
REDOKSA DUYARLI ELEMENTLERİN İNDİRGEN ORTAMLARDAKİ JEOKİMYASAL DAVRANIŞLARINA TÜRKİYE'DEN BİR ÖRNEK: BOZCAHÖYÜK (SEYİTÖMER/KÜTAHYA) SAHASI BİTÜMLÜ KAYAÇLAR

Ali SARI^{1*}

Çağdaş Öncü ARSLAN²

¹Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, Gölbaşı/Ankara, sari@eng.ankara.edu.tr

²Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara

*Sorumlu Yazar

ARAŞTIRMA MAKALESİ – TÜRKÇE

Özet

Redoksa duyarlı elementler; Molibden (Mo), Nikel (Ni), Uranyum (U), Vanadyum (V), Bakır (Cu), Kobalt (Co) ve Çinko (Zn)'dur. Bu elementlerin detritik elementler (Al, Ti, K, Sc, Fe, Si) ve organik madde (%TOC) ile olan korelasyon ilişkileri redoks koşullarının anaoksik olduğuna işaret etmektedir. %TOC ile Mo (r.=0.933 pearson korelasyon katsayısı) ve Ni'nin (r.=0.703, pearson katsayısı) yüksek ve çok yüksek dereceli korelasyonları Mo ve Ni'in sediman içerisine taşınmasında organik maddenin çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir. %TOC'un Uranyum (U) (r.=0.484, pearson korelasyon katsayısı) ve Kobalt'la (Co) (r.=0.409 pearson korelasyon katsayısı) orta düzeydeki korelasyon ilişkileri, bu elementlerin sediman içerisine taşınmasında organik maddeye absorpsiyon ya da adsorpsiyon olduklarını belirtir. Demir (Fe) redoksa duyarlı bir element olmamasına rağmen %TOC ve Fe (r.=0.441, pearson korelasyon katsayısı) arasındaki orta düzeydeki korelasyon, sediman içerisine taşınmasında organik maddeye absorpsiyon ya da

adsorpsiyon olduğunu belirtir. Vanadyum (V) ve Çinko (Zn) elementleri genellikle güvenilir bir redoks göstergesi element olmalarına rağmen, Bozcahöyük sahasında detritik kaynaklı oldukları belirlenmiştir. Organik madde (%TOC) ile Vanadyum (V) (r.=-.0.116 pearson korelasyon katsayısı), Çinko (Zn) (r.=-.0.201, pearson korelasyon katsayısı) ve Bakır (Cu)'ın (r.=0.335, pearson korelasyon katsayısı) arasındaki çok zayıf ve zayıf düzeydeki korelasyon ilişkileri, bu elementlerin sediman içerisine taşınmalarında organik maddenin rolünün olmadığını gösterir. V ve Zn elementlerinin Bozcahöyük sahası bitümlü kayaçlarında detritik kaynaklı oldukları belirlenmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada için güvenilir redoks belirteci elementler olamazlar.

Anahtar Kelimeler: Redoks, anoksik, bitümlü şeyl, bitümlü kayaç, organik madde, Seyitömer.

Geochemical Behavior of the Redox Sensitive Elements in Reduction Environments An Example from Turkey: Bozcahöyük (Seyitömer / Kütahya) Field Bituminous Rocks

Abstract

Elements sensitive to redox; Molybdenum (Mo), Nickel (Ni), Uranium (U), Vanadium (V), Copper (Cu), Cobalt (Co) and Zinc (Zn). Correlation relationships between these elements with detritic elements (Al, Ti, K, Sc, Fe, Si) and organic matter (% TOC) indicate that the redox conditions are anoxic. High and very high correlations of % TOC with Mo ($r=0.933$ pearson correlation coefficient) and Ni ($r=0.703$, pearson correlation coefficient) indicate that organic matter plays a crucial role in the transport of Mo and Ni into the sediment. Moderate correlation relationships of % TOC with Uranium (U) ($r=0.484$, pearson correlation coefficient) and Cobalt (Co) ($r=0.409$ pearson correlation coefficient) indicate that these elements are absorbed or adsorbed into organic matter to transport into the sediment. Although iron (Fe) is not a redox-sensitive element, the moderate correlation relationships between % TOC and Fe ($r=0.441$, pearson correlation coefficient) indicates that these element are absorbed or adsorbed into organic matter to transport into the sediment. Although Vanadium (V) and Zinc (Zn) elements are generally reliable redox indicator elements, they are determined to be of detritic origin in Bozcahöyük area. Very weak and weak correlation relationships between organic matter (% TOC) and vanadium ($r=-0.116$, pearson correlation coefficient), zinc ($r=-0.201$, pearson correlation coefficient) and copper ($r=0.335$, pearson correlation coefficient) indicate that organic matter has no role in transporting these elements into sediment. V and Zn elements were found to be detritic origin in bituminous rocks of Bozcahöyük area. Therefore, they cannot be a reliable redox indicator element for this study.

Keywords: Redox, Anoxic, Bituminous Shale, Bituminous Rock, Organic Matter, Seyitömer.

1. Giriş

Bozcahöyük sahası Seyitömer (Kütahya) ilçesi sınırları içerisinde yer alır. Türkiye'nin en büyük kömür havzalarından birisi olan bu sahada tabanda oldukça kalın iki farklı kalın bir kömür çökelimi mevcut olup, serinin en üstünde ise yaklaşık 20m kalınlığında organik madde oldukça zengin olan bir bitümlü şeyl ve bitümlü marn istifi yer alır. Sahadaki bitümlü çökeller çok yüksek ilksel bitüm ve kerojen içeriğine sahip olup, havanın oksijeniyle tutuşarak kendiliğinden yanmaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Bozcahöyük sahası bitümlü şeyllerinin sahada kendiliğinden yanması

Sahadaki bitümlü çökellerde oldukça fazla olan ilksel bitüm nedeniyle çok yaygın olarak görülen bu kendiliğinden yanma nedeniyle bitümlü kayaçlar bölgede yanık seri olarak tanımlanmaktadır. Bitümlü kayaçlar; bitümlü şeyl, bitümlü kıltaşı ve bitümlü marnlardan oluşur. Ancak, ülkemizde bitümlü olan tüm kayaçlar hatalı bir şekilde bitümlü şeyl olarak

ifade edilmektedir. Hatta, bazı eski çalışmalarda çok yanlış bir şekilde "bitümlü şist" olarak tanımlanmışlardır. Bitümlü kayaçların redoksa duyarlı element içerikleri onların çökelme ortamlarının redoks koşulları, mineralojik bileşimleri ve organik madde miktarlarıyla çok yakından ilişkilidir. Örneğin, karbonat minerallerince daha zengin olan bitümlü marnların redoksa duyarlı elementler; Molibden (Mo), Nikel (Ni), Uranyum (U), Vanadyum (V), Bakır (Cu), Kobalt (Co) ve Çinko (Zn) bakımından zenginliği bitümlü şeyllere göre son derece düşüktür. Oksijenli ortamlarda redoksa duyarlı element zenginleşmeleri görülmezken, yarı oksijenli (disoksik/suboksik) ortamlarda zenginleşme kısmen, minimum oksijenli sülfidik indirgen (anoksik) ortamlarda fazla ve oksijensiz tam sülfidik (öksinik) ortamlarda ise daha fazla zenginleşirler. Redoksa duyarlı elementlerin oksik, disoksik, anoksik ve öksinik ortamlardaki zenginleşme tercihleri organik madde'ye, pirit'e, mangan oksi/hidroksitlere absorpsiyon ve/veya adsorpsiyon veya kendi sülfidli bileşiklerini oluşturma şeklinde gerçekleşmektedir. Farklı çökel havzalarındaki bitümlü kayaçların organik madde ve redoksa duyarlı element zenginleşmelerindeki farklılığın sebebi farklı redoks koşullarına sahip olmalarıdır. Çeşitli araştırmacılar redoksa duyarlı element oranlarını kullanarak depolanma ortamlarının redoks koşullarını anlamaya çalışmışlardır (Blood vd., 2013; Emelyanov & Shimkus, 1986; Frogner vd., 2001; Jones & Jenkyns, 2001; Lisitzin vd., 1980; Milne & Fitzpatrick, 1989; Peterson & Mac Donnell, 2007; Sageman & Lyons, 2007; Scherbina, 1956; Suzuki vd., 1998). Jones & Manning (1994) ve Hatch & Leventhal (1992) redoks element oranlarına (Ni/Co, V/Cr, V/(V+Ni) ve U/Th)

göre oksik, disoksik ve anoksik eşik değerleri vermişlerdir. V, U, Mo ve Re'a ek olarak, Ni, Cu, Zn, Cd, Co, Cr eser element oranları, örn. V/Mo (Piper & Calvert, 2009) ile birlikte paleoredoks koşullarını belirlemek için Ni/Co, V/Cr ile Mo/Al kullanılmıştır (Jones & Manning, 1994; Rimmer, 2004; Riquier vd., 2006). Phanerozoik sırasında (Hatch & Leventhal, 1992; Jones & Manning, 1994; Rimmer, 2004) ve geç Prekambriyen döneminde denizel sedimanların çökmesi sırasında redoks koşulunun göstergesi olarak V/(V+Ni) oranı kullanılmıştır (Guo vd., 2007). Lewan (1984) tarafından çökeltilerin kimyasal olarak değiştirilmesinin V ve Ni'nin mutlak konsantrasyonunu değiştirebileceği ancak orantılılığının sabit kalacağı ve en azından kısmen çökelme sırasında redoks potansiyeli ile kontrol edildiği gösterilmiştir. Bozcachöyük sahasının redoks koşulları başka bir makalede çok ayrıntılı olarak açıklanacaktır. Bu çalışmada; Bozcachöyük sahasında yüzeyde kendiliğinden yanmakta olan bitümlü kayaçların redoksa duyarlı element zenginleşmelerinin zenginleşme ve yitme nedenlerini, birbirleriyle olan jeokimyasal ilişkilerini ve organik madde ile olan yakınlıklarını ayrıntılı olarak açıklayacağız. Bu sahada, bugüne kadar bitümlü kayaçlardaki redoksa duyarlı elementlerle alakalı hiçbir çalışma yapılmamış olup, bu makale ile ilk kez bu elementler hakkında çok ayrıntılı bulgular ve ulaşılan sonuçlar verilecektir.

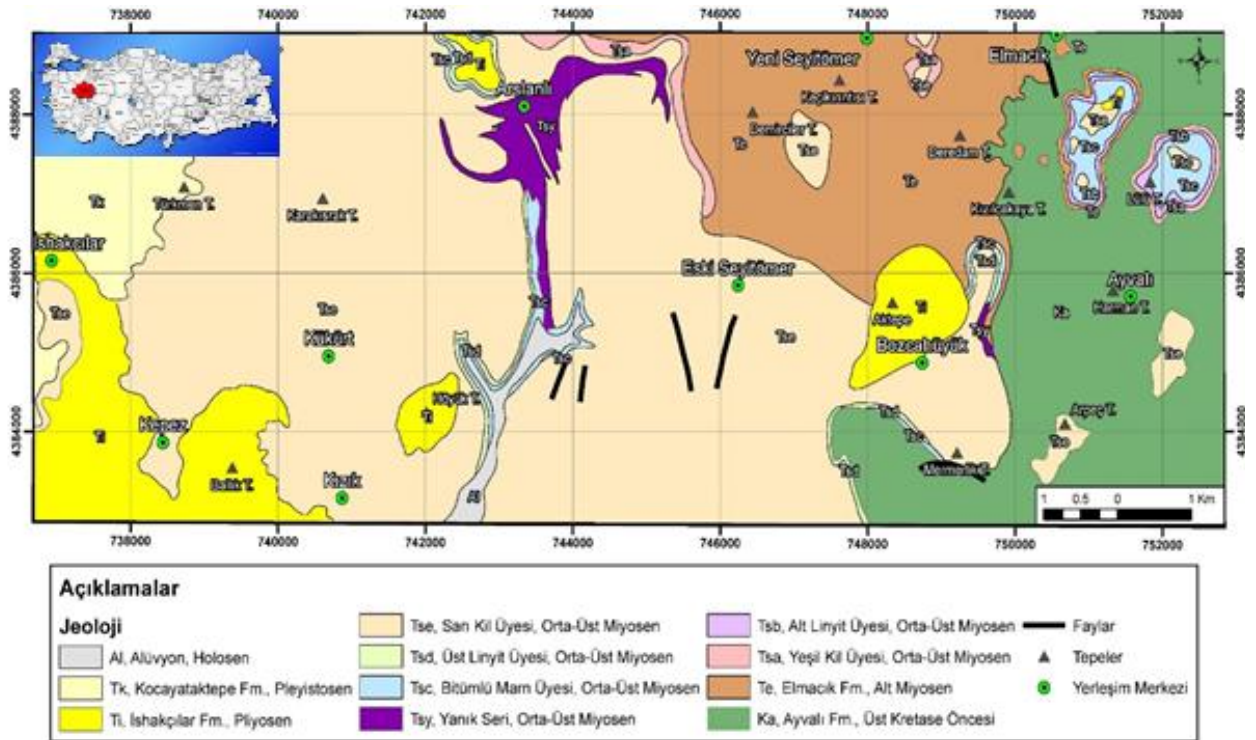
2. Materyal ve Metot

Seyitömer Formasyonuna ait bitümlü kayaçlar çok zengin bitüm içerikleri nedeniyle havanın oksijeni ile kolaylıkla kendiliğinden tutuşarak yanarlar ve okside olurlar. Bu organik madde-

nin oksidasyonu nedeniyle sahada bitümlü kayaçların yüzeyleri çoğunlukla kireç beyazı rengindedir. Bu tür olumsuzluklardan etkilenmemek için bu çalışmada incelenen 25 adet bitümlü kayaç numunesi Formasyonunun okside olmamış bölümünden, yüzeyden yaklaşık 20–30 cm'lik bölümü çıkarıldıktan sonra alındı. Alınan tüm numuneler sonradan olabilecek kirlenmeler ve oksidasyondan etkilenmemeleri için plastik torbalarda muhafaza edildi. Laboratuvar ortamında jeokimyasal analizden önce tüm numuneler ezildi ve harmanlandı. Bu çalışmada bitümlü kayaçların organik madde (%TOC) miktarları kullanılmış olup, analizler Türkiye Petrollerinde yapılmıştır. Bu amaçla yapılan Rock-Eval piroliz analizi, Türkiye petrolleri'nin (TP) Jeokimya Araştırma Laboratuvarlarında Rock Eval-VI cihazı ile gerçekleştirildi. Standart olarak IFP 160,000 (Institut Francais Petrole) kullanılmıştır. Organik madde değerlendirmeleri sırasında Tissot & Welte (1984) ile Peters & Cassa (1994)'den yararlanıldı. Bitümlü kayaçlara ait element analizleri, Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kalibrasyon standartları 0.0005 ppm –5.0 ppm arasındaki 11 adet farklı noktadan çizildi. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS), elementleri kalitatif ve kantitatif olarak tayin edebilen, izotopları saptayabilen bir tür kütle spektrometresidir. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) analizi için birçok elementin tayin sınırı milyarda birden (ppb, pounds per billion) daha düşüktür. Bu nedenle (ICP-MS) analizi bitümlü kayaçlarda iz element tayini ve miktarının belirlenmesi için en uygun metottur.

3. Stratigrafi

Seyitömer Havzası'ndaki oldukça kalın linyit kömür damarları ile kömür istifi üzerine çökelmiş ve havanın oksijeni ile kendiliğinden yanan bitümlü kayaçlar pek çok bilim insanlarının dikkatini çekmiş başta Carvounides (1915), Ziegler (1936), Sarıyıldız (1990), Şengüler (1999) ve Büyük (2019) olmak üzere çeşitli araştırmacı ve bilim insanı tarafından ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Bu makalede havzadaki çökel istifinin adlandırılmasında Şengüler (1999) tanımlaması kullanılmıştır. Havzanın temelini Kretase yaşlı Ayvalı Formasyonu oluşturmuştur; serpantin, radyolarit ve kristalize kireçtaşlarından meydana gelmektedir. Temel kayaçları üzerine uyumsuz olarak Alt Miyosen yaşlı Elmacık Formasyonu gelir birim; konglomera, kumtaşı ve kilitaşından oluşur. Elmacık Formasyonu üzerine Şengüler (1999) tarafından yeşil kil, alt linyit, bitümlü marn, üst linyit ve sarı kil üyeleri olmak üzere 5 üyeye ayrılarak incelenmiş olan Orta-Üst Miyosen yaşlı Seyitömer Formasyonu uyumlu olarak gelir. Orta-Üst Miyosen yaşlı Seyitömer Formasyonu üzerine ise Pliyosen yaşlı İshakçılar Formasyonu uyumsuz olarak gelir; marn, tuf ardalı silisifiye kireçtaşlarından oluşur. Pliyosen yaşlı İshakçılar Formasyonunun da üzerine az tutturulmuş kum, kil ve çakıllardan oluşan Pleyistosen yaşlı Kocayataktepe Formasyonu uyumsuzlukla gelir. Tüm istifin üzerinde ise yine uyumsuz olarak güncel alüvyonlar yer alır (Şekil 2).



Şekil 2. Seyitömer/Kütahya jeoloji haritası (Şengüler, 1999; Büyük, 2019).

4. Jeokimyasal İncelemeler

4.1. Redoksa Duyarlı Elementlerin Jeokimyasal Davranışları

Redoksa duyarlı elementler su kolonundan organik maddece zengin çökeller içerisine farklı şekillerde taşınır ve sedimentlerde zenginleşirler.

Bu taşınma şekilleri;

1. Organik maddeye absorp veya adsorp olarak,
2. Metal sülfidler şeklinde örn. FeS_2 , CuS , ZnS vb.,
3. Pirite absorp veya adsorp olarak,

4. Mangan oksit/hidroksitlere absorp veya adsorp

Şeklinde olur.

Oksijenli taban suyu şartlarında organik madde hem oksijen tarafından oksijenlenerek yok olur, hem de oksijenli şartlarda dip sedimanları üzerinde ve içerisinde yaşayan canlılar tarafından besin maddesi olarak tüketilirler. Ayrıca, oksijenli şartlarda kükürt yokluğu nedeniyle başta pirit olmak üzere sülfidli bileşiklerin çökmesi gerçekleşmez. Dolayısıyla bitümlü kayaçların hem organik maddece ve hemde redoksa duyarlı elementlerce zenginleşmelerinde ortamın redoks koşulları son derece önemlidir. Tribovillard vd. (2006)'ne göre

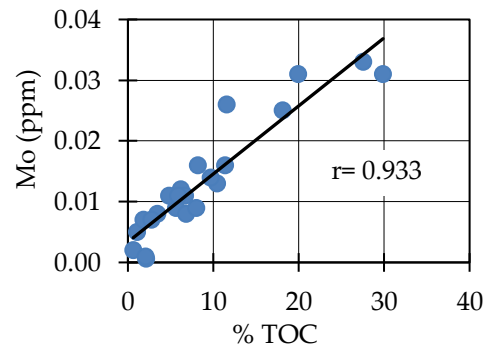
eser elementler, indirgen şartlarda sedimentlerin çökeltmesi veya diyajenezi sırasında pirit içine dahil edilebilir. Bu elementlerin bazıları (örn. Cu, Ni, Zn) organik madde (OM) ile ilişkili olarak su kolonundan tortullara aktarılabilir ve pirit ile ilişkili olarak da tortularda tutulabilir.

4.2. Molibden'in Jeokimyasal Davranışı

Molibden, paleoredoks koşullarının belirlenmesinde en güvenilir elementlerin başında gelir. Algeo & Lyons (2006)'ya göre modern öksinik ortamlarda, Mo genellikle TOC ile pozitif korelasyonlu olmasına rağmen, zenginleşme derecesi Mo kaynağına kesinlikle bağlıdır. Mo, oksik koşullarda molibdat (MoO_4^{2-}) olarak çözelti içinde bulunur. Otojenik Mo çözülmüş sülfürlerin, molibdatı (MoO_4^{2-}) tiyomolibdatlara dönüştürdüğü serbest hidrojen sülfür (H_2S) mevcudiyetinde öksinik koşullarda zenginleştirilir. Mo, organik madde çökmesi ile çökeltilerin içine geçer ve su kolonundaki Mn ve Fe-oksihidroksit (MnOOH , FeOOH) parçacıklı taşımalarla güçlendirilebilir (Tribovillard vd., 2006; Algeo & Tribovillard, 2009; Tribovillard vd., 2012). İncelenen örneklerde Mo ile TOC arasındaki çok yüksek korelasyon ($r = 0.933$, pearson korelasyon katsayısı) Mo çökeliminde organik maddenin çok etken rol oynadığına, Mo'nin organik maddeye absorp ve/veya adsorp olduğuna ve çökeltme ortamının redoks koşulunun da sülfürlü olduğuna işaret eder (Şekil 3).

Molibden, oksijenli sularda MoO_4 içinde Mo^{6+} formunda bulunur ve mangan oksi-hidroksitlere emdirilebilir ve genel olarak humik maddeler ve organik madde ile absorbe edilir veya kompleks haline getirilebilir. Anoksik koşullar

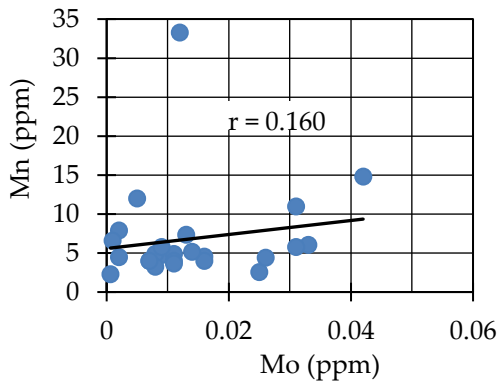
altında, Mo, sülfürlenmiş organik madde ile kompleks hale getirilebildiği anoksik diyajenetik ortamda daha az çözünür ve otojenik olarak çökeltilmiş Mo^{4+} 'ya indirgenir (Tribovillard vd., 2004). Rowe vd. (2012)'ye göre molibden, ortalamanın üstünde bir değer gösterdiğinde plaeo-redoks ortamlarını tanımlamak için kullanılır. Oksik koşullar altında Mo genellikle Mn-oksihidroksitler tarafından sediment yüzeyinde kolayca yakalanır, ancak alt oksik koşullar altında önemli bir zenginleşme sağlanamaz (Bertine & Turekian, 1973; Berrang & Grill, 1974; Calvert & Pedersen, 1993; Crusius vd., 1996). Molibdat (MoO_4^{2-}) anyonu, disoksikten anoksik sulara indirgemeye girdikten sonra Mo oksijenden kurtulur ve Mn-oksihidroksit komplekslerine adsorbe olur. Mo, Fe-sülfidler tarafından alınır ve oksik deniz ortamlarında ferromanganez kabukları ve Mn nodülleri şeklinde Mn-oksihidroksitlerle birlikte çökeler (Scott & Lyons, 2012). Çalışma alanımıza ait örneklerdeki Mn ile Mo arasındaki çok zayıf korelasyon ilişkisinin olması ($r = -0.160$, pearson korelasyon katsayısı) Mo'nin çökeliminde Mn-oksihidroksit komplekslerinin etkisinin olmadığını gösterir (Şekil 4).



Şekil 3. Mo elementi ile %TOC arasındaki korelasyon ilişkisi.

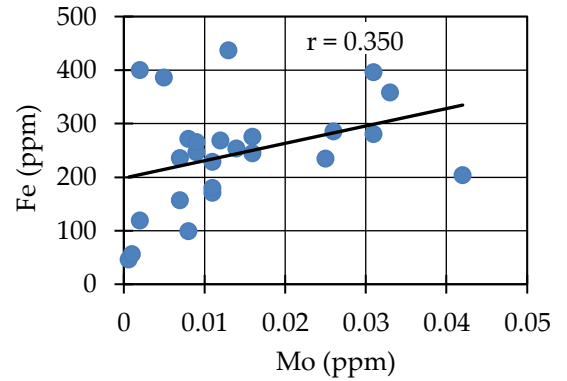
Mo'nun belirgin miktarlarda tortu içine katılması için tek yöntem, öksinik veya H₂S bakımından zengin sularda otojenik zenginleştirme yöntemidir. Bu koşullar altında, molibdat anyonunun indirgenmesinden serbest kalan Mo, organik tiyomolibdatları (Mo-S organik bileşikleri) ve Mo-Fe-S komplekslerini oluşturur. Bundan sonra, tiyomolibdatlar ve Mo-Fe-S kompleksleri, otojenik pirit veya S'ce zengin organik moleküller tarafından temizlenir. Dolayısıyla pirit ve organik moleküllerle yakın bir ilişki söz konusudur. Çalışma alanımıza ait bitümlü numunelerde Mo'le Fe elementi arasında zayıf korelasyon ($r = 0.350$, Pearson korelasyon katsayısı) ilişkisinin olması, Fe'in pirit şeklinde çöklediği varsayıldığında Mo'nin çökeliminde pirit'in etkisinin çok az olduğuna işaret eder (Şekil 5).

Molibden disoksik/suboksik, anoksik ve öksinik koşullarda genellikle U ve V'la birlikte zenginleşir. Ancak, incelediğimiz numunelerde Mo'nin V'la çok zayıf korelasyonu ($r = -0.065$, Pearson korelasyon katsayısı) ve U'la olan zayıf düzeydeki korelasyon ilişkisi ($r = 0.387$, Pearson korelasyon katsayısı) Mo'nin bitümlü

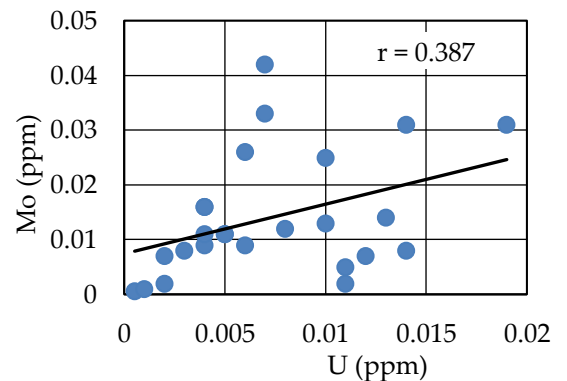
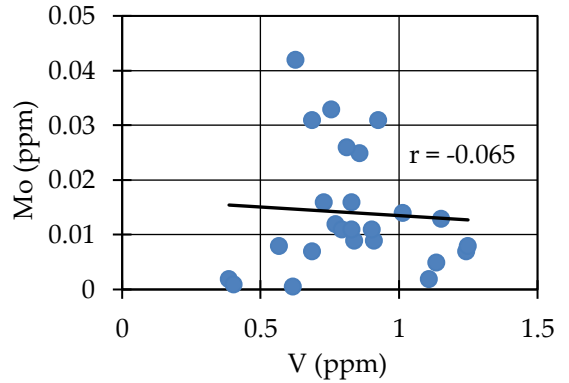


Şekil 4. Mo ile Mn elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

çökeller içerisinde zenginleşmesinde U ve V'la benzer jeokimyasal süreçleri takip etmediğine işaret eder (Şekil 6). Burada, Mo ile V arasın-



Şekil 5. Mo ile Fe elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.



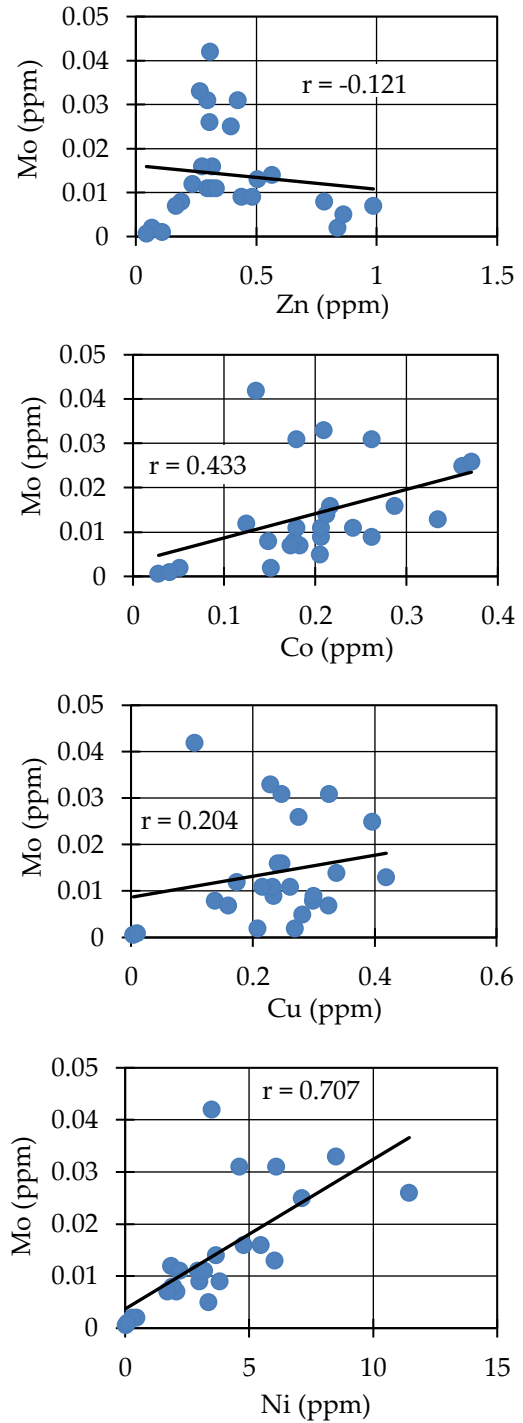
Şekil 6. Mo ile U ve V elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

daki korelasyon ilişkisi dikkatli olarak incelendiğinde Mo'nin 0.02 düzey çizgisi sınırı dikkate alındığında burada iki grup örnek kümesinin olduğu dikkati çekmektedir. V değerinin 1.0 ppm'in üzerinde olduğu örnekler dikkate alınmasaydı ya da ihmal edilseydi aslında Mo-V arasında pozitif bir ilişkinin olduğu dikkati çekmektedir. Bu da bize Bozcahöyük sahasında çökeltme ortamının gerçekte sülfidik bir ortam olduğunu fakat zaman zaman ortamın kısmen oksijenliği işaret etmektedir.

Disoksik/suboksik, anoksik ve öksinik koşullarda genellikle bitümlü kayaçlarda Mo, V, Cu, Ni, Zn, Co zenginleşmeleri görülür. Ancak, incelediğimiz numunelerde Mo'nin Zn'la ($r = -0.121$, pearson korelasyon katsayısı) çok zayıf korelasyon ilişkisi, Cu'la olan ($r = 0.204$, pearson korelasyon katsayısı) zayıf ve Co'la olan ($r = 0.433$, pearson korelasyon katsayısı) orta derece korelasyonları ve Mo'nin Ni'le olan yüksek düzeydeki ($r = 0.707$, pearson korelasyon katsayısı) korelasyon ilişkileri Mo'nin Bozcahöyük sahası bitümlü kayaçlarındaki zenginleşmesinde Cu, Ni, Zn, Co'la benzer jeokimyasal süreçleri takip etmediğine işaret eder (Şekil 7).

4.3. Uranyum'un Jeokimyasal Davranışı

Uranyum, anoksik koşullarda U(VI)'dan U(IV)'e indirgenir. U'un otojenik olarak zenginleşmesi gerçekte su sütununda değil, çökeltilerde gerçekleşir. Uranyum, genellikle karbon yağmuru oranı ve anoksik (sülfidik olmayan) fasiyeslerde organik karbon içeriği ile iyi bir korelasyon gösterir (Algeo & Maynard, 2004; Tribovillard vd., 2006). Anoksik koşullar altında U, humik asitlerde organik-metal li-

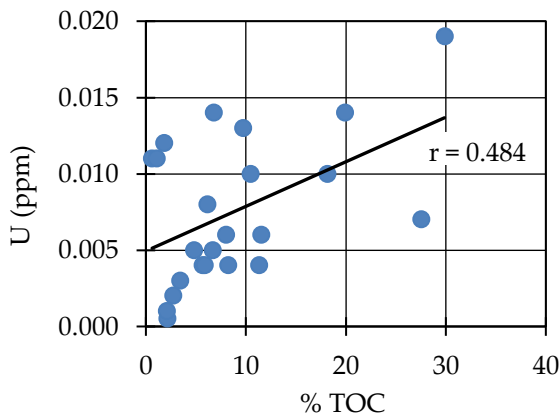


Şekil 7. Mo ile Cu, Zn, Co ve Ni elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

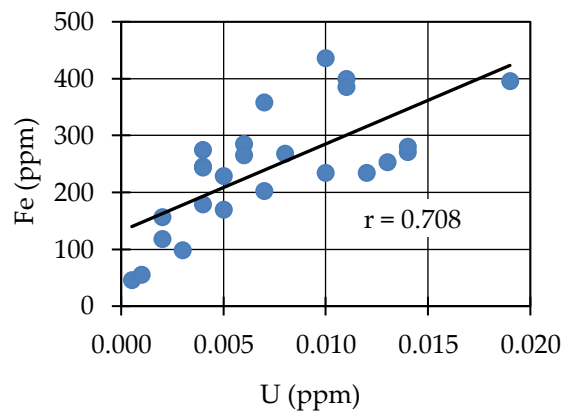
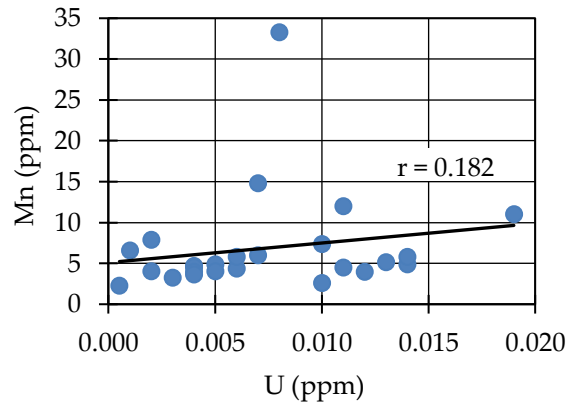
gandlarının oluşumu ve Uranin (UO_2) çökmesi ile U^{4+} olarak su sütundan çıkarılır (Calvert & Pedersen, 1993; Algeo & Maynard, 2004). Redoks koşulları organik maddece zengin çökellerdeki U zenginleştirmelerinin büyüklüğü üzerinde çok belirgin bir rol oynar. İndirgeyici koşullar U'nun UO_2 , U_3O_7 veya U_3O_8 olarak tortulaşmasını ve ayrıca U'un organik maddeye adsorbsiyonunu artırır, çünkü çözünür U(VI) tortu - su ara yüzeyinin altında çözünmeyen U(IV) 'e indirgenir (Tribovillard vd., 2006; Algeo & Tribovillard, 2009). Çalışma alanına ait bitümlü örneklerde U ve TOC arasındaki orta düzeydeki korelasyon ($r = 0.484$) ilişkisi çökeltme ortamının disoksik ve/veya anoksik (sülfidik olmayan) bir fasiyesde olduğuna işaret eder (Şekil 8).

Uranyum, oksidatif hava koşullarıyla üst kıta kabuğundaki çeşitli aksesuar fazlarından (örn. zirkon, apatit, manyetit, uraninit) harekete geçirilir ve nehirler tarafından oksijenli deniz suyunda çözünebilir U(VI) olarak biriktiği okyanuslara taşınır ve muhafazakâr davranış sergiler (Langmuir, 1978; Dunk vd., 2002; Algeo &

Tribovillard, 2009). Çalışma alanımıza ait bitümlü numunelerde U ve Mn ($r = -0.182$) arasındaki negatif ve/veya çok zayıf korelasyon ilişkisi ve Bozcachöyük sahası bitümlü kayaçlarında uranyum zenginleşmesinde Mn oksihidroksitlerin hiçbir etkisinin olmadığına işaret eder (Şekil 9). Oysaki, U ve Fe ($r = 0.708$) arasındaki yüksek korelasyon ilişkisi ve Fe'in pirit fazında çökeldiğini varsaydığımızda Bozcachöyük sahası bitümlü kayaçlarındaki uranyum zenginleşmesinde piritin çok önemli bir etkisinin olduğuna işaret eder (Şekil 9).



Şekil 8. U elementi ile %TOC arasındaki korelasyon ilişkisi.



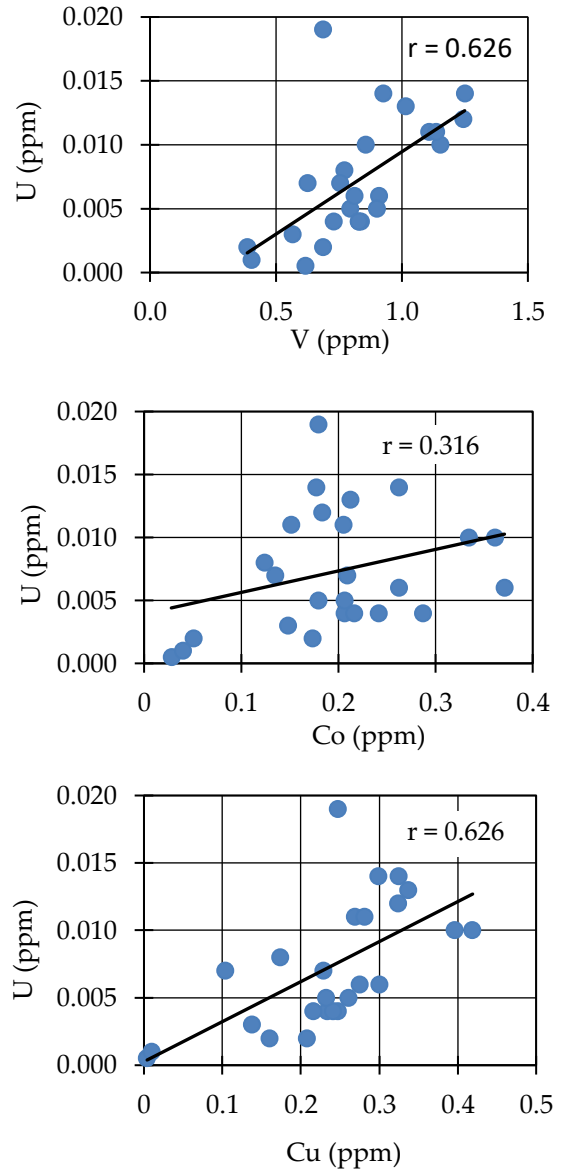
Şekil 9. U ile Fe ve Mn elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

Anoksik çökeltilerdeki indirgenmiş U(IV) birimi, deniz suyu U'nun anoksik gözenekli sularına yayılmasının ardından U(VI)'nın mikrobiyal yolla indirgenmesi ile gerçekleşir (Klinkhammer & Palmer, 1991; Anderson & Lewis, 2014). Suboksik çökeltilerdeki (yani O₂ penetrasyonu sediman-su ara yüzeyinin <1 cm altında) Uranyum tutulumu, Tissot & Dauphas (2015) tarafından hesaplandığı gibi, anoksik dip sularının üstündeki sedimanlardan 14 kat daha düşük bir oranda gerçekleşir. Algeo & Tribovillard (2009)'e göre Mo'nun tersine, çözülmüş H₂S'nin varlığı sedimanlarda U'nun gömülme oranı için daha az önemlidir, burada daha önemli olan çökelti gözeneklerindeki koşulların indirgen olmasıdır. İncelenen numunelerde U'un V (r = 0.626) ve Cu'la (r = 0.626) yüksek korelasyon ilişkisi vardır (Şekil 10).

Ancak, V elementlerinin detritik elementlerle olan Al'la (r = 0.954), Sc'la (r = 0.890 pearson korelasyon katsayısı) ve K'la olan (r = 0.865) çok yüksek korelasyon ilişkileri U'un Bozcahöyük sahası bitümlü kayaçları için çok güvenilir bir redoks göstergesi element olamayacağına işaret eder (Şekil 11).

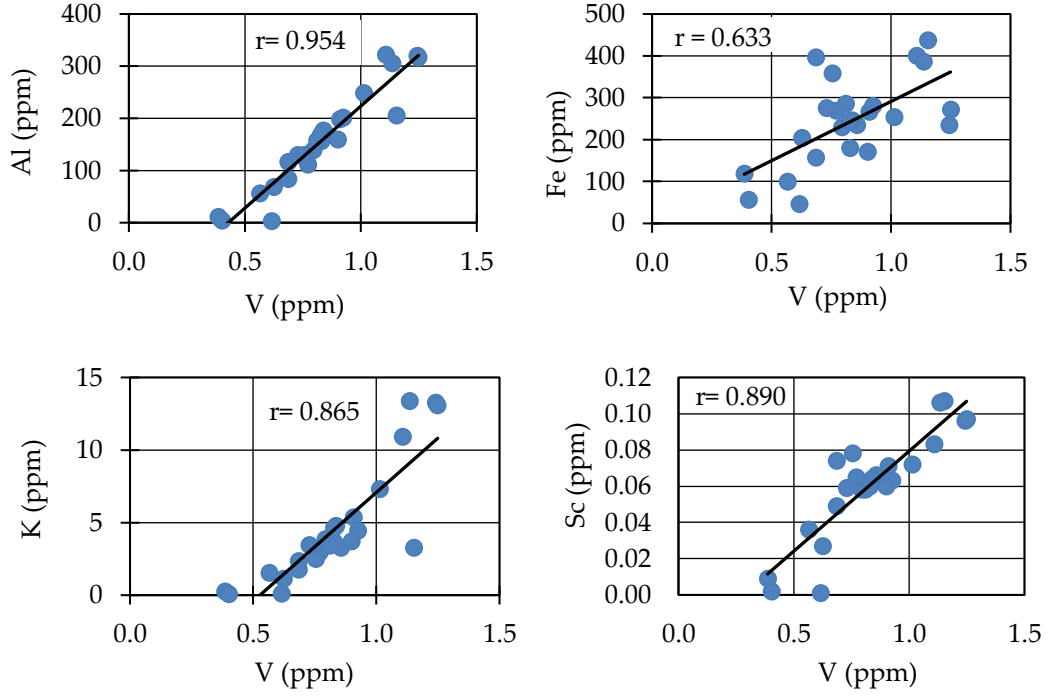
U'un Zn'la (r = 0.641) yüksek dereceli korelasyon ilişkisi varken, Ni'le (r = 0.280) zayıf dereceli korelasyon ilişkisi vardır (Şekil 12).

Tribovillard vd. (2006)'ne göre Uranyum; normal olarak oksijenlenmiş deniz sularında karbonat anyonlarına bağlı ve oldukça kolay çözünen U(VI) katyonu olarak bulunur. Uranyum suboksik ortamda çökeltilere Mo'ne göre daha yüksek verimlilikte çıkartılırken, Mo ise öksinik ortamlarda çökeltilere daha etkin bir şekilde çıkarılır (Crusius vd., 1996; Morford & Emerson, 1999; Morford vd., 2005; Algeo &

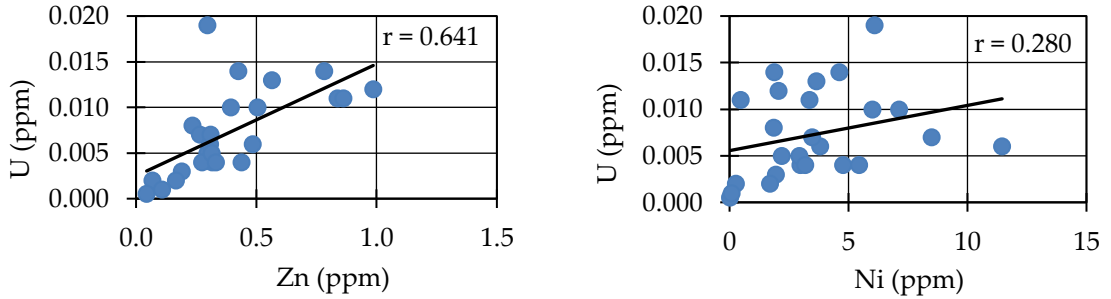


Şekil 10. U ile V, Cu ve Co elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

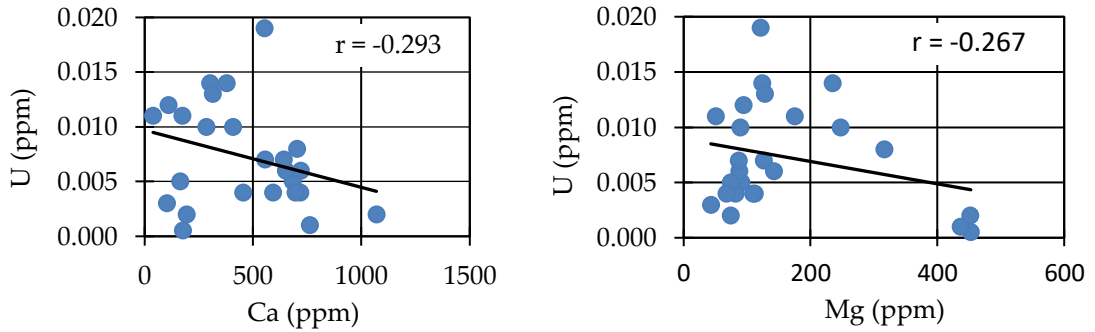
Tribovillard, 2009). Çalışma alanımıza ait bitümlü örneklerde U ile Ca (r=-0.293) ve Mg (r=-0.267) arasındaki çok zayıf düzeydeki korelasyon ilişkisi Uranyum'un çökeltimi sırasında kalsit ya da dolomit ile ilişki kurmadığına işaret eder (Şekil 13).



Şekil 11. V ile Al, Fe, K ve Sc elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.



Şekil 12. U ile Zn ve Ni elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.



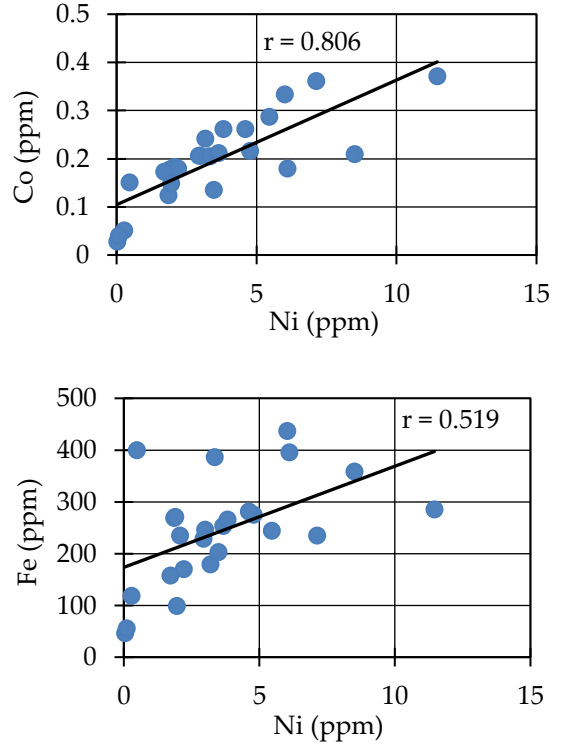
Şekil 13. U ile Ca ve Mg elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

4.4. Nikel'in Jeokimyasal Davranışı

Ni'de Co gibi sülfidik indirgen ortamlarda piritin yapısına girer veya eşit olarak dağılmış nano-çökeltilere dahil edilebilir. Gregory vd. (2015)'e göre Ni, çoğu diyajenetik piritte zenginleşme eğilimindedir ve metamorfizma veya hidrotermal olaylardan güçlü bir şekilde etkilenmez. Tribovillard vd. (2006)'ne göre organik yapıdaki Ni, organik maddenin (OM) bozulmasıyla, gözenek sularına öksinik koşullar altında serbest bırakılabilir, pirit içine dahil edilebilir. Organik madde çökelişi, nikel ve bakırı sudan bünyesine alabilecek kadar önemli olduğu sürece hem Ni hem de Cu, tortuya organik madde birikiminin göstergesi olarak kabul edilir ve genellikle organik madde oksidasyonu sırasında Ni serbest bırakıldıktan sonra uygun şartlar sülfid mineraleri formunda ayrılmalarına izin verir (Tribovillard vd., 2006). Çalışma alanımıza ait bitümlü numunelerde Ni'in Co'la ($r = 0.806$) ve Fe'le ($r = 0.519$) olan çok yüksek ve orta düzeyde korelasyonları aralarında önemli bir ilişkinin olduğunu göstermektedir (Şekil 14), bu da Ni'in Co'la birlikte pirit ile ilişkili olduklarını düşündürmektedir.

4.5. Vanadyum'un Jeokimyasal Davranışı

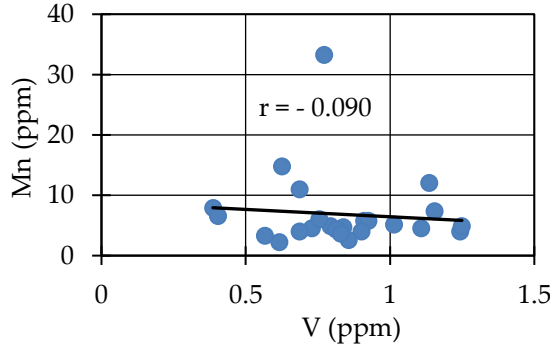
Tribovillard vd. (2006)'ya göre Vanadyum'un redoks jeokimyası molibdeninkine çok yakındır. Oksijenlenmiş sularda V, vanadat oksianyonlarda VO_4^{2-} yaygın olarak V(V) değerlik halinde bulunur. Mo gibi, V'da yaygın olarak Mn ve Fe-oksihidroksitlere adsorbe olur ve tabandaki çökeltilere taşınmasını sağlar. Vanadat hem Mn-hem de Fe-oksihidroksitleri (Wehrly & Stumm, 1989) ve muhtemelen kaolinit üzerine adsorbe olur (Breit & Wanty, 1991). Morford & Emerson (1999) ile Algeo &



Şekil 14. Ni ile Co ve Fe elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

Maynard (2004)'e göre de V oksijenli sularda, mangan ve demir oksihidroksitleri üzerine adsorbe edilen HVO_4^{2-} ve $H_2VO_4^+$ gibi vanadat iyonik türlerde V^{5+} olarak bulunur. Zayıf indirgeyici koşullar altında V, V^{4+} 'e, VO^{2+} 'ye, metal oksihidroksitlere ve organik maddelere daha güçlü bir şekilde bağlanan VO^{2+} 'ye indirgenir. Daha kuvvetli indirgeyici koşullar altında, V, jeoporfirinler üzerine emilen veya partiküller oksit veya hidroksit olarak çökeltilmiş olan V^{3+} 'e indirgenir. Sülfidik anoksik diyajenetik aşamada ve sülfidik olmayan anoksik diyajenetik aşamadaki bu iki yönlü davranış, organik madde içinde V konsantrasyonuna ve sülfidlerde ise daha az V konsantrasyonuna yol açar, oysa sülfidik anoksik diyajenezde V esas

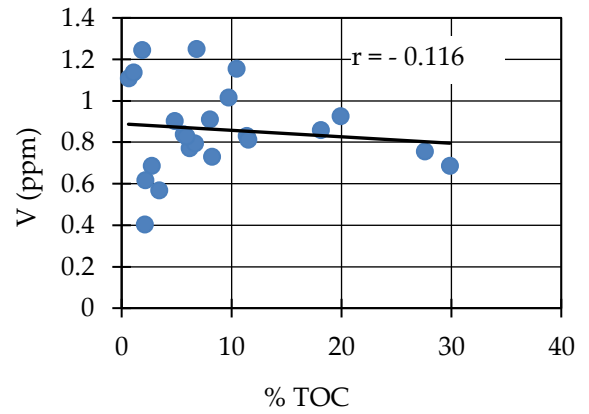
olarak sülfürlerle ilişkilidir. İncelenen numunelerde V'un Mn'la olan negatif korelasyonu ($r = -0,090$) V'un çökeliminde Mn-oksihidroksitlerin etkili olmadığını gösterir (Şekil 15)



Şekil 15. V ile Mn elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

Vanadyum'un detritik kaynak belirteçleri olan Fe'le ($r = 0.633$) yüksek düzeyde korelasyon ilişkisi yanında, K ($r = 0.865$), Al ($r = 0.954$) ve Sc elementleri ile ($r = 0.890$) çok yüksek düzeyde korelasyon ilişkisinin olduğu görülmektedir (Şekil 11). Bu da V'un Bozcachöyük sahası bitümlü kayaçları için kökensel olarak detritik kaynaklı bir element olduğunu, kayaç içerisinde zenginleşmesi sırasında pirit ve organik madde ile hiçbir ilişki kurmadığını ve redoks göstergesi olarak kullanımının da uygun olmadığını göstermektedir. Su sütunundaki indirgeyici anoksik koşullarla birlikte organik asitlerin varlığında çökelen çözülmeyen vanadil hidroksit bileşiklerini oluşturmak üzere V(V)'den V (IV) 'e indirgenir. Bununla birlikte, Mo'den farklı olarak, öksinik koşulların varlığı, anoksiklik ya da disoksikliğe kıyasla burada V zenginleşmesini mutlaka artırmaz. Bu nedenle V, anoksikliğin mükemmel bir göstergesidir, ancak mutlaka öksinikliğin göstergesi

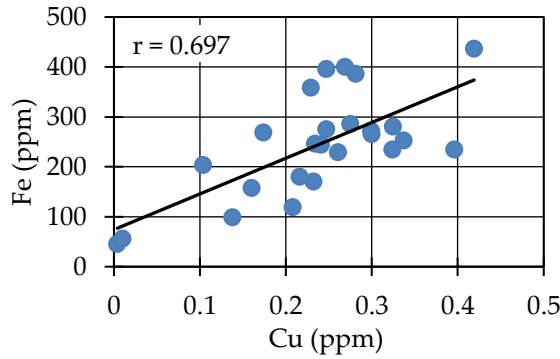
değildir. İncelediğimiz numunelerde Vanadyum Mo'le ($r = -0.065$) ve %TOC'la ($r = -0.116$) çok zayıf korelasyon ilişkileri göstermektedir (Şekil 6, Şekil 16). Bu veriler, redoks şartları anoksik ve/veya öksinik olan pek çok bitümlü şeyl çökelim havzasında önemli bir redoks göstergesi olan Vanadyum'un Bozcachöyük sahası bitümlü kayaçlarında redoks belirteci bir element olmadığını işaret eder.



Şekil 16. V elementi ile %TOC arasındaki korelasyon ilişkisi.

4.6. Bakır'ın Jeokimyasal Davranışı

Cu (II) öksinik indirgeyici koşullar altında Cu (I) 'e indirgenir ve düşük konsantrasyonlarda Ni ve Co ile benzer şekilde piritle birleşir, ancak yüksek konsantrasyonlarda Cu-taşıyan sülfürlerin oluşumu tipiktir (Gregory vd., 2015; Tribovillard vd., 2006). Cu ayrıca organik maddenin bozuşmasıyla gözenekli sulara salınabilir, partiküllü Fe-Mn-oksihidroksitler üzerine adsorbe olur ve/veya otojenik nontronit veya simektit mineralleri ile diyajenetik olarak çökellerde birikir. Örneklerimizde Cu'nun Fe'le yüksek bir korelasyon ($r = 0.697$) ilişkisinin olduğu görülmektedir (Şekil 17). Bu durum



Şekil 17. Cu ile Fe elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

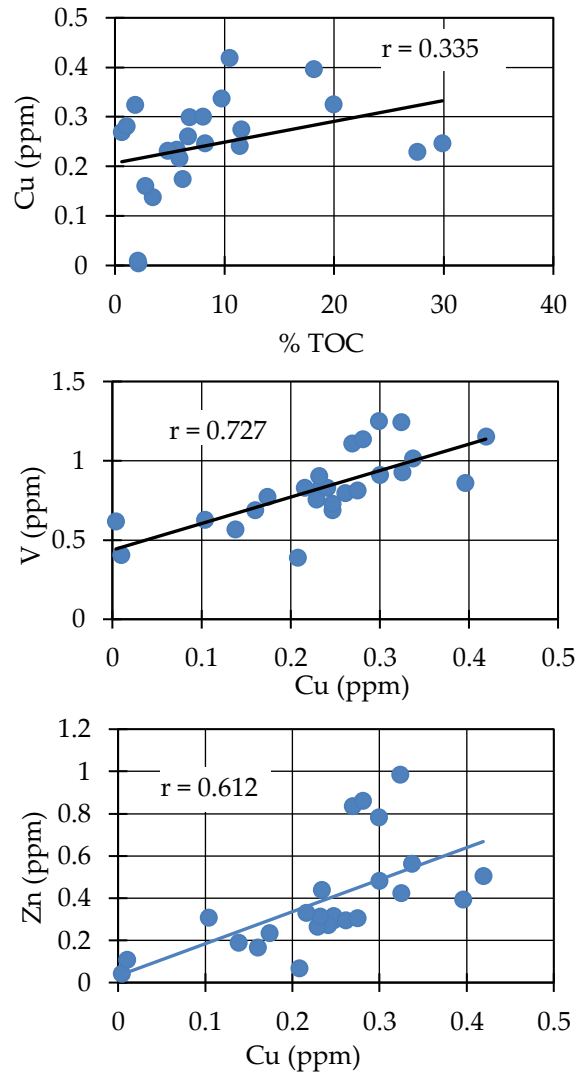
Cu'ın çökeliminde Fe-oksihidroksitlerin etkili olduğunu göstermektedir.

Cu'ın detritik kökenli elementlerle çok yüksek dereceli korelasyon ilişkisi kuran V'la ($r=0.727$) ve Zn'la ($r = 0.612$) yüksek dereceli bir korelasyon ilişkisi kurması bu çalışmada, Cu'ın da detritik kökenli bir element olduğuna işaret eder (Şekil 18). Ayrıca, Cu'ın Mo'le ($r=0.204$) ve %TOC'la da ($r = 0.335$) zayıf dereceli korelasyon ilişkileri bulunmaktadır (Şekil 7, Şekil 18). Bu nedenle Bozcahöyük sahası bitümlü kayaçları için bakır elementi çok güvenilir bir redoks belirteci element değildir.

4.7. Kobalt'ın Jeokimyasal Davranışı

Gregory vd. (2015), Co'ın daha çok pirit yapısına veya eşit olarak dağılmış nano inklüzyonlara dahil olduklarını göstermişlerdir. Tribovillard vd. (2006), güçlü detritik etkisi nedeniyle Co'yu güvenilir bir redoks belirteci olarak kullanma konusunda endişelerini dile getirmiştir. Al, K, Ti, Sc, Fe ve Si gibi detritik kökenli elementler oksijenli su kolonlarında çöken sedimentlerde zenginleşirler ve bu nedenle bitümlü çökellerde organik maddeyle ya

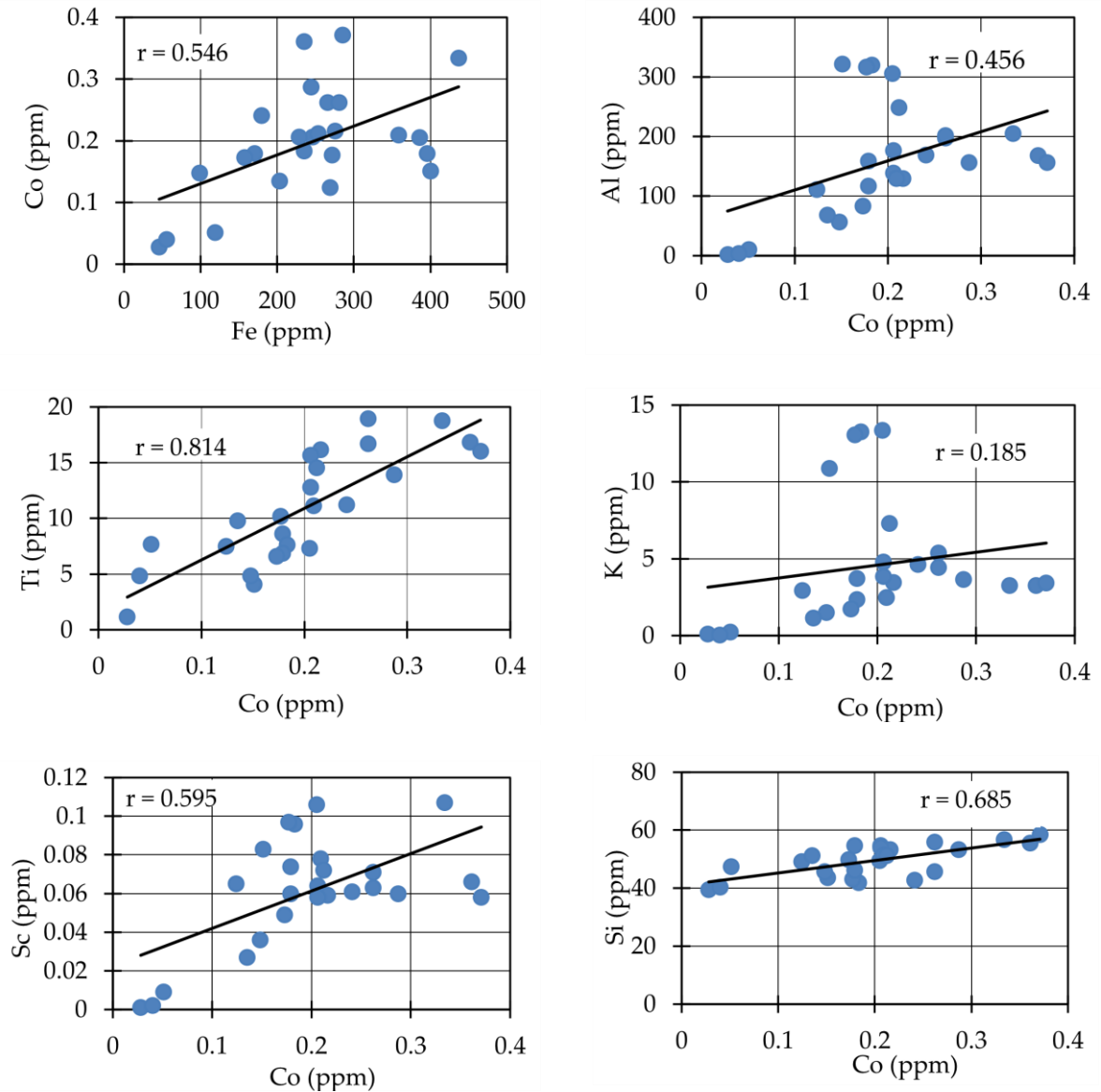
ilişkileri yoktur ya da çok zayıf korelasyon ilişkisi kurarlar. İncelenen örneklerde; Co'ın Fe'le orta düzeyde korelasyon ($r = 0.546$) ilişkisi vardır (Şekil 19). Co'ın çökeliminde Fe-oksihidroksitlerin yanında aynı zamanda Fe'nin önemli bir bölümünün de pirit fazında olduğunu varsayarsak, Co'ın pirit fazında da bir miktar çökeleminin olduğunu göstermektedir.



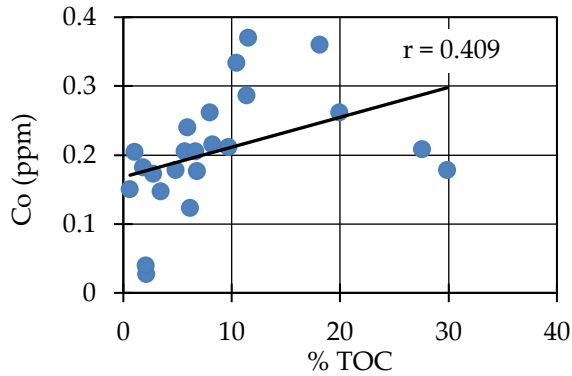
Şekil 18. Cu ile %TOC ve V, Zn elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

Ayrıca, Co'nun detritik belirteçler olan K ($r=0.185$) ile çok zayıf korelasyon ilişkisi dışında, Al ($r=0.456$), Sc ($r=0.595$), Si ($r=0.685$) ve Ti ($r=0.814$) ile orta, yüksek ve çok yüksek düzeyde korelasyon ilişkisinin olduğu görül-

mektedir. Bu da Co'nun kökensel olarak detritik kaynaklı olduğunu, redoks göstergesi bir element olarak kullanımının güvenilir olmadığını göstermektedir (Şekil 20).



Şekil 19. Co ile Fe, Al, Ti, K, Sc ve Si elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi



Şekil 20. Co elementi ile %TOC arasındaki korelasyon ilişkisi.

4.8. Çinko'nun Jeokimyasal Davranışı

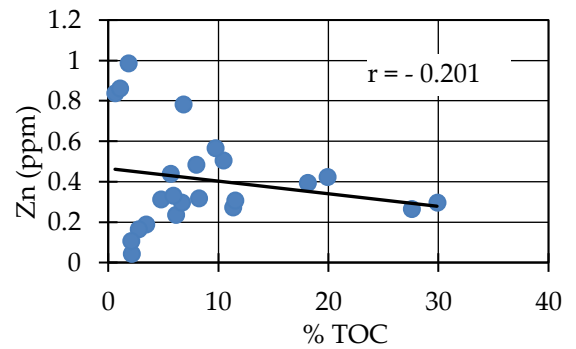
Morford & Emerson (1999)'a göre hem Zn hem de Cd'un besin benzeri davranışlarından dolayı okyanustaki kalış süreleri göreceli olarak kısadır (~ 50 k.y). Her ikisi de organik madde ile ilişkilidir ve indirgeme şartlarında gözenek suyuna bırakılırlar ve burada indirgeyici koşullar altında kendi sülfürlerini yaparlar (Tribovillard vd., 2006). Algeo vd. (2007)'ne göre de bir çökeltme ortamı önemli ölçüde anoksik hale geldiğinde, Zn miktarında önemli bir artış görülür, Zn ve Cu gibi elementler siyah şeyllerde gri şeyllere göre iki ila üç kat daha fazla zenginleştirilirler. Yapılan bu çalışmada Pearson Korelasyon Katsayısı Zn'nun Mo ($r = -0.121$) ve %TOC'la ($r = -0.201$) çok zayıf korelasyon ilişkisinin olduğunu göstermektedir (Şekil 7, Şekil 21).

Bu durum, çökeltme sırasında Zn'nun ya su sütununda tükendiğini ya da konsantrasyonların tespit limitinin altında olduğunu düşündürmektedir. Zn'nun Al, K, Fe ve Sc gibi detritik kökenli elementlerle olan korelasyon ilişkileri de incelenmiştir. Al, K, Fe ve Sc gibi elementler

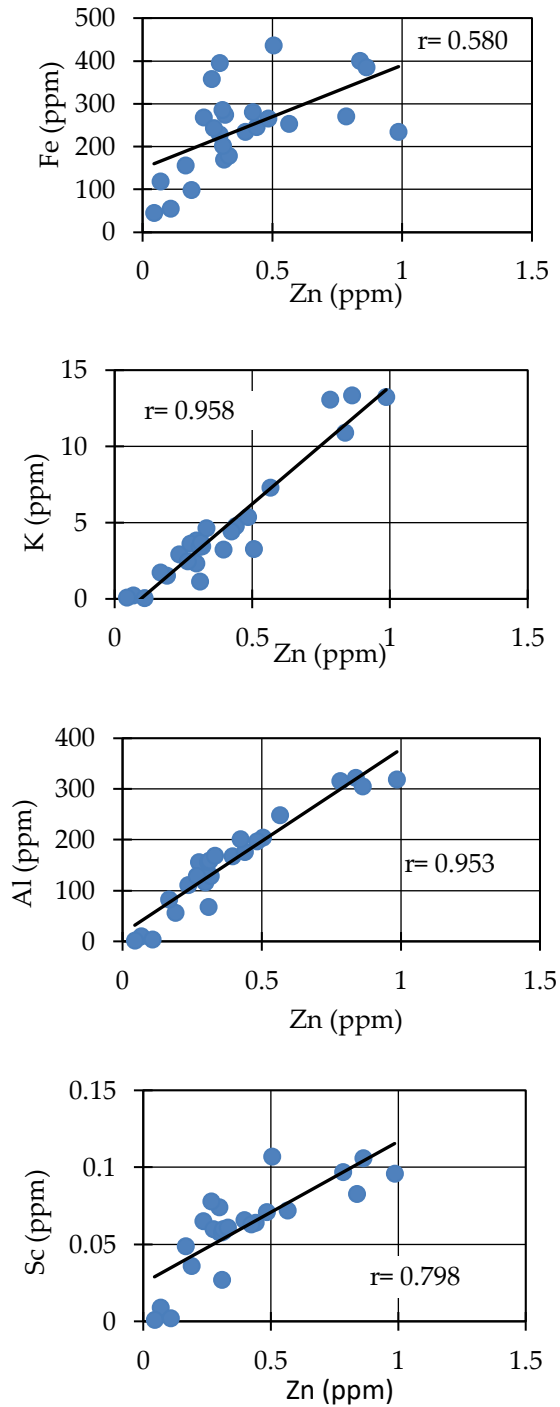
oksijenli su kolonlarında zenginleşirlerken, indirgen ortam koşullarında organik maddece zengin bitümlü çökellerde zenginleşmezler. İncelenen örneklerde; Zn'nun Fe'le ($r = 0.580$) orta düzeyde bir korelasyon ilişkisi vardır (Şekil 22). Bu durum, Zn'nun Fe-oksihidroksitlerle birlikte bir miktar çökeltiminin olduğunu göstermektedir. Diğer taraftan, Zn'nun diğer detritik belirteçler olan K ($r = 0.958$), Al ($r = 0.953$) ve Sc'la ($r = 0.798$) çok yüksek dereceli korelasyon ilişkisinin olduğu görülmektedir (Şekil 22).

Yine, Zn'nun Bozcahöyük sahası bitümlü şeylleri için detritik kaynaklı bir element olduğu belirlenmiş V'la da ($r = 0.901$) çok yüksek düzeyde bir korelasyon ilişkilerinin olduğu görülmektedir (Şekil 23).

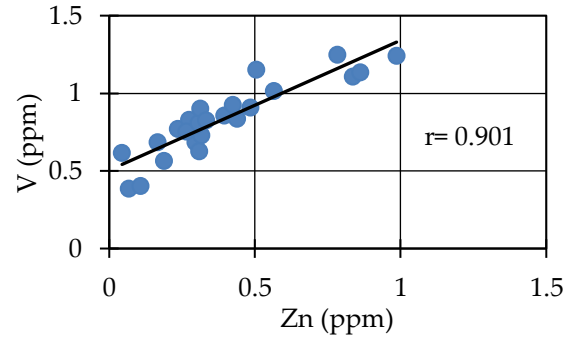
Bu da Bozcahöyük sahası bitümlü şeyllerinde Zn'nun kökensel olarak detritik kaynaklı olduğunu ve redoks göstergesi bir element olarak kullanımının güvenilir olmadığını göstermektedir.



Şekil 21. Zn elementi ile %TOC arasındaki korelasyon ilişkisi.



Şekil 22. Zn ile Fe, Al, K ve Sc elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.



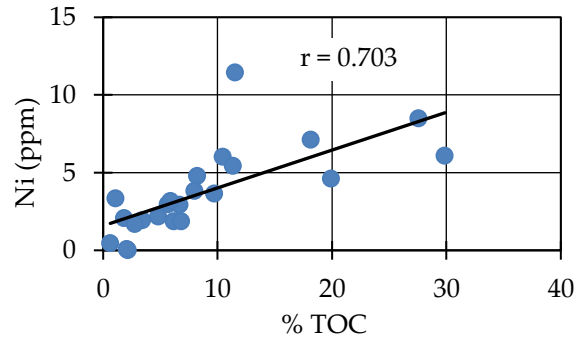
Şekil 23. Zn ile V elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

5. Redoksa Duyarlı Elementlerin Organik Madde (%TOC) ile İlişkileri

%TOC ve iz elementler arasındaki korelasyon, birçok yazar tarafından paleoredoks koşullarının bir göstergesi olarak kullanılmaktadır (Cruse & Lyons, 2004; Algeo & Lyons, 2006; Tribovillard vd., 2006; Algeo vd., 2007; Tribovillard vd., 2008; Ross & Bustin, 2009). Tribovillard vd. (2006)'ya göre redoksa duyarlı elementlerin bazıları (örn. Cu, Ni, Zn) organik madde ile ilişkili olarak su kolonundan tortulara aktarılabilir ve pirit ile ilişkili olarak tortularda tutulabilir. Organik madde çökelişi, nikel ve bakırın sudan süpürecek kadar önemli olduğu sürece hem Ni hem de Cu, tortuya organik madde akışının göstergesi olarak kabul edilir ve genellikle organik madde oksidasyonu sırasında Ni serbest bırakıldıktan sonra uygun şartlar sülfid mineralleri formunda ayrılmalarına izin verir (Tribovillard vd., 2006). Anoksik olmayan fakat sülfidik koşullar, güçlü bir şekilde TOC eser element değişmesini desteklemektedir, çünkü tortuya eser element çıkarımı, su sütununda bulunan uygun organik substratların miktarıyla yönetilmektedir. Öksinik koşullar genellikle TOC ile zayıf

korelasyona sahip olan V, U ve Mo'nin kuvvetli zenginleşmesine neden olur. Oksik ortamlarda Ni, Cu, Mo, U ve V organik madde ile hiçbir ilişki kurmaz, ortam koşulları sülfidik şartlara dönmeye başladığında ise Ni, Cu, Mo, U ve V organik madde ile ilişki kurmaya başlarlar. Çalışma alanına ait bitümlü kayaçlarda Mo, U, Ni ve Zn'nun %TOC ile korelasyon ilişkileri kurulmuştur. %TOC ile Mo'nin çok yüksek korelasyonu ($r = 0.933$) Mo'nin deniz suyundan sediman içerisine taşınmasında organik maddenin çok önemli bir rol oynadığını göstermektedir (Şekil 3). Bu durum, Mo'nin organik yapıya organik ligandlar şeklinde bağlandığını ve molibdat anyonları şeklinde çökelmesini gösterir. Bu ilişki bize aynı zamanda depolanma ortamındaki redoks koşullarının sülfidik şartlarda olduğunun en büyük kanıtıdır. %TOC ile Ni'in ($r = 0.703$) yüksek dereceli korelasyon ilişkisi varken (Şekil 24), U'un ($r = 0.484$) orta, Zn'nun da ($r = -0.201$) zayıf dereceli korelasyonları söz konusudur (Şekil 8, Şekil 21).

Bu çalışmada Zn'nun organik maddeyle yeterince ilişki kuramamasının sebebi olarak ya Zn'nun su sütununda tükenmiş olabileceği ya da Zn konsantrasyonunun tespit limitinin altında olduğudur. Zn ve %TOC korelasyon ilişkisi incelendiğinde su koşullarının henüz oksijenli olduğu başlangıç koşullarında Zn zenginleşmesinin yüksek olduğu ve bu örneklerde %TOC değerlerinin çok düşük olduğu görülürken, aslında ortamın sülfidik şartlara dönüşmeye başlamasıyla birlikte %TOC ve Zn elementleri arasında düzenli bir ilişki kurulmaya başladığı görülmektedir. Ancak, başlangıç evresindeki dört adet örneğin çok yüksek Zn değerleri %TOC ile Zn'nun korelasyon iliş-

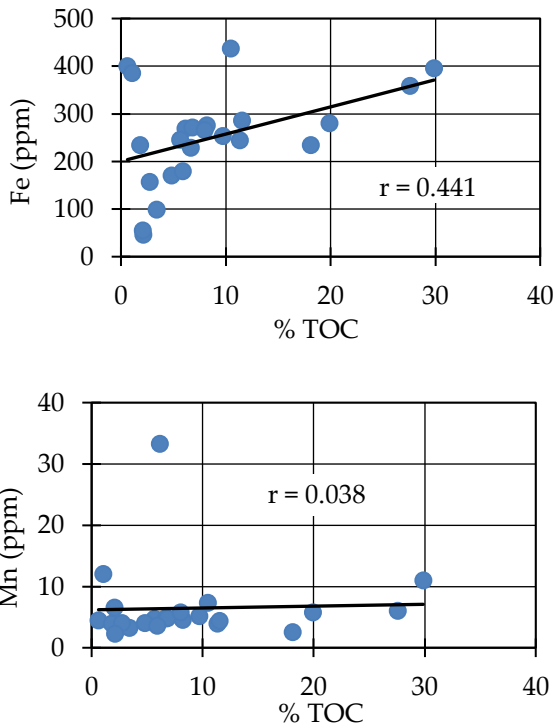


Şekil 24. %TOC ile Ni elementi arasındaki korelasyon ilişkisi.

kisinin çok zayıf olmasına yol açmaktadır (Şekil 21). %TOC ile Mo ($r = 0.933$) arasındaki çok yüksek dereceli korelasyon ilişkisi (Şekil 3) Mo çökeliminde organik maddenin çok etken rol oynadığını; %TOC ile U ($r = 0.484$) ve Ni'le ($r = 0.703$) olan orta ve yüksek dereceli korelasyon ilişkileri de (Şekil 8, Şekil 24) bu elementlerin yine deniz suyundan sediman içerisine taşınmasında organik maddeye absorpsiyon ya da adsorpsiyon şeklinde bağlanarak dip sedimentlerine taşındıklarını göstermektedir.

V, Cu ve Co elementleri genellikle çökelim ortamlarının redoks koşullarına bağlı olarak organik madde ile birliktelik gösterirler ve çoğunlukla da redoks göstergesi olarak kullanılırlar. Ancak, Bozcahöyük sahası bitümlü numunelerinde V'un %TOC'la ($r = -0.116$) olan negatif korelasyon ilişkisi (Şekil 16) bu elementin deniz suyundan sediman içerisine taşınmasında organik maddenin hiçbir rolünün olmadığını işaret eder. Cu'nun ($r = 0.335$) %TOC'la olan zayıf korelasyon ilişkisi (Şekil 18) ve Co'nun ($r = 0.409$) %TOC'la olan zayıflık sınırında orta düzeydeki korelasyon ilişkileri (Şekil 20) bu elementlerin deniz suyundan se-

diman içerisinde taşınmasında organik madde- nin çok etken olmadığına işaret eder. Mn, Fe ve organik madde; su kolonundan elementle- rin çökeller içerisinde taşınmasında birer taşıma ajanı olmalarına rağmen kendi aralarına her- hangi bir birlikteliklerinin olmadığı görülmektedir. Örneğin, Mn ile %TOC arasında ($r=0.038$) korelasyon ilişkisinin çok zayıf ve Fe'le de %TOC arasındaki ($r = 0.441$) korelasyon ilişkisinin de orta düzeyde olması (Şekil 25) bu elementlerin çökelim esnasında birbir- lerinden tamamen bağımsız hareket ettiklerini gösterir.



Şekil 25. %TOC ile Fe ve Mn elementleri arasındaki korelasyon ilişkisi.

6. Tartışma

Otojenik Mo, çözülmüş sülfürlerin molibdatı (MoO_4^{2-}) tiyomolibdatlara dönüştürdüğü serbest hidrojen sülfür (H_2S) mevcudiyetinde öksinik koşullarda zenginleştirilir. Mo, organik madde çökmesi ile çökeltilerin içine geçer ve su kolonundaki Mn ve Fe-oksihidroksit (MnOOH , FeOOH) parçacıklı taşımalarla güçlendirilebilir (Tribovillard vd., 2006; Algeo & Tribovillard, 2009; Tribovillard vd., 2012). Bozcahöyük sahası örneklerinde Mo ile TOC ($r=0.933$) arasındaki çok yüksek korelasyon ilişkisi, Mo çökeliminde organik maddenin çok etken bir rol oynadığına, Mo'nin organik maddeye absorp ve/veya adsorp olduğuna ve çökme ortamının redoks koşulunun da oldukça sülfürlü olduğuna işaret eder. Molibdat (MoO_4^{2-}) anyonu, disoksikten anoksik sulara indirgemeye girdikten sonra Mo oksijenden kurtulur ve Mn-oksihidroksit komplekslerine adsorbe olur. Çalışma alanımıza ait örneklerdeki Mn ile Mo korelasyon ilişkisinin çok zayıf olması ($r = 0.160$) Mo'nin çökeliminde Mn-oksihidroksit komplekslerinin etkisinin olmadığını gösterir. Mo'nun belirgin miktarlarda tortu içine katılması için tek yöntem, öksinik veya H_2S bakımından zengin sulara otojenik zenginleştirme yöntemidir. Bu koşullar altında, molibdat anyonunun indirgenmesinden serbest kalan Mo, organik tiyomolibdatları (Mo-S organik bileşikleri) ve Mo-Fe-S komplekslerini oluşturur. Dolayısıyla Mo'nin pirit ve organik moleküllerle yakın ilişkisi söz konusudur. Ancak, çalışma alanımıza ait bitümlü örneklerde Mo'le Fe arasındaki zayıf korelasyon ilişkisi ($r = 0.350$) Mo'nin çökeliminde pirit'in etkisinin olmadığına veya çok az olduğuna işaret ederken, disoksik/suboksik, anoksik ve öksinik koşullarda genellikle bitümlü kayalarda

Mo, V, Cu, Ni, Zn, Co zenginleşmeleri görülür. Ancak, incelediğimiz bitümlü örneklerde Mo'nin Zn'la ($r = -0.121$) olan çok zayıf ve Cu'la ($r = 0.204$) olan zayıf korelasyon ilişkileri vardır. Ayrıca, Mo'nin Co'la ($r = 0.433$) olan orta düzeydeki ve Ni'le ($r = 0.707$) olan yüksek düzeydeki korelasyon ilişkileri Mo'nin Bozcahöyük sahası bitümlü kayaçlarındaki zenginleşmesinde Cu, Ni, Zn, Co'la benzer jeokimyasal süreçleri takip etmediğine işaret eder.

İndirgeyici koşullar U'nun UO_2 , U_3O_7 veya U_3O_8 olarak tortulaşmasını ve ayrıca U'un organik maddeye adsorpsiyonunu artırır, çünkü çözünür U(VI) tortu-su ara yüzeyinin altında çözünmeyen U(IV)'e indirgenir (Tribovillard vd., 2006; Algeo & Tribovillard, 2009). Mo'nun tersine, çözülmüş H_2S 'nin varlığı sedimanlarda U'nun gömülme oranı için daha az önemlidir, burada daha önemli olan çökelti gözleneklerindeki koşulların indirgen olmasıdır (Algeo & Tribovillard, 2009). İncelenen örneklerde U ile Mo arasındaki zayıf düzeydeki korelasyon ($r = 0.387$) ilişkisi Bozcahöyük sahası bitümlü kayaçlarındaki uranyum zenginleşmesi sırasında U'un Mo'den genellikle bağımsız hareket ettiğine işaret etmektedir. Uranyum, normal olarak oksijenlenmiş deniz sularında karbonat anyonlarına bağlı, oldukça kolay çözünen U(VI) katyonu olarak bulunur (Tribovillard vd., 2006). Çalışma alanımıza ait bitümlü örneklerde U ile Ca ($r = -0.292$) ve Mg ($r = -0.267$) arasındaki negatif korelasyon ilişkileri çökeltme ortamımızda U elementinin karbonat mineralleri ile ilişki kurmadığına işaret eder. U ile %TOC arasındaki orta düzeydeki korelasyon ($r = 0.484$) ilişkisi Bozcahöyük sahası bitümlü kayaçlarında U zenginleşmesi sırasında U'un kısmen organik yapıya bağlı olarak çökeldiğine işaret eder.

Tribovillard vd. (2006)'ya göre organik madde çökelişi, Ni ve Cu'ı sudan süpürecek kadar önemli olduğu sürece hem Ni hem de Cu, tortuya organik madde akışının göstergesi olarak kabul edilir ve genellikle organik maddenin oksidasyonu sırasında Ni serbest bırakıldıktan sonra uygun şartlarda sülfid minerallerini oluşturur. Çalışma alanımıza ait bitümlü kayaçlarda Ni'in Co ($r = 0.806$) ve Fe'le ($r = 0.519$) çok yüksek ve orta dereceli korelasyon ilişkileri vardır. Aynı zamanda, Co'nun Fe'le olan orta ($r = 0.546$) düzeydeki korelasyon ilişkisi bu elementlerin kendi aralarında korelasyon ilişkilerinin de olduğunu göstermektedir. Buda, Ni'in Co'la birlikte pirit ile ilişkili olduğuna işaret etmektedir.

Morford & Emerson (1999) ile Algeo & Maynard (2004)'e göre V oksijenli sularında, Mn ve Fe oksihidroksitleri üzerine adsorbe edilen HVO_4^{2-} ve $H_2VO_4^+$ gibi vanadat iyonik türlerde V^{5+} olarak bulunur. Kuvvetli indirgeyici koşullar altında V, jeoporfirinler üzerine emilen veya partiküler oksit veya hidroksit olarak çöktürülmüş olan V^{3+} 'e indirgenir. Sülfidik anoksik diyajenetik aşamada ve sülfidik olmayan anoksik diyajenetik aşamadaki bu iki yönlü davranış, organik madde içinde V konsantrasyonuna ve sülfidlerde ise daha az V konsantrasyonuna yol açar, oysa sülfidik anoksik diyajenezde V esas olarak sülfürlerle ilişkilidir. Bozcahöyük sahası bitümlü örneklerinde V'un Fe'le olan yüksek düzeydeki korelasyon ilişkisi ($r = 0.633$) V'un çökelişinde Fe-oksihidroksitlerin ve kısmen de piritin etkili olduğunu gösterirken, Mn'la olan negatif korelasyonu ($r = -0.090$) V'un çökelişinde Mn-oksihidroksitlerin etkili olmadığını gösterir. Yine, incelediğimiz örneklerde Vanadyum %TOC

($r = -0.116$) ve Mo'le ($r = -0.065$) çok zayıf dereceli korelasyon ilişkileri göstermektedir. Bu durum V'un Bozcahöyük sahası bitümlü kayalarında güvenilir bir redoks göstergesi element olarak kullanılamayacağına işaret eder.

Gregory vd. (2015) ve Tribovillard vd. (2006)'ya göre Cu (II) oksinik koşullar altında Cu (I)'e indirgenir ve düşük konsantrasyonlarda Ni ve Co ile benzer şekilde piritle birleşir, ancak yüksek konsantrasyonlarda Cu-taşıyan sülfürlerin oluşumu tipiktir. Cu ayrıca organik maddenin bozulmasıyla gözenekli sulara salınabilir, partiküllü Fe-Mn-oksihidroksitler üzerine adsorbe olur ve/veya otojenik nontronit veya simektit mineralleri ile diyajenetik olarak çökellerde birikir. Örneklerimizde Cu'nun Fe'le yüksek düzeyde korelasyon ($r = 0.697$) ilişkisinin olduğu görülmektedir. Bu durum Cu'nun çökeliminde Fe-oksihidroksitlerin etkili olmasının yanında aynı zamanda Cu'nun pirit fazında da çökeldiğini göstermektedir.

Yine, incelenen numunelerde Co'nun Fe'le orta düzeyde bir korelasyon ($r = 0.546$) ilişkisi vardır. Bu durum, Co'nun çökeliminde Fe-oksihidroksitlerin yanında bir miktar Co'nun pirit fazında da çökelmiş olduğunu göstermektedir. Bozcahöyük sahası bitümlü örneklerindeki Co'nun % TOC'la orta düzeydeki korelasyon ($r = 0.409$) ilişkisi yine bitümlü kayalarda Co'nun zenginleşmesinde organik maddenin kısmen etkili olduğunu gösterir.

Mn, Fe ve organik madde; su kolonundan elementlerin çökeller içerisine taşınmasında birer taşıma ajanı olmalarına rağmen bu çalışmada kendi aralarına herhangi bir birlikteliklerinin olmadığı görülmemektedir. Örneğin, Mn ile %TOC arasındaki ($r = 0.038$) korelasyon ilişkisi

çok zayıfken, Fe'le de %TOC arasındaki ($r = 0.441$) korelasyon ilişkisinin orta düzeyde olması (Şekil 25) bu elementlerin su kolonunda birbirlerinden tamamen bağımsız hareket ettiklerini gösterir. Bu tespit aslında bize önemli bir veri sunmaktadır. Çünkü, Mn elementi genellikle oksijenli su koşullarında Mn oksihidroksitler şeklinde çökeler. Bu nedenle Mn zenginleşmesinin yüksek olduğu redoks şartlarında organik madde çökelişi ve korunması düşüktür. Su koşulları indirgen sülfidik şartlara dönüşmeye başladığında ise Mn zenginleşmesi azalmaya Fe elementinin zenginleşmesi artmaya başlar. Ortam koşullarının sülfidik şartlara dönüşmesiyle birlikte Fe elementi de hem organik maddeye adsorptur veya adsorptur olur, hem de sülfidli bileşikler şeklinde çökeler. Fe'in zenginleşmesinin en önemli sebebi ise sülfidik şartların gelişmesiyle birlikte pirit şeklinde çökmesidir.

7. Sonuçlar

Korelasyon ilişkileri Mo ve Ni elementlerinin su kolonundan sapropelik çamurlar içerisine taşınmasında organik maddenin çok önemli bir taşıma ajanı olduğunu, bu elementlerin organik yapıya adsorptur ya da adsorptur olduklarını gösterir.

Yine, korelasyon ilişkileri redoksa duyarlı elementlerden U, Co ve Cu'nun ise su kolonundan sapropelik çamurlar içerisine taşınmasında organik maddenin kısmen etkili olduğunu, bu elementlerin de organik yapıya adsorptur ya da adsorptur olduklarını gösterir.

Öksinik veya H₂S bakımından zengin sularda Mo'nin otojenik zenginleşmesi gerçekleşir.

Bu koşullar altında, molibdat anyonunun indirgenmesinden serbest kalan Mo, organik tiyomolibdatları (Mo-S organik bileşikleri) ve Mo-Fe-S komplekslerini oluşturur. Dolayısıyla Mo'nin organik moleküllerle yakın ilişkisi söz konusudur.

Çalışma alanımıza ait bitümlü kayaçlarda Mo'nin %TOC ile olan çok yüksek düzeydeki korelasyon ilişkisi ($r = 0.933$) çökme ortamı redoks koşullarının sülfidik anoksik şartlarda olduğunda işaret eder.

Bitümlü kayaçlarda %TOC ile Mo ($r = 0.933$) arasında çok yüksek ve %TOC ile Ni ($r = 0.703$) arasında ise yüksek korelasyon ilişkileri belirlenmiştir. Bunların dışında da %TOC ile U ($r = 0.484$) ve Co ($r = 0.409$) arasında orta derecede korelasyon ilişkileri bulunmaktadır. Ayrıca, redoksa duyarlı diğer elementlerden %TOC ile Cu arasında ($r = 0.335$) zayıf dereceli, V ($r = -0.116$) ve Zn ($r = -0.201$) arasında da çok zayıf korelasyon ilişkileri vardır.

Çalışma alanımıza ait bitümlü kayaçlardaki en dikkat çekici husus %TOC ile V ($r = -0,116$) arasındaki çok zayıf korelasyon ilişkisidir.

Bir havzadaki en önemli redoks göstergesi elementlerin başında yer alan Molibden Ni'le ($r = -0.707$) yüksek dereceli korelasyon ilişkisi gösterirken, Co'la ($r = 0.433$) orta dereceli, U'la ($r = 0.387$) ve Cu'la ($r = 0.204$) zayıf dereceli, V'la ise ($r = -0.065$) çok zayıf dereceli korelasyon ilişkisi göstermektedir.

İncelediğimiz bitümlü kayaçlarda V'la Zn ($r = 0.901$) arasında çok yüksek dereceli korelasyon ilişkisi varken, V'la Cu ($r = 0.727$) ve U ($r = 0.626$) elementleri arasında yüksek dereceli korelasyon ilişkileri bulunmaktadır.

Vanadyum'un redoksa duyarlı elementlerden Ni'le ($r = 0.145$) zayıf dereceli ve Mo'le de ($r = -0.065$) çok zayıf dereceli korelasyon ilişkisi vardır.

Uranyum elementi ile Zn ($r = 0.641$), Cu ($r = 0.626$) ve V ($r = 0.626$) arasında orta derecede korelasyon ilişkisi; Mo ($r = 0.387$), Co ($r = 0.316$) ve Ni'le de ($r = 0.280$) zayıf dereceli korelasyon ilişkisi vardır.

Kobalt elementinin Ni ($r = 0.806$) ve Cu ($r = 0.774$) arasında çok yüksek ve yüksek dereceli korelasyon ilişkileri varken; Co elementinin Mo ($r = 0.433$) ve V ($r = 0.482$) arasında orta dereceli korelasyon ilişkisi vardır. Co elementinin Zn ($r = 0.283$) ve U'la da ($r = 0.316$) zayıf dereceli korelasyon ilişkisi bulunmaktadır.

Bakır elementinin Co ($r = 0.774$), V ($r = 0.727$), Zn ($r = 0.612$) ve U'la ($r = 0.626$) yüksek dereceli korelasyon ilişkileri varken, Bakır'ın Ni'le ($r = 0.489$) orta dereceli, Cu'la Mo ($r = 0.204$) arasında ise zayıf dereceli korelasyon ilişkisi vardır.

Nikel elementinin Co ($r = 0.806$) ve Mo'le ($r = 0.707$) çok yüksek ve yüksek dereceli korelasyon ilişkileri varken; Ni'in Cu'la ($r = 0.489$) orta dereceli, Ni elementinin U ($r = 0.280$), V ($r = 0.145$) ve Zn ile de ($r = -0.003$) çok zayıf ve zayıf dereceli korelasyon ilişkileri bulunmaktadır.

Çinko elementinin V'la ($r = 0.901$) çok yüksek, U ($r = 0.641$) ve Cu'la da ($r = 0.612$) yüksek dereceli korelasyon ilişkisi vardır. Çinko elementi Co ($r = 0.283$), Mo ($r = -0.121$) ve Ni ($r = -0.003$) elementleriyle de çok zayıf ve zayıf dereceli korelasyon ilişkileri kurar.

Çinko elementinin detritik kökenli elementlerden Al ($r = 0.953$), K ($r = 0.958$) ve Sc'la ($r = 0.798$) çok yüksek ve yüksek dereceli korelasyon ilişkisi varken, Fe'le de ($r = 0.580$) orta dereceli korelasyon ilişkisi kurmaktadır.

Vanadyum elementinin detritik kökenli elementlerden Al ($r = 0.954$), Sc ($r = 0.890$) ve K'la ($r = 0.865$) çok yüksek dereceli korelasyon ilişkisi vardır. Vanadyum elementi Fe'le de ($r = 0.633$) yüksek dereceli korelasyon ilişkisi kurmaktadır.

Vanadyum ve çinko elementleri pek çok bitümlü şeyl havzasında çok önemli birer redoks belirteci elementler olup, organik madde ve özellikle de Mo elementi ile birlikte hareket ederler. Ancak, Bozcakhöyük sahasına ait organik maddece çok zengin olan bitümlü kayalarda V ve Zn elementleri %TOC, Mo ve Ni elementleri ile çok zayıf dereceli korelasyon ilişkileri kurarken, bu elementlerin detritik kökenli elementlerden özellikle Al, Sc ve K çok yüksek dereceli korelasyon ilişkileri ve Fe'le olan orta dereceli dereceli korelasyon ilişkileri V ve Zn elementlerinin Bozcakhöyük sahasında detritik kaynaklı olduklarını ve redoks belirteci elementler olarak kullanılamayacaklarını gösterir.

8. 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.

9. Kaynakça

Algeo T.J. & Lyons T.W., 2006. Mo-total organic carbon covariation in modern anoxic marine environments: Implications for analysis of paleoredox and paleohydrographic conditions, *Paleoceanogr*, 21, 1-23.

Algeo T.J. & Maynard J.B., 2004. Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems, *Chem. Geol.*, 206, 289-318.

Algeo T.J., Lyons T.W., Blakey R.C., Over D.J., 2007. Hydrographic conditions of the Devonian-Carboniferous North American Seaway inferred from sedimentary Mo-TOC relationships, *Palaeogeogr, Palaeoclimatol, Palaeoecol*, 256, 204-230.

Algeo T.J. & Tribovillard N., 2009. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum-uranium covariation, *Chem. Geol.*, 268, 211-225.

Anderson D. & Lewis R., 2014. Cretaceous Mudrocks of the Graneros-Greenhorn-Niobrara Cyclothems, Pueblo, Colorado. *AAPG Student Chapter Field Trip Guidebook*, Nov. 9, pp. 1-55.

Berrang P.G. & Grill. E.V., 1974. The effect of manganese oxide scavenging on molybdenum in Saanich Inlet, British Columbia. *Mar. Chem.*, 2, 125-148.

Bertine K.K. & Turekian K., 1973. Molybdenum in marine deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1415-1434.

Blood R., Lash G., Bridges L., 2013. Biogenic Silica in the Devonian Shale Succession of the Appalachian Basin, USA. *Search and Discovery Article #50864. Posted September 23, 2013 *Adapted from oral presentation given at AAPG 2013 Annual Convention and Exhibition, Pittsburgh, Pennsylvania, May 19-22, 2013.*

Redoksa Duyarlı Elementlerin İndirgen Ortamlardaki Jeokimyasal Davranışlarına Türkiyeden Bir Örnek: Bozcahöyük (Seyitömer/Kütahya) Sahası Bitümlü Kayaçları
Geochemical Behavior of the Redox Sensitive Elements in Reduction Environments An Example from Turkey: Bozcahöyük (Seyitömer / Kütahya) Field Bituminous Rocks

- Breit G.N. & Wanty R.B., 1991. Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: a review of geochemical controls during deposition and diagenesis. *Chem. Geol.*, 91, 83–97.
- 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. & Pedersen T.F., 1993. Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geologic record. *Mar. Geol.* 113, 67-88.
- Carvounides M., 1915. Seyitömer linyiti, Anadolu Osmanlı Demiryolları Müdüriyeti. *MTA Raporu, No.49* (yayınlanmamış), Ankara.
- Crusius J., Calvert S., Pedersen T., Sage D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planet. Sci.*, 96, 65–78.
- Cruse A. & Lyons T., 2004. Trace metal record of regional paleoenvironmental variability in Pennsylvanian (Upper Carboniferous) black shales, *Chem. Geol.* 206, 319-345.
- Dunk J.R., Zielinski W.J., West K., Schmidt K., Baldwin J., Perrochet J., Schlick K., Ford J., 2002. Distributions of rare mollusks relative to reserved lands in northern California, *Northwest Sci.*, 76, 249–256.
- Emelyanov E.M. & Shimkus K.M., 1986. Geochemistry and Sedimentology of the Mediterranean Sea, *Reidel, Dordrecht*, 553 pp.
- Frogner P., Gislason S.R. and Oskarsson N., 2001. Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water. *Geol.*, 29, 487–490.
- Gregory J.M., Andrews T., Good P., 2015. The inconstancy of the transient climate response parameter under increasing CO₂, *Philos. Trans. R. Soc.* London, Ser. A, 373, 20140417, doi:10.1098/rsta.2014.0417.
- Guo A.M., Arbab A.S., Falck J.R., Chen P., Edwards P.A., Roman R.J., Scicli A.G., 2007. Activation of vascular endothelial growth factor through reactive oxygen species mediates 20-hydroxyecosatetraenoic acid-induced endothelial cell proliferation. *J Pharmacol Exp. Ther.* 321, 18–27.
- Hatch J.R. & Leventhal J.S., 1992. Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) stark shale member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, USA. *Chem. Geol.*, 99, 65–82.
- Jones C.E., Jenkyns H.C., 2001. Seawater strontium isotopes, oceanic anoxic events, and seafloor hydrothermal activity in the Jurassic and Cretaceous, *Amer. J. of Sci.*, 301, 112–149.
- Jones B. & Manning A.C.D., 1994. Comparison of geochemical indices used for the interpretation of paleoredox conditions in ancient mudstones, *Chem. Geol.*, 111, 111-129.
- Lisitzin A.P., Gurvich E.G., Lukashin N., Emelianov E.M., Zverinskaya L.B., Kurinov A.D., 1980. Geochemistry of the Hydrolyzing Elements, *Nauka, Moscow*, 239pp.
- Klinkhammer G. & Palmer M., 1991. Uranium in the oceans: Where it goes and why. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 55, 1799–1806.
- Langmuir D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 42, 547-69.
- Lewan M.D., 1984. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 48, 2231-2238.
- Milnes A.R. & Fitzpatrick R.W., 1989. Titanium and

- Zirconium. In J. B. Dixon & S. B. Weed (Eds.), *Minerals in Soil Environments* (2 ed., pp. 1132-1205). *Soil Sci. Soc. of Am.*, Madison, Wisconsin, USA.
- Morford J.L. & Emerson S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 63, 1735–1750.
- Morford J.L. & Emerson S.R., Breckel E.J., Kim S.H., 2005. Diagenesis of oxyanions (V, U, Re, and Mo) in pore waters and sediments from a continental margin. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 69, 5021–5032.
- Peters K.E. & Cassa M.R., 1994. Applied source rock geochemistry, Eds: Magoon L.B. and Dow W.G., *The petroleum system from source to trap: AAPG Memoir*, 60, 93-120.
- Peterson J. & Mac Donnell M., 2007. Zirconium, Radiological and Chemical Fact Sheets to Support Health Risk Analyses for Contaminated Areas (PDF). *Argonne National Laboratory*. pp. 64–65. Archived from the original (PDF) on 2008-05-28. Retrieved 2008-02-26.
- Piper D.Z. & Calvert S.E., 2009. A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth-Sci. Rev.*, 95, 63–96.
- Rimmer S.M., 2004. Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chem. Geol.*, 206, 373–391.
- Riquier L., Tribouvillard N., Averbuch O., Devleeschouwer X., Riboulleau A., 2006. The Late Frasnian Kellwasser horizons of the Harz Mountains (Germany): Two oxygen-deficient periods resulting from different mechanisms, *Chem. Geol.*, 233, 137–155.
- Ross D.J.K. & Bustin R.M., 2009. Investigating the use of sedimentary geochemical proxies for paleoenvironment interpretation of thermally mature organic-rich strata: Examples from the Devonian–Mississippian shales, Western Canadian Sedimentary Basin, *Chem. Geol.*, 260, 1–19.
- Rowe H., Hughes N., Robinson K., 2012. The quantification and application of handheld energy-dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry, *Chem. Geol.*, 324-325, 122-131
- Sageman B.B. & Lyons T.W., 2003. Geochemistry of fine-grained sediments and sedimentary rocks, Ed: MacKenzi F., *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, Vol. 7, NY, p.115-158.
- Sarıyıldız M., 1990. Seyitömer (Kütahya) KB’sindeki kömürlü Neojen kayalarının jeolojisi, *Dokuz Eylül Üniversitesi Araştırma Raporları*, No: FBE/JEO-89-AR104, 28s, İzmir.
- Scherbina V.V., 1956. Geochemical significance of quantitative Ag-Au ratios. *Geokhim*, 3, 65-73.
- Scott C. & Lyons T.W., 2012. Contrasting molybdenum cycling and isotopic properties in euxinic versus non-euxinic sediments and sedimentary rocks: Refining the paleoproxies. *Chem. Geol.*, 324–325, 19–27.
- Suzuki K., Suzuki N., Ohme-Takagi M., Shinshi H., 1998. Immediate early induction of mRNAs for ethylene-responsive transcription factors in tobacco leaf strips after cutting. *Plant J.*, 15657–665.
- Şengüler İ., 1999. Seyitömer (Kütahya) Petrollü şeyillerin ekonomik kullanım olanaklarının araştırılması. *Doktora tezi*, 193 s., Ankara Üniversitesi, F.B.E., Ankara.
- Tissot F.L.H. & Dauphas N., 2015. Uranium isotopic compositions of the crust and ocean: Age corrections, U budget and global extent of modern anoxia. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 167, 113–143.
- Tissot B.P. & Welte D.H., 1984. Petroleum formation and occurrence. *Springer-Verlag*, Berlin, 699p.

Redoksa Duyarlı Elementlerin İndirgen Ortamlardaki Jeokimyasal Davranışlarına Türkiyeden Bir Örnek: Bozcahöyük (Seyitömer/Kütahya) Sahası Bitümlü Kayaçları
Geochemical Behavior of the Redox Sensitive Elements in Reduction Environments An Example from Turkey: Bozcahöyük (Seyitömer / Kütahya) Field Bituminous Rocks

Tribovillard N., Averbuch O., Devleeschouwer X., Racki G., Riboulleau A., 2004. Deep-water anoxia over the Frasnian– Famennian boundary (La Serre, France): a tectonically-induced oceanic anoxic event, *Terra Nova*, 16, 288–295.

Tribovillard N., Algeo T.J., Lyons T., Riboulleau A., 2006. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chem. Geol.*, 232, 12–32.

Tribovillard N., Bout-Roumazielles V., Algeo T., Lyons T.W., Sionneau T., Montero-Serrano J.C., Baudin F., 2008. Paleodepositional conditions in the Orca Basin as inferred from organic matter and trace metal contents. *Marine Geol.*, 254, 62–72.

Tribovillard N., Algeo T.J., Baudin F., Riboulleau A., 2012. Analysis of marine environmental conditions based on molybdenum-uranium covariation-Applications to Mesozoic paleoceanography, *Chem. Geol.*, 324-325, 46-58.

Wehrly B. & Stumm W., 1989. Vanadyl in natural waters: adsorption, and hydrolysis promote oxygenation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 69-77.

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