aragonit formunda olduğuna işaret eder (Şekil 9).



Şekil 9. Ca ve Sr arasındaki korelasyon ilişkisi

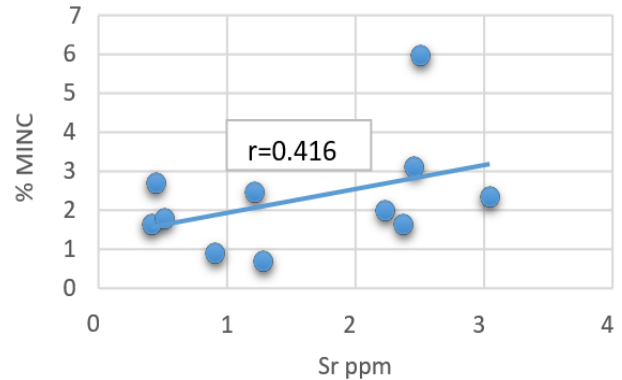
Kireçtaşları ve marn türü kayaçlardaki karbonat malzemesinin çoğu, biyojeokimyasal olarak aragonitik değil, kalsit üreten submikroskopik planktonik kokolitlerden türetilmiştir (Longman

vd., 1998; Veizer ve Mackenzie, 2009). Ancak, incelediğimiz bitümlü kayaçlarımızda Sr ile %TOC arasında bir korelasyon ilişkisi bulunmaması Sr'un kökeninin biyokimyasal olmadığına işaret eder (Şekil 10).



Şekil 10. Sr ve % TOC arasındaki korelasyon ilişkisi

Sr ve %MINC arasında orta pozitif bir korelasyon ($r= 0.416$ pearson korelasyon katsayısı) ilişkisinin bulunması Sr'un kısmen bitümlü marnlar içerisinde Strontianit ($SrCO_3$) şeklinde bulunduğunu gösterir (Şekil 11).



Şekil 11. %MINC ve Sr Korelasyon ilişkisi

Ca'a karşı Sr konsantrasyonundaki önemli stratigrafik artışlar şu anlama sahiptir:

- baskın olarak aragonitik bir ayırmayı işaret eder (belki de nektonik veya bentik Bivalves) veya
- belirli bölgelere Sr yoğunlaştırılan bazı tür diyajenetik reaksiyonları gösterir (Humphrey,

2015; Ando vd., 2006).

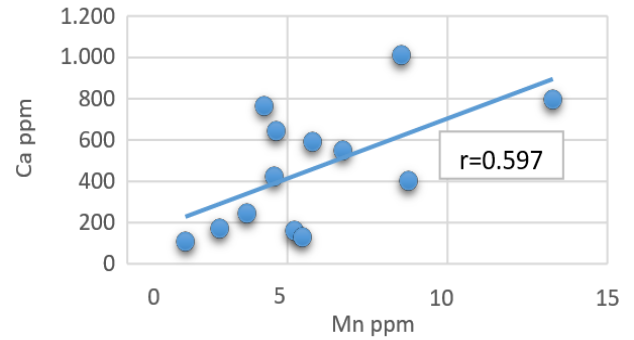
c) Sr'nun Ca'ya karşı jeokimyasal çapraz çizimi ($r= 0.822$ pearson korelasyon katsayısı) kuvvetli bir pozitif eğilim sergiliyor. Bu durum bitümlü kayaçlarımızdaki zengin saprolitleşmiş seviyeler olduğunu ve her iki elementi de konsantre eden yakın yüzey diyajenetik reaksiyonları ifade eder.

4.2.3. Manganez Elementinin Davranışı

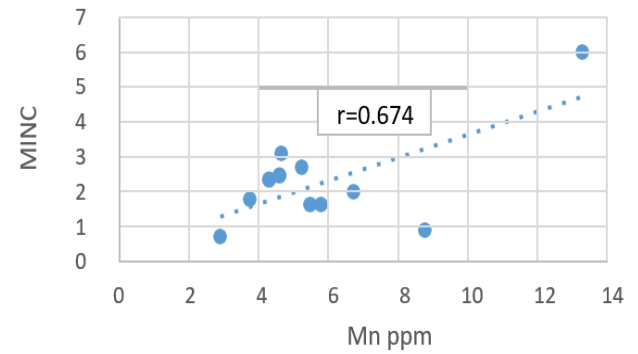
Bitümlü kayaçlardaki yüksek karbonat içeriği, ortam koşullarının derin su şartlarından daha sık koşullarına geçişini ve mevcut Mn'nun $\text{Ca}(\text{Mn})\text{CO}_3$ olarak kalsitin kafes yapısına diyajenetik olarak girdiği yerde CO_3 açısından zengin çamurların çökmesinin bir sonucu olabilir. Bitümlü şeyllerdeki Mn zenginleştirilmesi büyük olasılıkla partikül Mn ve Fe oksihidroksitlerin çökelti su arayüzünde (nispeten oksik su sütununun altında) biriktikçe ve daha sonra da tortuda gömüldükçe oluşur. Sr'nun aksine Mn, kalsit gibi rombohedral karbonat türlerinde Ca'yu değiştirme eğilimindedir. Bunu yapmak için Mn (IV) yerine indirgenmiş değerlik durumuna Mn (II) sahip olmalıdır. Oksijenlenmiş sularda, Mn(IV), termodinamik olarak tercih edilen türlerdir ve Mn-oksihidroksitler ve Mn-oksitler olarak çöklerler (Tribovillard vd., 2006). İncelediğimiz örneklerde Ca ile Mn arasındaki orta pozitif korelasyon ($r=0.597$ pearson korelasyon katsayısı) Mn'nun kalsit gibi rombohedral karbonat türlerinde Ca'yu değiştirme eğiliminde olduğuna ve bitümlü örnekler içerisindeki Mn'nun bir kısmının kalsit (CaCO_3) ve önemli kısmında Kutnohorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ minerali yapısında olduğuna işaret etmektedir (Şekil 12)

Mn ve %MINC arasında yüksek pozitif bir korelasyon ($r=0.674$ pearson korelasyon katsayısı) ilişkisi bulunması da Mn'nun bir kısmının da bitümlü kayaçlar içerisinde Rodokrozit (MnCO_3) minerali şeklinde bulunduğunu gösterir (Şekil 13).

U, Mo, V, Cu, Ni ve Zn gibi diğer eser elementlerin Mn-oksihidroksit çökeltisine sık sık adsorbe olurlar. Bu adsorpsiyon elementlerin tortu-su arayüzüne taşınmasını sağlar. Çalışma alanımıza ait bitümlü kayaçlarda U, Cu, Mo, V, Ni ve Zn, elementlerinin Mn'la negatif korelasyon göstermeleri (sırasıyla U, $r=0.081$; Cu, $r = -0.161$; Mo, $r = -0.212$; V, $r = -0.494$; Ni $r=0.404$; Zn, $r = -0.334$ pearson korelasyon katsayısı) bu elementlerinin deniz suyundan sapropel içeren sediman içerisine taşınmasında manganın önemli bir rol oynamadığını göstermektedir (Şekil 14).



Şekil 12. Ca ve Mn arasındaki Korelasyon ilişkisi.

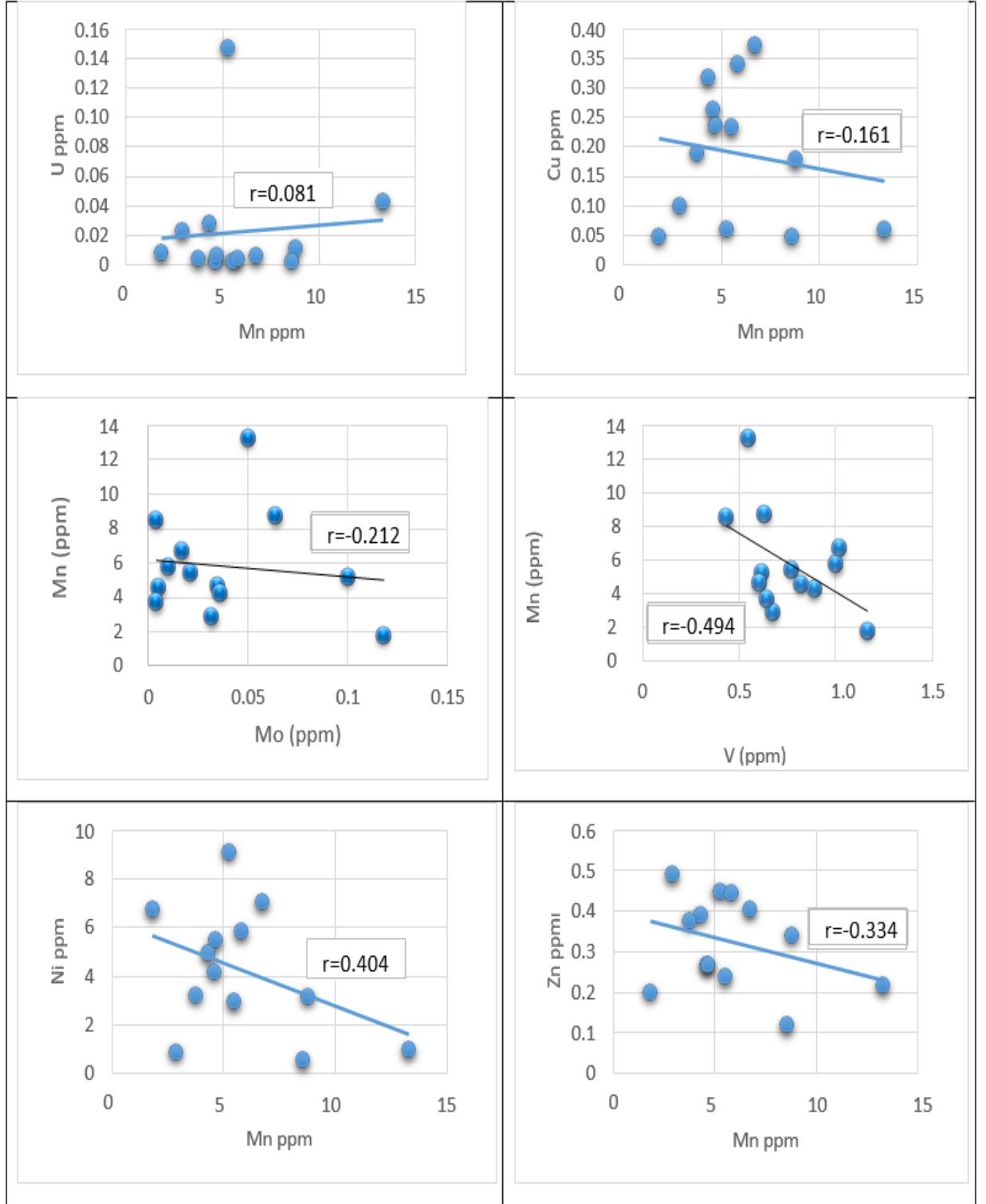


Şekil 13. %MINC ve Sr arasındaki Korelasyon ilişkisi

Mn-oksihidroksit oksijenden yoksun suya ulaşırsa, Mn (IV) daha kararlı olan Mn (II) türüne dönüşür. Ancak işin ilginç yanı, Mn (II) 'nin çözümlülüğü Mn (IV) 'ten çok daha yüksektir, bu nedenle deniz tabanındaki indirgeme koşulla-

rına taşınan Mn'ların Mn (IV) 'ten Mn(II)' ye dönüşümünden sonra mangan elementi su sütununa sıkça geri dönüştürülür. Bitümlü kayacı Mn ile zenginleştirmek için Mn (IV)-oksihidrok-

sitlerde şunlar olmalıdır; Mn-oksihidroksit oksijenden yoksun suya ulaşırsa, Mn (IV) daha kararlı olan Mn (II) türüne dönüşür. Ancak işin ilginç yanı, Mn (II)'nin çözünürlüğü Mn (IV)' ten



Şekil 14. Mangan ile U, Mo, Cu, V, Ni ve Zn arasındaki korelasyon ilişkisi

çok daha yüksektir, bu nedenle deniz tabanındaki indirgeme koşullarına taşınan Mn'ların Mn (IV) 'ten Mn(II)' ye dönüşümünden sonra mangan elementi su sütununa sıkça geri dönüştürülür. Bitümlü kayacı Mn ile zenginleştirmek için Mn (IV)-oksihidroksitlerde şunlar olmalıdır:

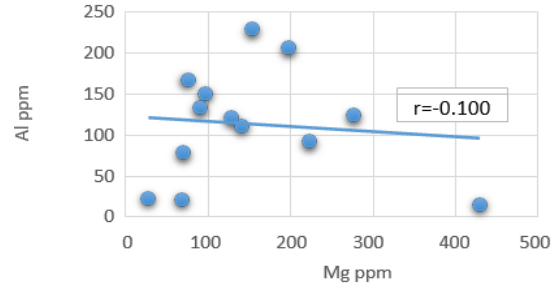
- 1) Oksik koşullarda Mn (IV)-oksihidroksitlerin deniz tabanına taşınması,
- 2) Oksik koşullar altında gömülü olması,
- 3) Litifikasyon ile su sütunundan izole edilmesi
- 4) Diyajenez ve yeniden kristalleştirme sırasında Mn (II) 'ye indirgenmesi. Mn türlerinin çeşitli çözünürlükleri ve oksidasyon gereksinimleri nedeniyle, okyanus redoks potansiyelini modellemek için Mn iyi bir vekil değildir (Tribovillard vd., 2006).

Bitümlü kayaçlardaki Mn/Al ve Cr/Al oranlarının paralel olarak artması son derece önemlidir. Mn'nin indirgenme koşulları altındaki taşınabilirliği nedeniyle, Mn/Al oranı paleo-oksidasyon temsilcisi olarak da kullanılır (Bratton vd., 1999). Bununla birlikte, Cr ve Mn'nin bağlı miktarlarının sadece çökeltme ortamının redoks durumu tarafından kontrol edildiği durumlarda, Al-normalize konsantrasyonları ters ilişkilendirilmelidir (Calvert ve Petersen, 1993). Sonuç olarak, Cr/Al ve Mn/Al oranlarının paralel olarak artması çökelti içine Cr ve Mn'nin hidrotermal yolla girdiğini göstermektedir.

4.2.4. Magnezyum Elementinin Davranışı

Magnezyum elementinin iki farklı kökeni olabilmektedir. Bunlardan birincisi karbonat kökenidir ki daha çok dolomitik kayaçlarda dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) minerali bileşiminde şeklinde bulunur. Mg'un diğer bir kökeni ise detritiktir ve daha çok Al ve Ti ile pozitif korelasyonlar gösterir ve çoğunlukla da kil minerallerinin yapısına girer. Çalışma alanımıza ait bitümlü kayaçlarda Mg ile Al arasında (Şekil 15) negatif korelasyon

olduğu görülmektedir ($r = -0.100$; pearson korelasyon katsayısı). Bu durum örneklerimiz içindeki Mg'un detritik kökenli olmadığına işaret eder

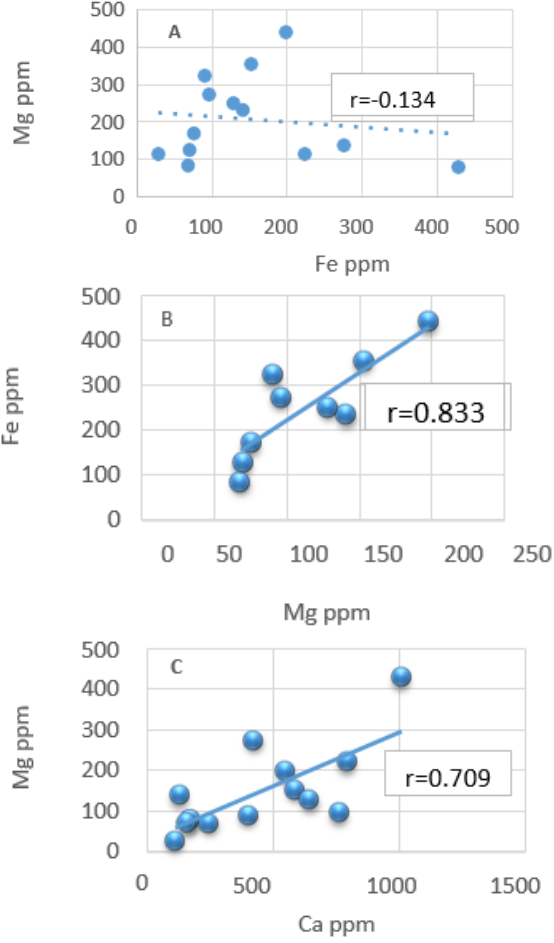


Şekil 15. Mg ile Al arasındaki korelasyon ilişkisi

Magnezyumun bir kısmı kayaç içerisinde siderit (FeCO_3), ankerit $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ veya dolomit (CaMgCO_3) olarak da bulunabilir. Mg'un kil mineralinde bulunması, Fe ile bağlantılı olarak kil içindeki killi bileşenini gösterir. İncelediğimiz bitümlü kayaç örneklerinin Mg il Fe'in negatif korelasyon gösterdiği ($r = -0.134$ pearson korelasyon katsayısı) (Şekil 16 a), örneklerinin üç tanesi hariç tutulursa diğer örneklerde Mg il Fe'in çok kuvvetli pozitif korelasyon ($r = 0.833$ pearson korelasyon katsayısı) gösterdiği anlaşılmaktadır (Şekil 16b). Bu durum örneklerimiz içindeki Mg'un önemli bir kısmının ankerit $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ formunda olduğuna işaret etmektedir. Magnezyum (Mg), kalsiyumla (Ca) birlikte her zaman karbonatların varlığına (örneğin kalsit, dolomit) işaret eder. Çalışma alanımıza ait bitümlü kayaçlarda Mg ile Ca arasında da (Şekil 16c) çok kuvvetli pozitif korelasyonun olduğu görülmektedir ($r: 0.709$ pearson korelasyon katsayısı). Bu durum Mg'un önemli kısmının da dolomit $\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})(\text{CO}_3)_2$ formunda olduğuna işaret etmektedir

Çalışma alanımıza ait bitümlü kayaçlarda Mg ile %MINC arasında (Şekil 17) orta pozitif korelasyon ($r = 0.477$ pearson korelasyon katsayısı) olduğu görülmektedir. Bu durum örneklerimiz

içindeki Mg'un örneklerimizdeki Mg'un bir kısmının Rodokrozit ($MnCO_3$) minerali şeklinde çökelmiş olduğunu gösterir.



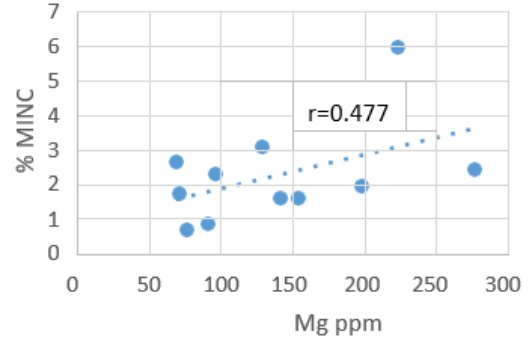
Şekil 16. Mg'un Fe ve Ca ile korelasyon ilişkisi

Çalışma alanımıza ait bitümlü kayalarda Mg ile %MINC arasında (Şekil 17) orta pozitif korelasyon ($r = 0.477$ pearson korelasyon katsayısı) olduğu görülmektedir. Bu durum örneklerimiz içindeki Mg'un örneklerimizdeki Mg'un bir kısmının Rodokrozit ($MnCO_3$) minerali şeklinde çökelmiş olduğunu gösterir.

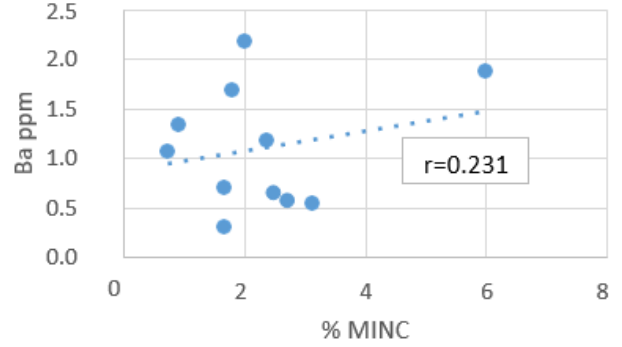
4.2.5. Diğer Karbonat Minerali Elementler

Çalışma alanımıza ait bitümlü kayalarda Ba ile %MINC arasında (Şekil 18) zayıf pozitif korelasyon olduğu görülmektedir ($r = 0.231$ pearson ko-

relasyon katsayısı). Bu durum örneklerimiz içindeki Ba'un Witerit ($BaCO_3$) minerali şeklinde çökeliminin çok sınırlı olduğuna işaret eder

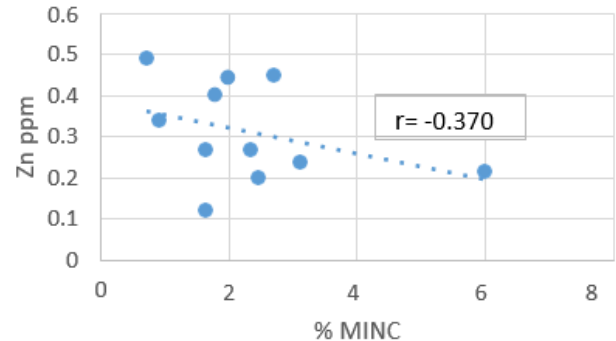


Şekil 17. Mg'un %MINC ile korelasyon ilişkisi



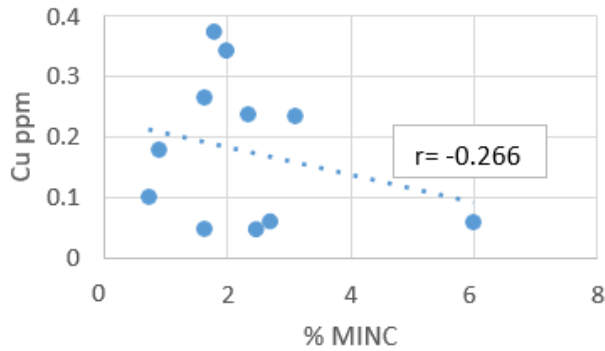
Şekil 18. Ba'un %MINC ile korelasyon ilişkisi

Bitümlü kayalarımızda Zn ile %MINC arasında (Şekil 19) korelasyon bulunmadığı görülmektedir ($r = -0.370$ pearson korelasyon katsayısı). Bu durum örneklerimiz içindeki Zn'un Smitsonit ($ZnCO_3$) minerali şeklinde çökeliminin olmadığını gösterir



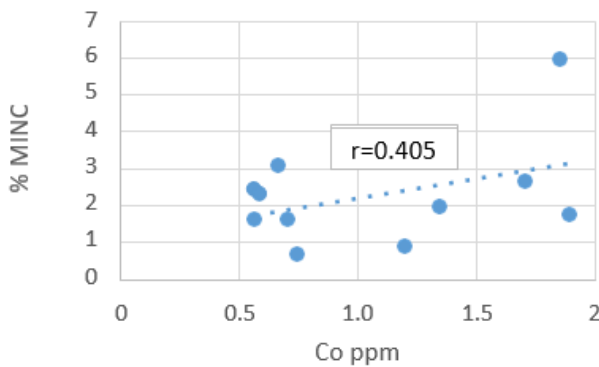
Şekil 19. Zn'un %MINC ile korelasyon ilişkisi.

Çalışma alanımıza ait bitümlü kayaçlarda Cu ile %MINC arasında (Şekil 20) korelasyon bulunmadığı ($r = -0.266$ pearson korelasyon katsayısı) görülmektedir. Bu durum örneklerimiz içindeki Cu'un Malahit ($Cu_2CO_3(OH)_2$) ve Azurit ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$) mineralleri şeklinde çökeliminin olmadığını gösterir.



Şekil 20. Cu'nun %MINC ile korelasyon ilişkisi

Yine bitümlü kayaçlarımızda Co ile %MINC arasında (Şekil 21) orta pozitif korelasyon ($r = 0.405$ pearson korelasyon katsayısı) olduğu görülmektedir. Bu durum örneklerimiz içindeki Co'nun kısmende olsa Kobaltoksit ($CoCO_3$) minerali şeklinde çökelmesini gösterir.



Şekil 21. Co'nun %MINC ile korelasyon ilişkisi

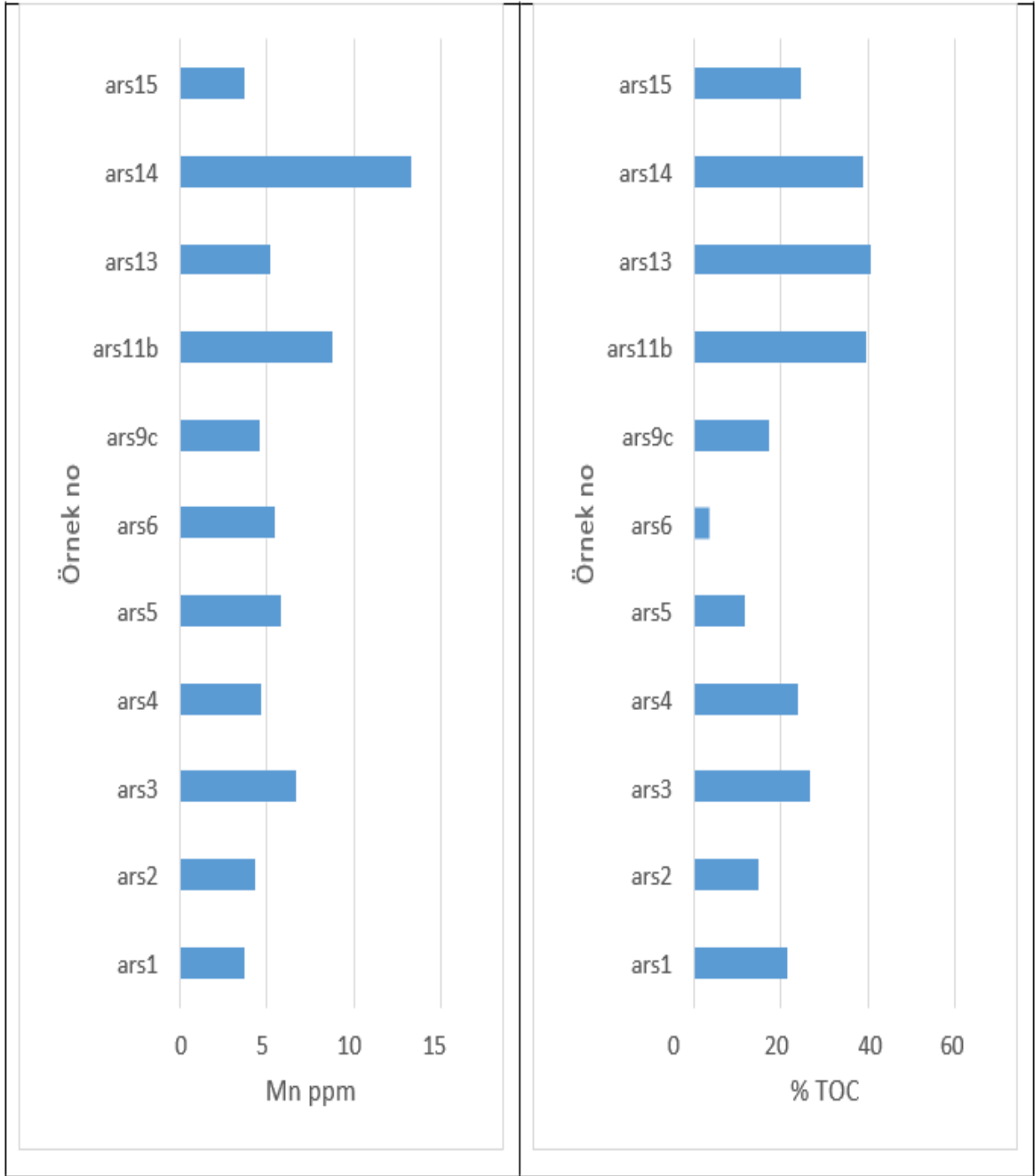
5. Tartışma ve Sonuçlar

Karbonatça zengin bitümlü kayaçlarda organik madde miktarının düşük olmasının nedenleri

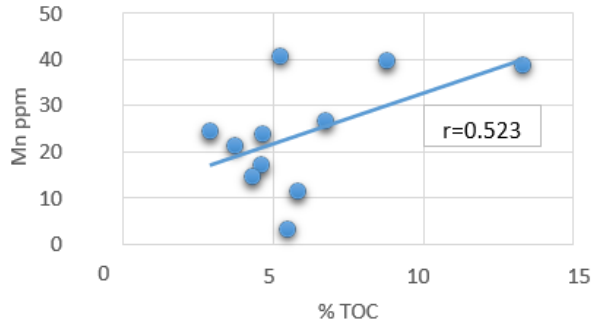
aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Organizmalar (algler ve planktonlar) deniz ve göllerin oksijen ve besince zengin üst katmanlarında yaşarlar. Bu bölgede ışık ve ısı şartları güneş tarafından temin edildiğinden bol miktarda ürerler ve çoğalırlar. Bitümlü kayaçların içerdiği organik madde miktarı yüzeydeki canlı üretkenliği ile paralellik gösterir. Yani, yüzey koşullarındaki biyolojik üretkenlik ne kadar bol ise tabanda biriken organik çamurlar olan sapropellerin de organik madde içerikleri o derece yüksek olur. Ancak, tabandaki sapropelik çamurların organik maddece zenginliğini etkileyen en önemli faktör taban sularının ve çamurların depolandığı ortamın redoks yani oksijenlenme şartlarıdır. Şayet su kütlesi bol oksijenli ise dip çamurlarına kadar ulaşabilen organik madde kalıntısı uzun süre oksijenle temas halinde kalmıştır demektir. Bu durum organik maddenin süratli bir şekilde bozunmasına ve yok olmasına yol açar. Yine bu tür ortamlar bol oksijenli olduklarından dip bölgesinde yaşayan oksijen solunumu yapan omurgasızlar örneğin solucanlar, deniz pupilleri ve istiridyeler gibi çift kabuklu ve yumuşakçalar tarafından aşırı derecede karıştırılır ve çamur yüzeyine düşmüş ve/veya henüz çamur içerisine karışmış olan organik maddeleri de çıkartarak besin maddesi olarak tüketirler. Bu nedenlerden dolayı bol oksijenli ve karbonatlı minerallerin çökmesine olanak sağlayan ortamlarda çökelen bitümlü kayaçların yani bitümlü kireçtaşı veya bitümlü marnların organik madde içerikleri genellikle killi kayaçlar olan bitümlü kiltası ve/veya bitümlü şeyllere göre oldukça düşük olmaktadır. Mangan elementi genellikle karbonat minerallerinin bileşimine giren bir elementtir. Bu nedenle bitümlü kayaçlardaki zenginleşmeleri düşüktür. Bitümlü kayaçlarda organik madde ile Mn içeriği arasındaki negatif korelasyonun nedeni olarak, genellikle anoksik koşullar altında mangan oksit/hidroksitlerin çözülmüş ilk mineraller olduğu göz önüne alındığında, negatif korelasyonun nedeninin organik maddenin

anoksik koşullarda biriktiği şeklinde yorumlanabilir. Ancak, genel kabulün tersine çalışma alanımıza ait Arslanlı sahası bitümlü kayalarında Mn ile %TOC arasında yakın bir ilişki olduğu görülmektedir (Şekil 22). Bunun nedeni Mn elementinin çökelediği redoks koşullarıyla ilişkilidir. Mn her ne kadar oksijenli ortamlarda karbonat minerali Rodokrozit ($MnCO_3$) şeklinde

çökelse de sistemde çok fazla duraylı olarak kalamaz. Ortam koşulları disoksik ve anoksik şartlara doğru değişmeye başladığında daha kararlı Monoksit/hidroksit bileşikleri şeklinde çökeler. Bu durumda ortamda oksijen yavaş yavaş eksilmeye başladığından organik maddenin de korunumu yavaş yavaş artar.

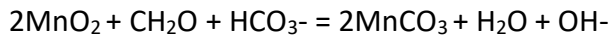


Şekil 22. Mangan ile U,Mo,Cu,V,Ni ve Zn arasındaki korelasyon ilişkisi



Şekil 23. Mangan ile %TOC arasındaki korelasyon ilişkisi

Mangan genellikle indirgenme koşulları karşılandığında serbest bırakılabilen detritik parçacıklar üzerindeki oksit kaplamalar formunda Mn-oksihidroksit (çoğunlukla MnO_2 ve $MnOOH$) olarak tortuya iletilir (Tribovillard vd., 2006). Mn-oksihidroksitler de su kolonu boyunca çökerken çözülebilir ve anoksik su sütununda Mn^{2+} olarak birikir. Kırıntılı sedimantasyon düşük olduğunda, bu, anoksik bir derin su gövdesinin kenarı boyunca Mn- oksihidroksitlerin birikmesine neden olur; burada organik madde ile reaksiyon, Mn için sadece bataklık temsil eden sekonder Mn-karbonatların oluşumuna yol açar; çünkü redoks çizgisi, daha fazla alkalın koşullara doğru bir kayma nedeniyle Mn kaybına karşı etkin bir bariyer nedeniyledir (Brumsack, 2006; Liu vd., 2006):



Yukarıdaki eşitlikten görüleceği üzere Mn-karbonatlardaki karbonun yaklaşık yarısı, organik karbon kaynaklıdır (Liu vd., 2006). Ayrıca, organik maddenin Mn-oksihidroksitler tarafından oksidasyonu, bazı piritleri de tortudan çıkarabilir (Aller ve Rude, 1988). Mn ve TOC içeriği arasındaki korelasyon ve Mn içeriği olarak azalan toplam kükürt ve pirit içeriği, Mn'nın ayrışan organik madde ile birlikte biriktiğini ve dolayısıyla en az suboksik/disoksik olarak ifade edilen orta

derecede oksik koşullar olduğunu desteklemektedir (Calvert ve Pedersen, 1996; Feng vd., 2010). Bununla birlikte, nihai diyajenetik pirit oluşumunun, Mn-oksihidroksitler çökelti içerisindeki sınırlı miktarda sülfattan Mn-karbonatlara dönüştürüldükten sonra nispeten geç gerçekleştiği anlamına gelir

6. Katkı Belirtme

Bu çalışma Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Müdürlüğü tarafından desteklenen 18B0443001 nolu Proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Müdürlüğü'ne katkılarından dolayı teşekkür ederiz. Ayrıca makalenin geliştirilmesinde eleştiri ve katkı koyan hakemlere de teşekkür ederiz.

7. Kaynakça

- Aller, R. C. and Rude, P. D., 1988, Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 751-765.
- Ando, A., Kawahata, H. and Kakegawa, T., 2006, Sr/Ca ratios as indicators of varying modes of pelagic carbonate diagenesis in the ooze, chalk, and limestone realms, *Sedimentary Geology*. 191,37-53.
- Banner, J.L., 2005, Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis, *Sedimentology* 42, 805-824.
- Bratton, J.F., Berry, W.B.N., Morrow, J.R., 1999, Anoxia pre-dates Frasnian-Famennian boundary mass extinction horizon in the Great Basin, USA. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 154, 275-292.

- Brumsack, H.-J., 2006, The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, 232, 344–361, doi:10.1016/j.palaeo.2005.05.011.
- Büyük, F., 2019, Bozcahöyük (Seyitömer/Kütahya) havzası bitümlü şeyllerinin organik jeokimyasal değerlendirilmesi ve hidrokarbon potansiyeli. Ank. Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 167s, Yayınlanmamış.
- Calvert, S.E. and Pedersen, T.F., 1993, Geochemistry of Recent Oxic and Anoxic Marine Sediments: Implications for the Geological Record. *Marine Geology*, 113, 67-88.
- Calvert, S. E., & Pedersen, T. F., 1996, Sedimentary geochemistry of manganese; implications for the environment of formation of manganiferous black shales. *Economic Geology*, 91, 36– 47.
- Carvounides, M., 1915, Seyitömer linyiti, Anadolu Osmanlı demiryolları müdüriyeti. MTA Raporu, No. 49 (yayınlanmamış), Ankara.
- Feng, X. S., L. P. Yang, C. Q. Xiang, S. T. Wu, Y. F. Zhou, and D. K. Zhong., 2010, Three-dimensional solar wind modeling from the Sun to Earth by a SIP-CESE MHD model with a six-component grid, *Astrophys. J.*, 723, 300–319.
- Humphrey, J.D., 2015, Personal communication. *Discussion of Sr and Mn Geochemistry*, 1/9/2015.
- Katz, A., Sass, E., Holland, H.D., and Starinsky, A., 1972, Strontium behavior in the aragonite-calcite transformation: An experimental study at 40-98°C. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, 36, 4, Abstract.
- Liu HF, Su XY, Li X, Zhao X, Zang L, Pan WS., 2006, Development of Prolonged Release Microspheres of Metformin Hydrochloride Using Ion Exchange Resins. *Chin. Pharm. Sci.*, 15, 155-161.
- Longman, M.W., Luneau, B.A., and Landon, S.M., 1998, Nature and distribution of Niobrara lithologies in the Cretaceous Western Interior Seaway of the Rocky Mountain region: Mountain, *Geologist*, 35, 137-170.
- Raiswell, R., Newton, R., and Wignall, P.B., 2001, An Indicator of Water-Column Anoxia: Resolution of Biofacies Variations in the Kimmeridge Illite (Upper Jurassic, U.K.), *Journal of Sedimentary Research*, 71, 286-294.
- Rowe, H., Hughes, N., and Robinson, K., 2012, The quantification and application of handheld energy-dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry, *Chemical Geology*, 324-325, 122-131.
- Sarıyıldız, M., 1990, Seyitömer (Kütahya) KB'sindeki kömürlü Neojen kayalarının jeolojisi, Dokuz Eylül Üniversitesi Araştırma Raporları, No: FBE/JEO-89-AR104, 28s, İzmir.
- Schulz H. D., Schulz H. N., 2005, Large sulfur bacteria and the formation of phosphorite, *Science*, 307, 416–418.
- Şengüler, İ., 1999, Seyitömer (Kütahya) Petrollü şeyllerin ekonomik kullanım olanaklarının araştırılması. Doktora tezi, 193 s., Ankara Üniversitesi F.B.E., Ankara.
- Tribovillard, N., Algeo, T. J., Lyons, T., Riboulleau, A. , 2006, Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update, *Chemical Geology*, 232, 12–32.
- Veizer, J. and Mackenzie, F.T., 2009, Evolution of Sedimentary Rocks in Holland, H.D. and Turekian, K.K. (eds.) *Readings from the Treatise on Geochemistry*, Elsevier, pp. 468-500.

Arslanlı (Seyitömer/Türkiye) Sahası Bitümlü Kayaçlarında Karbonat Minerali Oluşturan Elementlerin Davranışları ve Organik Madde İle İlişkileri
Behavior Of Elements Forming Carbonate Mineral In The Bituminous Rocks Of Arslanlı (Seyitömer/Türkiye) Field And Their Relations With Organic Matter

Ziegler, J., 1936, Bericht über die montangeologische Untersuchungen im Randgebiet des Kütahya Braunkohlenfeldes Seyitömer. MTA Raporu (yayınlanmamış), No. 110, Ankara