



İlgın sahası (Konya) Miyosen yaşlı bitümlü kilttaşlarında organofil element incelemeleri: Besin girdisi ve paleo-üretkenliğin etkisi

Organophile element investigations in Miocene bituminous claystones of İlgın field (Konya): Effect of nutrient input and paleo-productivity

Ali Sarı¹ , Kamal İsmayılzada² , Sinan Akıska^{3,*} , Fuat Erol⁴ 

^{1,3} Ankara Üniversitesi, Jeoloji Mühendisliği Bölümü, 06830. Ankara Türkiye

² Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 06100. Ankara Türkiye

⁴ Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu Genel Müdürlüğü, Ankara Türkiye

Öz

Bu çalışmada İlgın sahası bitümlü kilttaşlarının çökelişi sırasında fitoplankton algler için biyobesin element olan P'un yanında suda çözülmüş haldeki Cu, Ni, Zn, Cd, Ba ve Se gibi elementlerinin de organik madde ile olan davranışları incelenmiştir. Göl ve denizel ortamlarda fito ve zooplankton alglerin biyolojik üretkenliklerinde N ve P gibi besin elementlerin yanında Cu, Ni, Zn, Cd, Ba ve Se gibi elementlerde besin maddesi elementler olarak davranırlar. Bitümlü kilttaşlarındaki organik madde (%TOC) bolluğu, sudaki algal üretkenlik ve biyobesin element olan P'un yanında organik yapıya organometalik ligantlar şeklinde bağlanan Cu, Ni, Zn, Cd, Ba ve Se gibi biyobesin elementlerle de yakın ilişkilidir. Bu amaçla incelenen örneklerde; %TOC'nin sırasıyla Cu ($r=0.122$), Ni ($r=0.002$), Zn ($r=0.081$), Cd ($r=-0.279$) ve Ba'la ($r=-0.661$) çok zayıf veya zayıf, Se ($r=0.685$) ile orta kuvvette korelasyon ilişkisi vardır. Bu durum, sadece Selenyumun organofil bir element olduğunu gösterir. Yine, incelenen örneklerde; Cu'nin Fe ($r=0.220$) ve S ($r=0.216$), Ni'nin Fe ($r=0.029$) ve S ($r=-0.065$), Zn'nin Fe ($r=-0.142$) ve S ($r=-0.135$), Cd'nin Fe ($r=0.379$) ve S ($r=0.262$) ve Ba'un S ile ($r=-0.515$) çok zayıf; Se'nin Fe ($r=0.696$) ve S ile ($r=0.732$) kuvvetli korelasyon ilişkisinin olması, sadece Se'nin sülfidli ve sülfatlı bileşikler şeklinde çökelmiş olduğunu göstermektedir. Yine, incelenen örneklerde; Cu'nin Mn ($r=-0.52424$) ve Zn ($r=-0.16381$) ile çok zayıf, Ba'un Mn'la ($r=0.750667$) olan kuvvetli korelasyon ilişkisi, ortamda sadece Ba'un, Baryum Permanganat [$Ba(Mn_2O_8)$] şeklinde çökelmiş olduğunu gösterir.

Abstract

In this study, in addition to P, which is a bionutrient element for phytoplankton algae, during the deposition of bituminous claystones in the İlgın area, the behavior of elements such as Cu, Ni, Zn, Cd, Ba and Se dissolved in water with organic matter was examined. In addition to nutrients such as N and P, elements such as Cu, Ni, Zn, Cd, Ba and Se act as nutritional elements in the biological productivity of phyto and zooplankton algae in lake and marine environments. The abundance of organic matter (%TOC) in bituminous claystones is closely related to bionutrient elements such as Cu, Ni, Zn, Cd, Ba and Se, which are bound to the organic structure as organometallic ligands, as well as P, which is an algal productive and bionutrient element in the water. In the analyzed samples, %TOC exhibits a very weak or weak correlation relationship with Cu ($r=0.122$), Ni ($r=0.002$), Zn ($r=0.081$), Cd ($r=-0.279$) and Ba ($r=-0.661$) respectively, while displaying a moderately strong correlation with Se ($r=0.685$). This indicates that Selenium specifically exhibits an organophilic element. Moreover, in the examined examples; Cu shows very weak correlations with Fe ($r=0.220$) and S ($r=0.216$), Ni shows weak correlations with Fe ($r=0.029$) and S ($r=-0.065$), Zn demonstrates weak correlations with Fe ($r=-0.142$) and S ($r=-0.135$); Cd displays moderate correlations with Fe ($r=0.379$) and S ($r=0.262$); and Ba exhibits very weak correlations with S ($r=-0.515$). Conversely, Se shows a strong correlation with Fe ($r=0.696$) and S ($r=0.732$), indicating that only Se is precipitated in the form of sulfide and sulfate compounds. Furthermore, in the analyzed examples; Cu displays a very weak correlation with Mn ($r=-0.524$) and Zn ($r=-0.163$), while Ba shows a strong correlation with Mn ($r=0.750$). This suggests that Ba might have precipitated in the form of Barium Permanganate [$Ba(Mn_2O_8)$].

Anahtar kelimeler: Bitümlü kilttaş, Organofil element, Besin girdisi, Paleo-üretkenlik, Organik madde

Keywords: Bituminous claystone, Organophile element, Nutrient input, Paleo-productivity, Organic matter

1 Giriş

Bitümlü kayaçlar (bitümlü şeyl, bitümlü kilttaş, bitümlü marn) su derinliği, yüzey veya alt akıntıların kuvveti, su

sütünü üretkenliğinin yoğunluğu, organik madde türleri, sedimantasyon oranları, tortu birikimi, su kolonundaki oksijen konsantrasyonları gibi bir dizi koşullarla ilgili olarak çok geniş bir depolanma aralığında çökellerler [1-5]. Sucul

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: akıska@eng.ankara.edu.tr (S. Akıska)

Geliş / Received: 05.02.2024 Kabul / Accepted: 23.07.2024 Yayınlanma / Published: 15.10.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1431830

ortamların biyolojik üretkenliği P ve N gibi besin unsurlarının mevcudiyeti ile kuvvetle kontrol edilir [6-10]. Birçok iz metal biyojeokimyasal döngü süreçlerinde yer alırlar, bazı metaller ise önemli biyo-besin maddelerini temsil ederler ve organizmaların yaşaması için gereklidir. [7, 11]'e göre biyo-besin elementlerin (Ni, Cu, Zn, P) sucul ortamlardaki artışı birincil üretkenlikteki artışı tetikleyebilir. Bu nedenle bitümlü kayaçlarda organik madde bolluğu ve metal zenginleşmeleri açısından biyo-besin elementler ile biyolojik üretkenlik ilişkisi son derece önemlidir. Su kolonunda canlılar için yeterli miktarda çözünmüş oksijen ile biyo-besin elementler olan N ve P'un bulunması durumunda fito ve zooplankton algler suda çözünmüş halde bulunan Cu, Ni, Zn, Cd, Ba ve Se gibi metalleri de tıpkı N ve P gibi biyo-besin olarak kullanırlar, onları sudan organo metalik ligandlar şeklinde bünyelerine alırlar ve dip sedimentleri içerisinde taşıyarak zenginleşmelerine neden olurlar [7,9,12,13]. Bitümlü killi kayaçların yüksek organik madde içeriği ve çevre kayaçlarına göre de çok yüksek miktarlarda ana, iz ve nadir toprak elementlerini biriktirmeleri, dip koşullarının oksijensiz indirgen anoksik koşulları nedeniyle [9,14-17]. Dünyada pek çok ülkede bitümlü şeyller ve bitümlü kilitaşları tıpkı bir maden yatağı gibi değerlendirilmektedir [1-10]. Bu tip kayaçlarda; U, Th, P, Mo, V, Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Pb, Au, ve Ag gibi elementler çevre kayaçlara nazaran daha fazla zenginleşirler. Örneğin; Norveç [18], Venezuela [19], Meksika [20], Finlandiya [21], Amerika Birleşik Devletleri [22-24], Kanada [25-27] gibi ülkelerde bitümlü kayaçlardan U, Ag, Se ve Te gibi metallerin ekonomik miktarlarda üretildiği bilinmektedir. Dünyada bitümlü kayaçları dışardan retortlamak (ısıtmak) suretiyle (insitu veya exsitu yöntemleriyle) Estonya, ABD, Rusya, Çin, Ürdün ve Kanada gibi pek çok ülkede petrol üretilmektedir [28-29]. Görüldüğü üzere bitümlü kayaçlardan dünyada hem enerji kaynağı olarak petrol üretiminde hem de maden yatağı olarak metal üretiminde yararlanılmaktadır. Bu makale kapsamında Ilgın paleo-göl havzasında depolanmış olan bitümlü kilitaşlarındaki petrole kaynak olan organik madde zenginliğinin başlıca nedeni olan biyo-besin elementler ile paleo-üretkenlik ilişkisi incelenmiştir. Bu kapsamda fitoplankton alglerin üretkenliği için biyo-besin elementler olan N ve P'un yanında yine biyobesin elementlerden Cu, Ni, Zn, Cd, Ba ve Se'un organik madde (%TOC) ile olan ilişkileri incelenerek zenginleşme koşulları ve paleo ortamsal şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2 Stratigrafi

Ilgın linyitli kömür sahası Konya ilinin kuzeybatısında yer alır (Şekil 1). Sahada şu anda alt kömür ve üst kömür olarak iki adet ana kömür damarı bulunmakta olup, halen işletilmekte olan kömür kalınlığı ise 0.60-21,55m arasındadır. Havzada Alt kömür damarının çökeliminden sonra başlangıçta 50 cm kalınlığında bitümlü kilitaşı seviyesi çökelmiş ancak akabinde gölün tekrar sığlaşması sonucu ikinci bir kömür tabakasının çökelimi gerçekleşmiştir. Daha sonra kömür çökelimini takiben gölün yavaş yavaş derinleşmeye başlaması ile birlikte gölde artan P ve N gibi besin maddelerinin yanında suda artan oksijen gölde

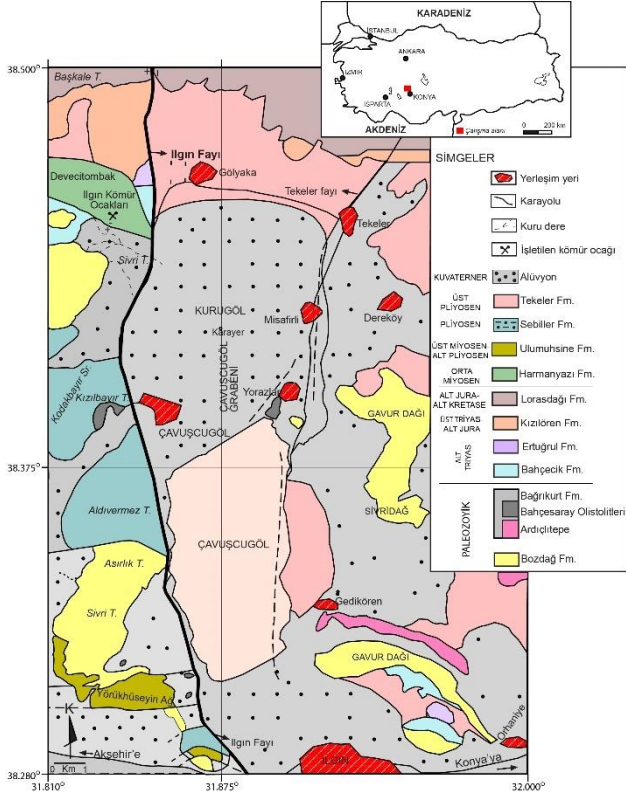
fitoplankton algal yaşamı hızlandırmıştır. Sucul ortamlarda fitoplankton alglerin biyolojik üretkenliği onlar için temel yaşam maddesi olan başta P olmak üzere besin maddesi elementlerin varlığı tarafından kuvvetli bir şekilde kontrol edilir. Ilgın Havzasında paleo-üretkenliğin aşırı derecede artması ve fitoplankton algler için göldeki besin (P) ve oksijen kaynağının yetersiz kaldığı süre içerisinde alglerin ölümü sonucu bitümlü kilitaşı çökelimi gerçekleşmiştir.



Şekil 1. İnceleme alanına ait yer bulduru haritası (harita verisi: Google, ©2013 / Landsat / Copernicus).

Bu makalede kullanılan stratigrafik istif "General Topics in Geology and Earth Sciences 1 (Chapter II)" [30] kitap bölümünden alınmıştır. Ilgın (Konya) havzasının da içinde bulunduğu bölgede Paleozoyik ve Mesozoyik yaşlı stratigrafik birimler, etkili olan Alpin tektonik hareketleri nedeniyle yoğun bir deformasyon geçirmişlerdir. Çalışılan alanda Paleozoyik yaşlı bir temel üzerinde Mesozoyik yaşlı stratigrafik birimler açılı uyumsuz olarak bulunurlar [31]. Sahada, stratigrafik birimler alttan üste doğru açılı uyumsuz olarak şu şekilde sıralanırlar; En altta, Alt Triyas yaşlı metakirintililer ve fillitlerden oluşan Bahçecik formasyonu ile yine Alt Triyas yaşlı metakarbonat-metakirintili ardalılarından oluşan Ertuğrul formasyonu ve onunda üzerinde Üst Triyas-Alt Jura yaşlı bitüm kokulu dolomitlerden oluşan Kızıören formasyonu yer alırken, onun da üzerinde ise Alt Jura-Alt Kretase yaşlı dolomit ve kalsitik dolomitlerden oluşan Lorasdağı formasyonu yer alır. Mesozoyik yaşlı bu stratigrafik birimlerin üzerinde de yine açılı uyumsuz olarak Neojen yaşlı formasyonlar bulunmaktadır. Bu formasyonlarda alttan üste doğru sırası ile; bitümlü kilitaşı, marn ve kömürden oluşan Orta Miyosen (Orta Serravaliyen) yaşlı [32] Harmanyazı formasyonu, onun üzerinde tabanında konglomera ile başlayan ve üst seviyelerde kireçtaşlarından oluşan Üst Miyosen-Alt Pliyosen yaşlı Ulumuhsine formasyonu; genellikle kilitaşı, konglomera ve değişik boyutlu malzemelerden oluşan Pliyosen yaşlı Sebiller formasyonu ile en üstte ise karbonat ve demir çimentolu, değişik büyüklükte kireçtaşı ve dolomit

parçalarından oluşan Üst Pliyosen-Kuvaterner yaşlı Tekeler formasyonu yer alır [31]. İstifin en üstünde ise Neojen yaşlı formasyonların üzerinde de güncel alüvyonlar yer almaktadır (Şekil 2,3).



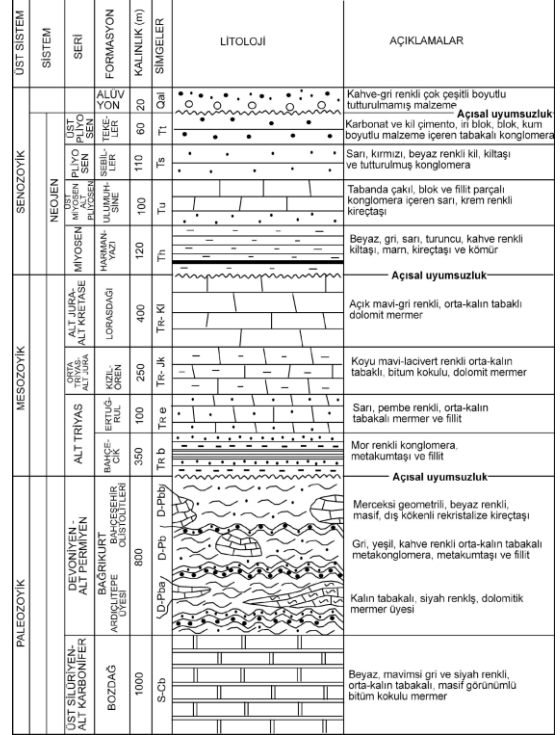
Şekil 2. İnceleme alanına ait jeolojik harita [31].

3 Materyal ve metot

Bu çalışmadaki inceleme materyallerini, İlgın (Konya) sahasındaki linyit kömürlerinin hemen üzerinde yer alan, organik maddece çok zengin bitümlü kilitaşı seviyelerine ait kayaç örnekleri oluşturur. Sahadan alınan bitümlü kilitaşı örneklerinin Ana ve İz element analizleri Ankara Üniversitesi YEBİM laboratuvarında ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) model cihaz (deteksiyon limitleri $\mu\text{g/L}$ aralığında olup, hata payı 0.1 ppm'dir) kullanılarak yapılırken, kayaçların organik madde miktarlarının belirlenmesi için Pirolez analizleri de (%TOC analizi) TPAO Ar-Ge Merkezi Müdürlüğü laboratuvarlarında Rock-Eval VI cihazı ile IFP 160000 standardı (güvenilir kaya değerlendirme parametrelerinin elde edilebilmesi için başlangıç ağırlığı tüm kayalar için 0.5 mg, kerojen ve kömürler için ise 0.02 mg hassasiyetle ölçülür (örn. $S_2 \pm 0.5 \text{ mg/g}$ kaya, TOC ve MinC $\pm 0.1\text{wt}\%$)) kullanılarak yapılmıştır.

4 Jeokimyasal incelemeler

Bu çalışmada sahada Harmanyazı Formasyonu'nun en iyi görüldüğü yerden tabandaki kömürlü seviyeden başlayarak tavana kadar sistematik olarak bitümlü kilitaşılarından 14 adet örnekle yapılmıştır (Şekil 4). Sahadan derlenen bitümlü kilitaşı örneklerine ait majör ve minör element analiz sonuçları da (Tablo 1)'de verilmiştir.



Şekil 3. İnceleme alanının geliştirilmiş dikme kesiti [31]

ÖRNEK ADI	KALINLIK (m)	LİTOLOJİK BİRİM
OR-14	40 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-13	30 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-12	40 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-11	20 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-10	25 cm	Bitümlü Kilitaşı
	4 cm	Kilitaşı
OR-9	10 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-8	40 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-7	100 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-6	20 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-5	20 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-4	200 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-3	100 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-3/2	20 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-2	40 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-1 Ara Linyit	50 cm	Linyit
OR-1	50 cm	Bitümlü Kilitaşı
OR-1 Alt Linyit	1000 cm	Linyit

-ölçeksiz-

Şekil 4. Harmanyazı Formasyonu'na ait ölçülmüş stratigrafik kesiti.

Tablo 1. Harmanyazı Formasyonu bitümlü kıltaşı örneklerine ait TOC, ana ve iz element sonuçları.

	TOC	Cu	Ni	Zn	S	Si	Cr	Zr	Fe	Mn	Al	P	Se	Ba	Ti	Cd
	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
OR-14	14.52	1.5	2.6	28.9	17698.1	55858.9	19.8	31.2	23219.9	1107.5	4927.7	408.4	1.0	139.9	441.2	0.8
OR-13	34.32	16.2	24	42.2	91794.6	141855.9	32.2	50.7	109633.5	100.9	16355.3	540.6	1.9	70.3	1017.3	1.1
OR-12	21.00	9.8	35.5	30.0	36797.9	152372.4	88.2	33	43162.3	556.0	13804.1	418.0	1.2	94.6	620.4	0.8
OR-11	41.52	7.5	14.4	25.8	82943.5	113578.2	5.0	16.9	87269.0	81.9	4472.5	398.4	2.2	29.1	603.6	0.7
OR-10	26.50	11.0	14.8	40.7	43614.4	197756.9	9.3	30.2	64715.7	196.0	9246.8	335.1	2.5	59.6	529.9	0.6
OR-9	23.33	6.9	20.2	39.6	59754.6	87964.6	16.2	48.6	93068.4	271.	14058.2	360.4	2.0	89.6	1411.8	0.8
OR-8	37.69	14.0	31.1	48.5	37050.2	132928.6	23.5	73.4	72048.3	335.3	33642.3	373.9	1.5	115.0	2556.8	1.0
OR-7	44.44	14.0	22.7	44.2	52345.3	114139.1	36.2	50.8	61260.5	220.8	24474.8	289.3	1.6	77.9	1606.0	0.7
OR-6	16.29	5.9	9.8	32.7	35207.9	227390.1	8.6	23.4	53927.9	546.0	8839.3	434.6	0.3	75.6	890.25	0.8
OR-5	40.99	14.9	17.4	50.9	93156.3	45758.4	26.6	17.4	110266.8	137.1	9093.3	847.9	3.2	45.5	601.8	0.7
OR-4	28.93	28.0	37.6	80.7	28603.7	294181.6	29.4	36.9	41795.8	322.1	31054.0	398.8	1.5	112.0	1074.9	0.7
OR-3	37.12	21.0	20.0	29.5	116665.7	65940.7	6.1	20.7	150207.2	59.2	4885.4	284.5	2.1	52.5	458.0	0.9
OR-3/2	34.51	16.1	24.2	58.0	59314	177425.0	13.9	14.4	97812.4	126.7	1400.5	263.1	2.0	39.8	293.7	0.5
OR-2	31.07	8.0	14.5	28.4	77897.2	48950.8	6.0	32.7	129542.6	363.2	12353.8	401.9	1.9	67.8	806.3	0.9
Ara Linyit	51.19	9.5	12.2	58.1	84225.1	9296.5	4.1	8.5	75614.6	85.1	5213.6	211.2	2.4	27.4	366.8	0.6
OR-1	36.41	16.1	15.9	14.0	100165.1	50105.2	56.5	15	153762.4	184.3	18504.3	405.8	2.8	83.0	949.6	0.8
Alt Linyit	47.26	15.1	9.6	14.9	26577.1	25562.1	15.5	29.9	14776.3	197.7	6266.9	120.8	0.6	32.5	511.3	0.5

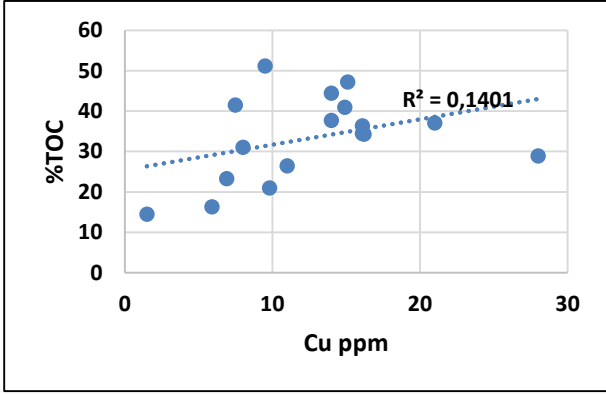
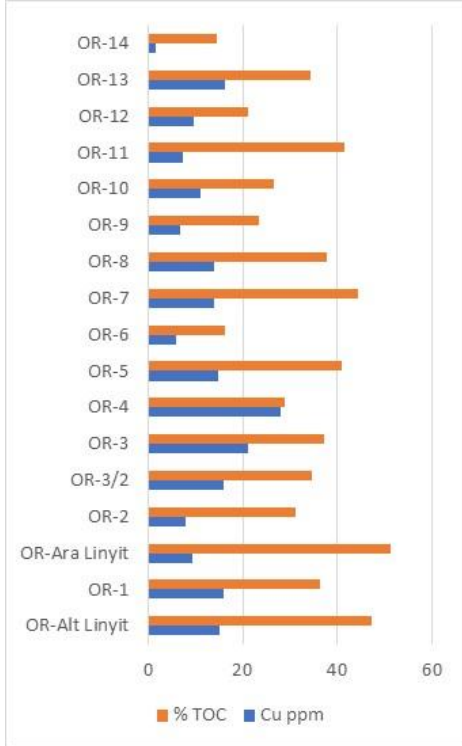
4.1 Bakır (Cu)'ın jeokimyasal davranışları

Cu, sucul ortamlarda fito ve zooplankton algler için besin görevi görür, organik madde ile organometalik ligandlar oluşturur ve Fe-Mn oksid-hidroksitlere adsorpsiyon yolu ile de çok hızlı bir şekilde su sütunundan ayrılarak sedimentte birikir [9,12]. Organik maddenin bozunması ve/veya Fe-Mn oksid-hidroksit fazlarının indirgeyici ortamlarda çözülmesinden sonra Cu, tekrar gözenek sularına salınır ve sülfat indirgeme koşullarında Fe-sülfidler (CuS ve CuS₂)

şeklinde veya pirit'e adsorpsiyon veya adsorpsiyon yaparak çökelir [9,33,34].

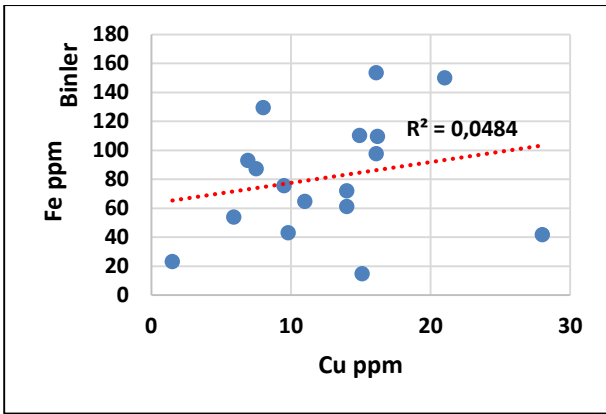
İlgili sahasında sistematik olarak derlenen örneklerdeki Cu ve %TOC dağılımları Şekil 5a'da görülmektedir.

Bitümlü kıltaşı örneklerinde Cu ve %TOC arasında zayıf korelasyonun ($r=0.374331$) bulunması, Cu'nun su kolonunda organik maddeye adsorpsiyon yaparak organo-metalik ligand şeklinde sediman içerisine taşınımının çok az olduğunu göstermektedir (Şekil 5b).



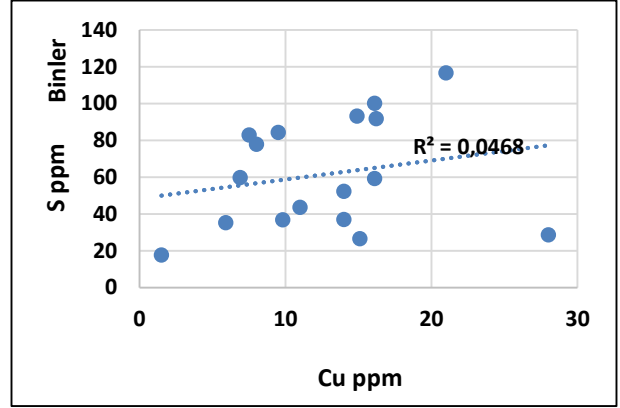
Şekil 5. (a) İlgin sahası bitümlü kayalarındaki Cu (ppm) ve % TOC dağılımı, (b) Cu'nun % TOC ile korelasyon ilişkisi.

Yine, incelenen tüm örneklerde Cu'nun Fe'le ($r= 0.220112$) zayıf bir korelasyon ilişkisi vardır (Şekil 6).



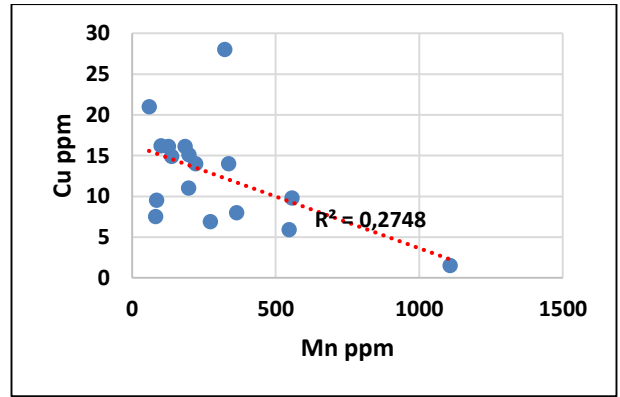
Şekil 6. Cu'nun Fe ile korelasyon ilişkisi.

Yine, incelenen bitümlü kilaşı örneklerinde; Cu'nun kükürtle (S) ($r=0.216334$) zayıf bir korelasyon ilişkisi vardır (Şekil 7).



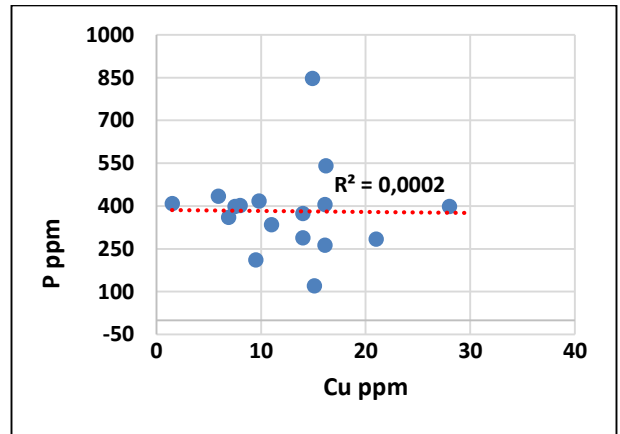
Şekil 7. Cu'nun S ile korelasyon ilişkisi.

Ayrıca, incelenen örneklerde Cu'nun Mn ile ($r= -0.52424$) çok zayıf bir korelasyon ilişkisi söz konusudur. Bu durum Cu'nun su kolonundan süpürülmesi ve sediment içerisinde zenginleşmesinde Mn oksit-hidroksitlerin hiçbir etkisinin olmadığını gösterir (Şekil 8).



Şekil 8. Cu'nun Mn ile korelasyon ilişkisi.

Yine, Cu'nun besin maddesi olan fosforla (P) çok zayıf bir korelasyon ($r=-0.01539$) ilişkisi bulunmaktadır (Şekil 9).

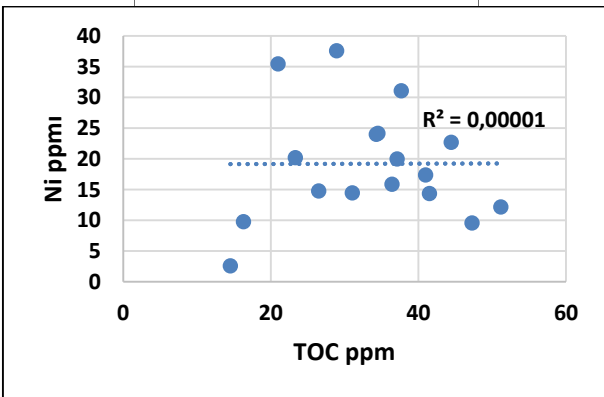
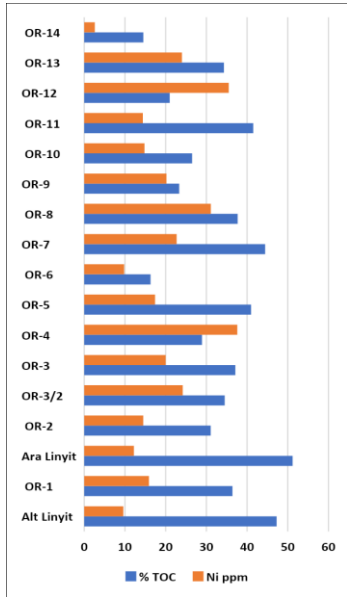


Şekil 9. Cu'nun P ile korelasyon ilişkisi

4.2 Nikel (Ni)'in jeokimyasal davranışları

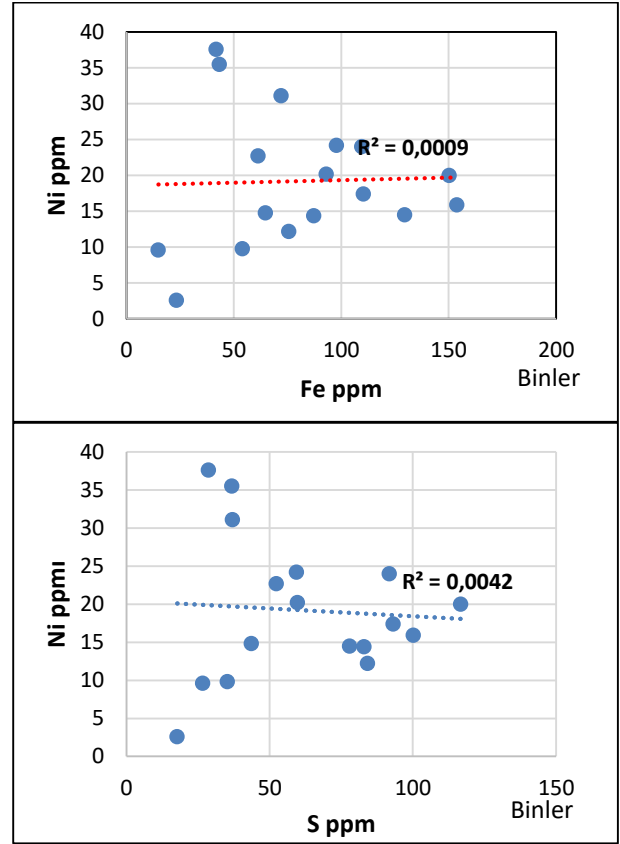
Nikel'de tıpkı Cu gibi, su kolonundaki planktonik canlılar için bir mikro besin maddesi olarak davranır ve organik madde ile organometalik kompleksler şeklinde kompleksleşmesi Ni'in su sütunundan süpürülme işlemini hızlandırır, organik maddenin parçalanması sırasında serbest bırakıldığı içinde indirgen dip koşulları altında tortuda zenginleşir [9]. Orta derecede indirgeyici (disoksik/suboksik) koşullar altında sülfatların ve Mn'nun yokluğunda Ni gözenek suyuna salınır veya oksijence minimum olan sülfat indirgeyici ortamlarda ise ortamdaki herhangi bir serbest S ile bağlanır ve NiS'ü yapar veya çözünmeyen NiS olarak pirit içerisine dahil olabilir [33,34].

İlgın paleo-göl havzasında yapılan redoks çalışmaları ortamın oksijence minimum ve oldukça indirgen olduğunu göstermektedir. Çalışma alanına ait sistematik olarak derlenen örneklerdeki Ni elementi ile % TOC dağılımları Şekil 10a'da verilmiştir. Ancak, incelenen bitümlü kilttaşlarında Ni'in %TOC ile çok zayıf korelasyonunun ($r=0.002288$) bulunması Ni su sütunundan süpürülmesi ve sediman içerisine taşınmasında genel olarak organik maddenin önemli bir rolünün olmadığı görülmektedir (Şekil 10b).



Şekil 10. (a) İlgın Sahası bitümlü kayaçlarında Ni (ppm) ve % TOC dağılımları, (b) Ni'in % TOC ile korelasyon ilişkisi.

Yine; incelenen bitümlü örneklerde Ni'in Fe ($r=0.029961$) ve S'le ($r=-0.065$) olan çok zayıf korelasyonları bulunmaktadır (Şekil 11).

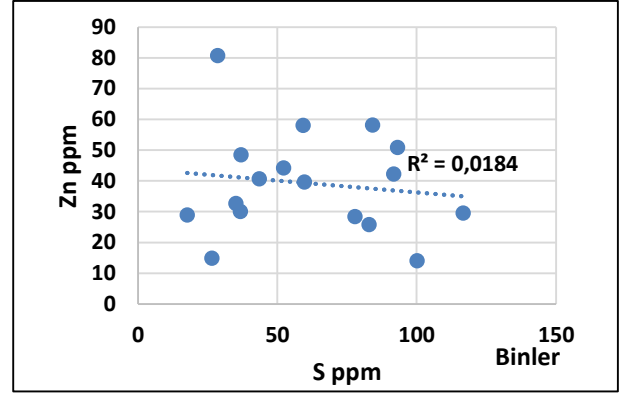
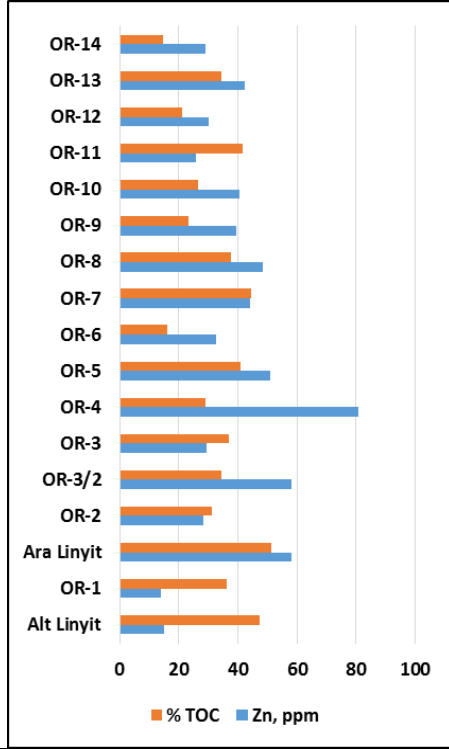


Şekil 11. Ni'in Fe ve S ile korelasyon ilişkisi.

4.3 Çinko (Zn)'nun jeokimyasal davranışları

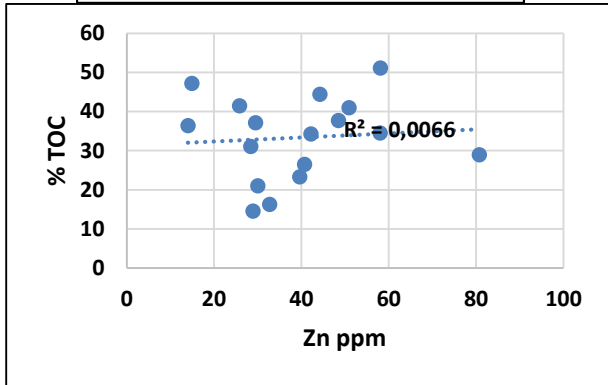
Çinko (Zn) da tıpkı Cu ve Ni gibi sucul ortamlarda fito ve zooplankton algal canlılar için bir mikro besin maddesidir ve organik kompleksleri oluşturur, Fe-Mn-oksihidroksitlerin üzerine adsorbe olur, ZnS olarak piritte dahil edilir veya minimum oksijenli sülfat indirgeme koşulları altında ZnS şeklinde kendi sülfidli sülfidlerini özellikle de sfaleriti [(Zn,Fe)S] oluşturur ve bitümlü killi kayaçlarda zenginleştirilir [9,33,34].

Çalışma alanından sistematik olarak derlenen bitümlü kiltaş örneklerindeki Zn elementi ile % TOC dağılımları Şekil 12a'da görülmektedir. İncelenen örneklerde Zn'nun %TOC ile çok zayıf korelasyonunun ($r=0.081467$) bulunması Zn'nun su sütunundan organik maddeye absorpsiyon şeklinde bağlanarak organometalik kompleksler şeklinde sediman içerisine taşınmasında genel olarak organik maddenin hiçbir rolünün olmadığını göstermektedir (Şekil 12b).



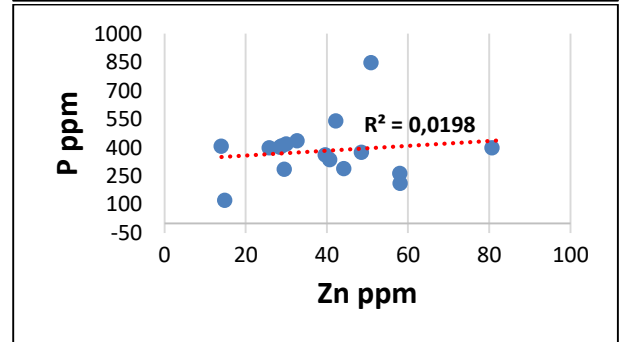
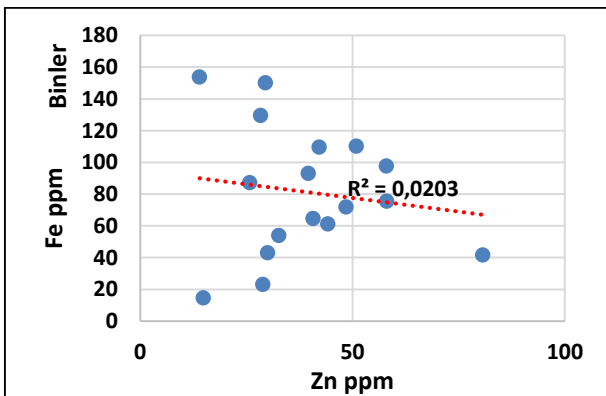
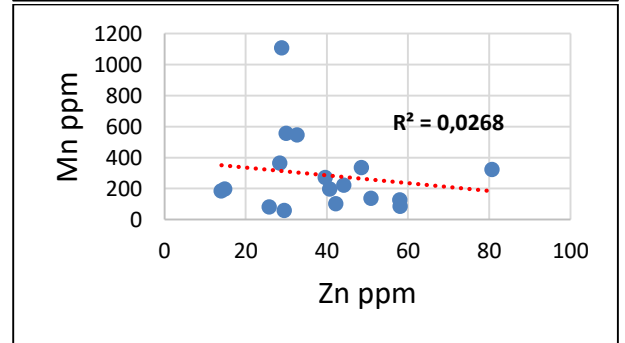
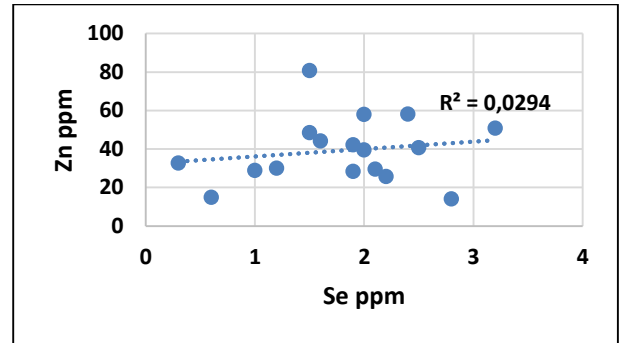
Şekil 13. Zn'nun Fe ve S ile korelasyon ilişkisi.

Çinko'nun (Zn) su kolonundan süpürülerek dip çamurlarında zenginleşmesinde Mn oksit-hidroksitlerin rolü yanında Zn'nun diğer besin maddesi elementler olan Fosfor'la (P) ve Selenyum'la (Se) olan davranışları da incelenmiştir. Zn'nun Mangan (Mn) ($r=-0.16381$), Fosfor (P) ($r=0.140809$) ve Selenyum'la (Se) ($r=0.171402$) çok zayıf bir korelasyon ilişkisinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 14).



Şekil 12. (a) İlgın Sahası bitümlü kayaçlarında Zn (ppm) ve % TOC değerleri, (b) Zn'nun % TOC ile korelasyon ilişkisi.

Yine, incelenen örneklerde; Zn'nun demir (Fe) ($r= -0.14246$) ve kükürt (S) ($r= -0.13583$) ile çok zayıf bir korelasyon ilişkisinin olduğu görülmektedir (Şekil 13).

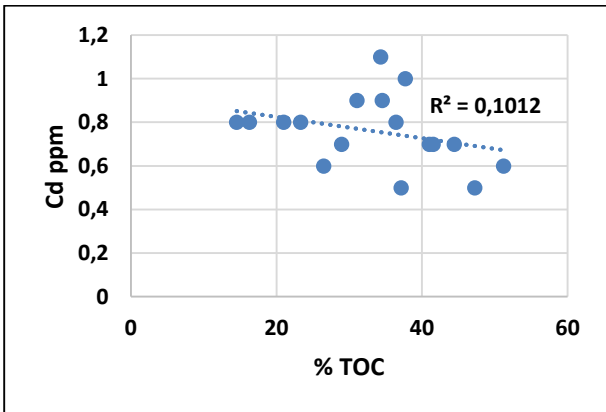
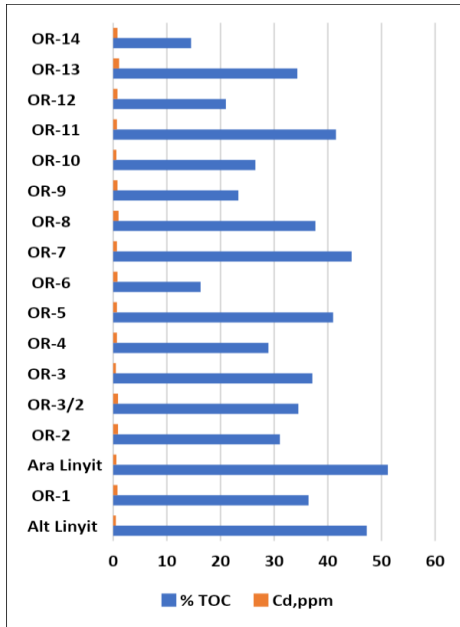


Şekil 14. Zn'nun Mn, Mo, P ve Se ile korelasyon ilişkisi.

4.4 Kadmiyum (Cd)'un jeokimyasal davranışları

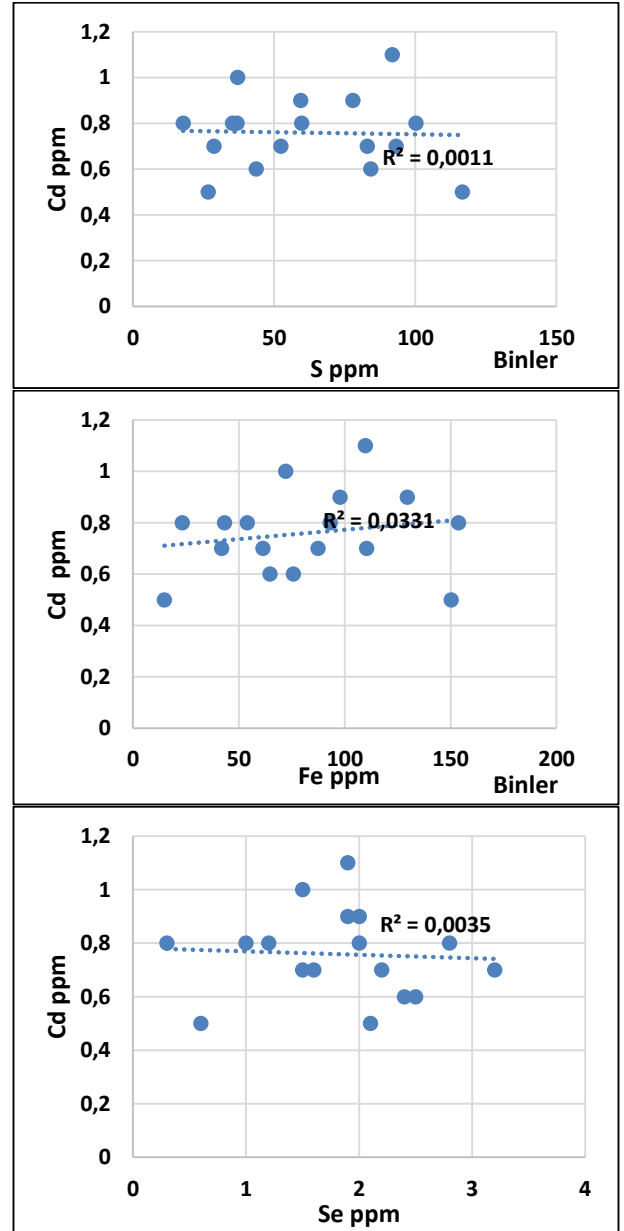
Ni, Cu, Zn, Ba ve Cd gibi eser elementler denizel planktonlar ile biyo-birikimi yansıtan organometalik kompleksler şeklinde baskın olarak tortuya taşınır [13] ve oksijensiz anoksik indirgeme koşullarında da tortuda zenginleşirler [13,35,36]. Kadmiyum (Cd), çoğunlukla oksijensiz indirgeme koşulları altında organik madde ve pirit (FeS) ile birlikte çökmekten çok, dip sedimentlerinde organik maddenin parçalanması sırasında organik yapıdan serbest bırakılan Cd, ortamdaki serbest kükürt ile CdS'ü oluşturarak sülfid fazında tortullarda zenginleşir [33].

İlgın Sahası bitümlü kayaçlarındaki Cd (ppm) ve % TOC bollukları Şekil 15a'da görülmektedir. İncelenen bitümlü kilitaşlarında Cd'nin %TOC ile çok zayıf korelasyonunun ($r = -0.27993$) bulunması (Şekil 15b) Cd'nin sapropelik çamurlar içerisinde organik yapıda olmadığını veya çok az miktarda olduğunu gösterir.



Şekil 15. (a) İlgın Sahası bitümlü kayaçlarında Cd (ppm) ve % TOC değerleri, (b) Cd'un % TOC ile korelasyon ilişkisi.

İncelenen örneklerde; Cd'un demir (Fe) ($r = 0.379346$) ve kükürt (S) ($r = 0.26276$) ile zayıf bir korelasyon ilişkisinin olduğu görülmektedir (Şekil 16).



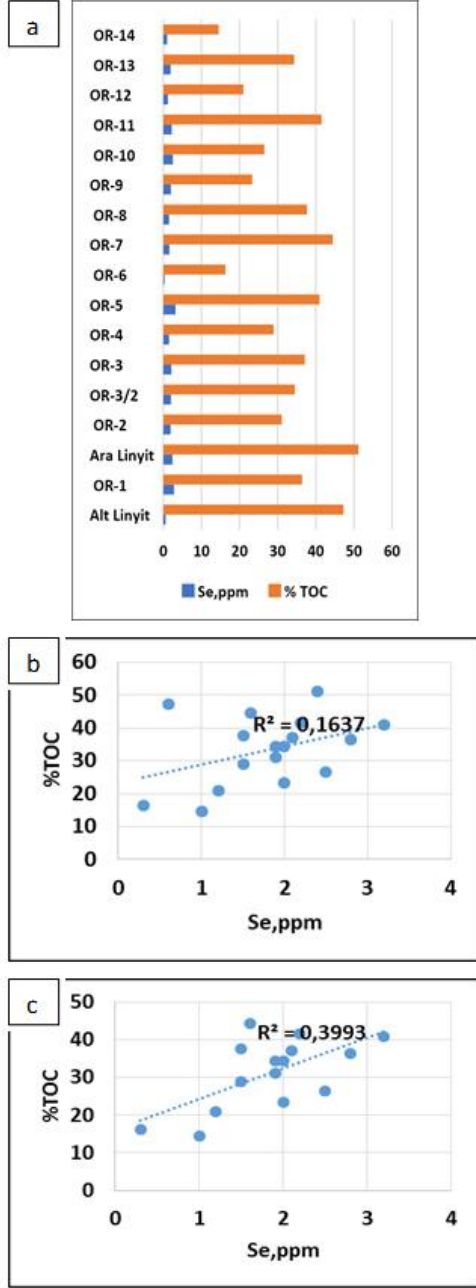
Şekil 16. Cd'un S, Fe ve Se ile korelasyon ilişkisi.

4.5 Selenyum (Se)'un jeokimyasal davranışları

Selenyum, diğer mikro besin elementler olan Cu, Zn, Ni ve Cd gibi Mn ve Fe-oksihidroksitlere ve organik moleküllere sıklıkla adsorbe olur. Selenyum (Se), kükürt ile aynı periyodik grubundadır ve jeokimyasal süreçlerde kükürt ile benzer davranışlar sergiler ve Se konsantrasyonları deniz suyunda oldukça düşüktür (<120 ppb) [37].

Çalışma alanına ait bitümlü kilitaşlarında Se ve % TOC dağılımları Şekil 17a'da görülmektedir. İncelenen örneklerde, KI-Alt linyit ve KI-Ara linyit kömürlerinin de olduğu değerlendirilmede Se'un %TOC ile ($r = 0.404653$) orta kuvvette bir korelasyonu ($r = 0.685$) söz konusudur (Şekil 17b). Ancak, incelenen örneklerden KI-Alt linyit ve KI-Ara linyit kömür örnekleri çıkartıldıktan sonra Se'un %TOC ile kuvvetli bir korelasyonu ($r = 0.631929$) söz konusudur (Şekil

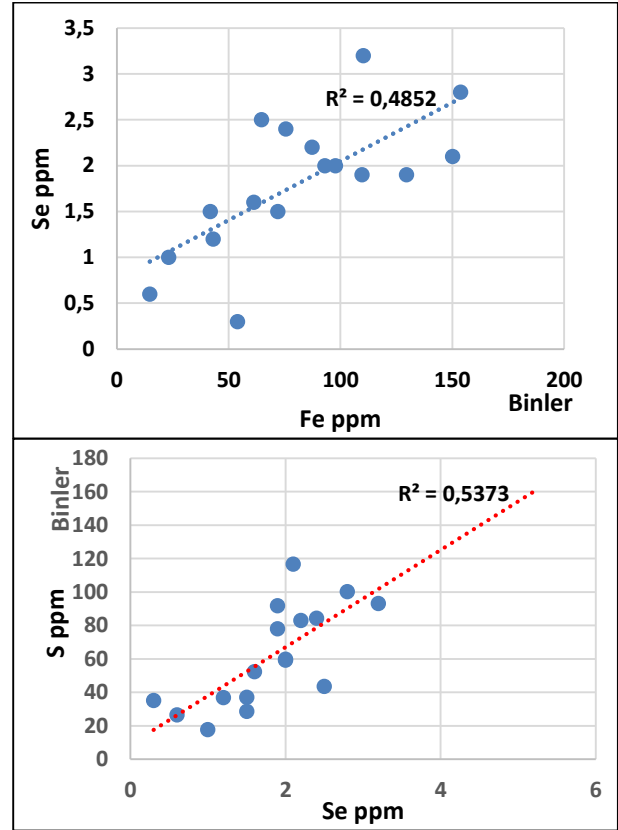
17c). Bu durum Ilgın sahası bitümlü kiltaşlarında Selenyumun algal organik madde ile ilişkili bir organofil element olduğunu ve organik maddeyle birlikte sediman içerine taşındığına işaret eder.



Şekil 17. (a) Ilgın Sahası bitümlü kayaçlarında Se (ppm) ve %TOC değerleri, (b,c) Se'un %TOC ile korelasyon ilişkisi.

Oksijensiz ve aşırı indirgen öksinik ortam koşulları altında Se, su kolonundan süpürülürken indirgen dip koşullarında pirit'teki S'nin yerini alabilir. Bu nedenle, Se hem bir organofilik gösterge ve hem de S ile birlikte indirgen ortam koşullarının bir temsilcisi olarak da düşünülebilir [37].

İncelediğimiz bitümlü örneklerde Se'un Fe ($r= 0.696563$) ve S ile ($r= 0.732987$) kuvvetli bir korelasyon ilişkisi gösterir (Şekil 18).

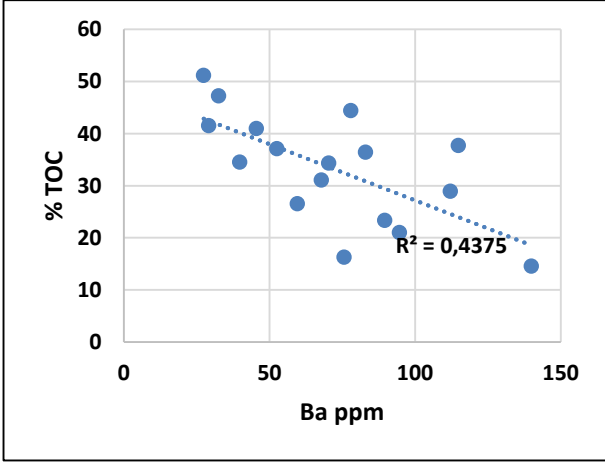
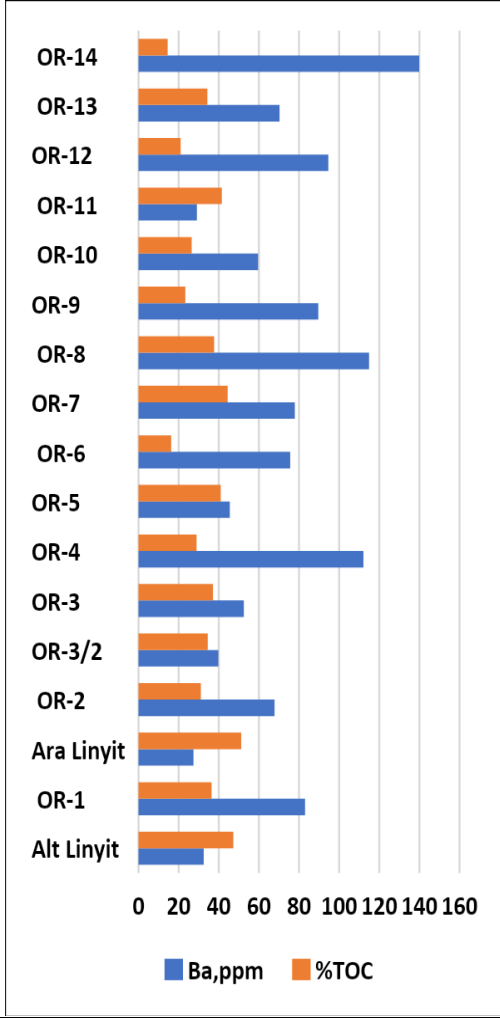


Şekil 18. Se'un Fe ve S ile korelasyon ilişkisi.

4.6 Baryum (Ba)'un jeokimyasal davranışları

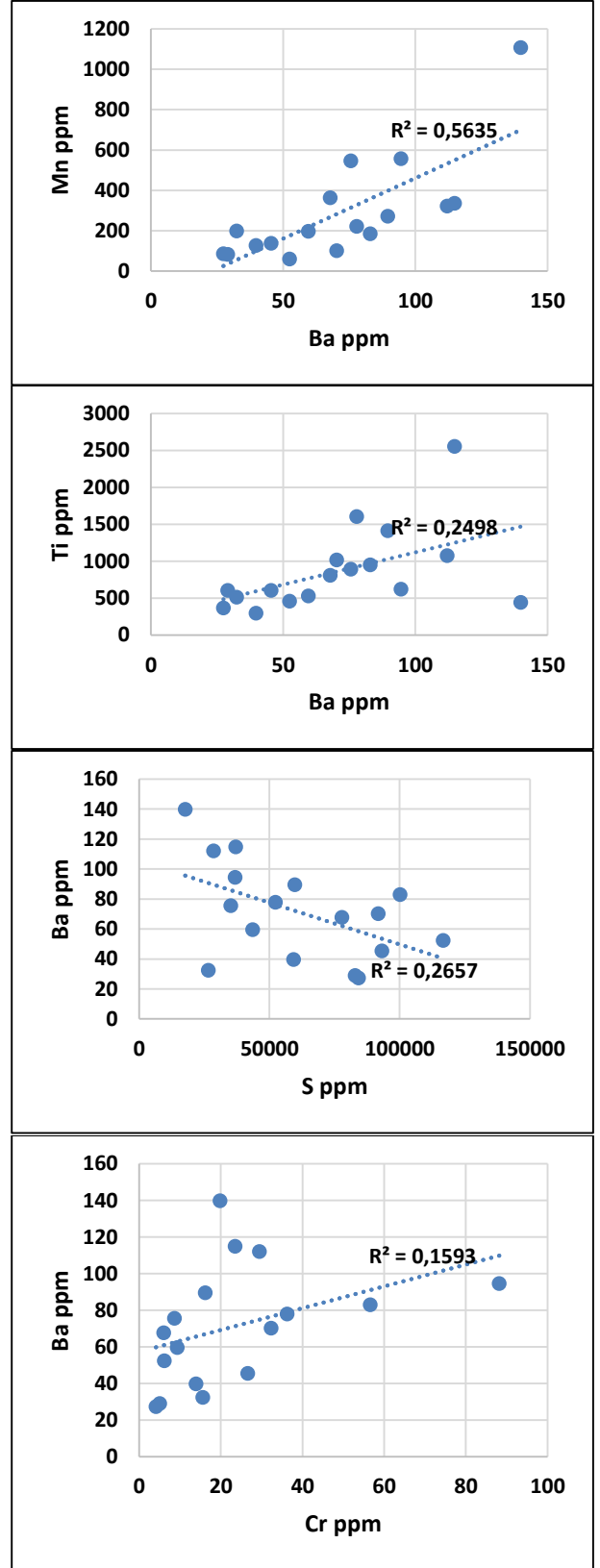
Baryum, Mn ile benzer bir davranışa sahiptir ve bu da bir paleo-üretkenlik göstergesi olarak kullanımını sınırlamaktadır [39-41]. Sucul ortamlarda P ve N gibi besin maddelerindeki zenginleşme ile paleo-üretkenliğin artışı ortak bir özelliktir. Ba'un indirgen koşullardaki organik maddece zengin olan sedimanlardaki aşırı miktarda zenginleşmesi bu tür ortamlarda çökelen Baritin ($BaSO_4$) varlığı ile kanıtlanmıştır ve bu durumun bir paleo-üretkenlik artışı nedeniyle olması kuvvetle muhtemeldir [9,38].

Çalışma alanına ait bitümlü kiltaşlarında Ba ve % TOC dağılımları Şekil 19a'da görülmektedir. İncelediğimiz bitümlü örneklerde Ba'un %TOC ile çok zayıf korelasyon ($r= -0.66142$) göstermesi Ba'un Ilgın sahası bitümlü kiltaşlarının çökeliminde organofil bir element olarak davranmadığını göstermektedir (Şekil 19b).



Şekil 19. (a) İlgın Sahası bitümlü kayaçlarında Ba (ppm) ve % TOC değerleri, (b) Ba'un %TOC ile korelasyon ilişkisi.

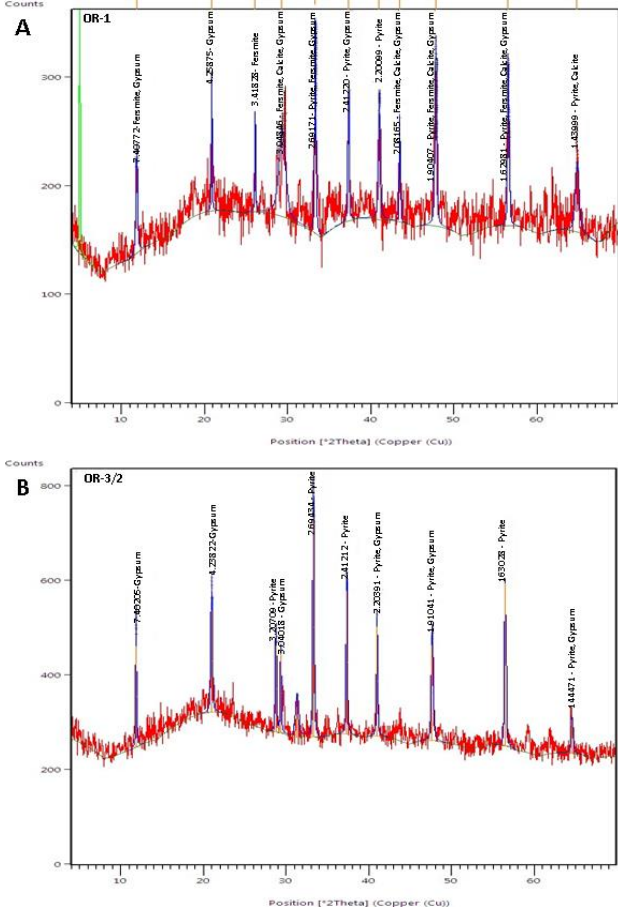
Yine, incelenen örneklerde Ba'un S ($r = -0.5154$) ile çok zayıf, Cr ($r = 0.39907$) ile zayıf, Titanyum (Ti) ($r = 0.499795$) ile orta ve Mangan (Mn) ($r = 0.750667$) ile de kuvvetli korelasyon ilişkisi bulunmaktadır (Şekil 20).



Şekil 20. Ba'un Mn,Ti,S ve Cr ile korelasyon ilişkisi.

5 Tartışma

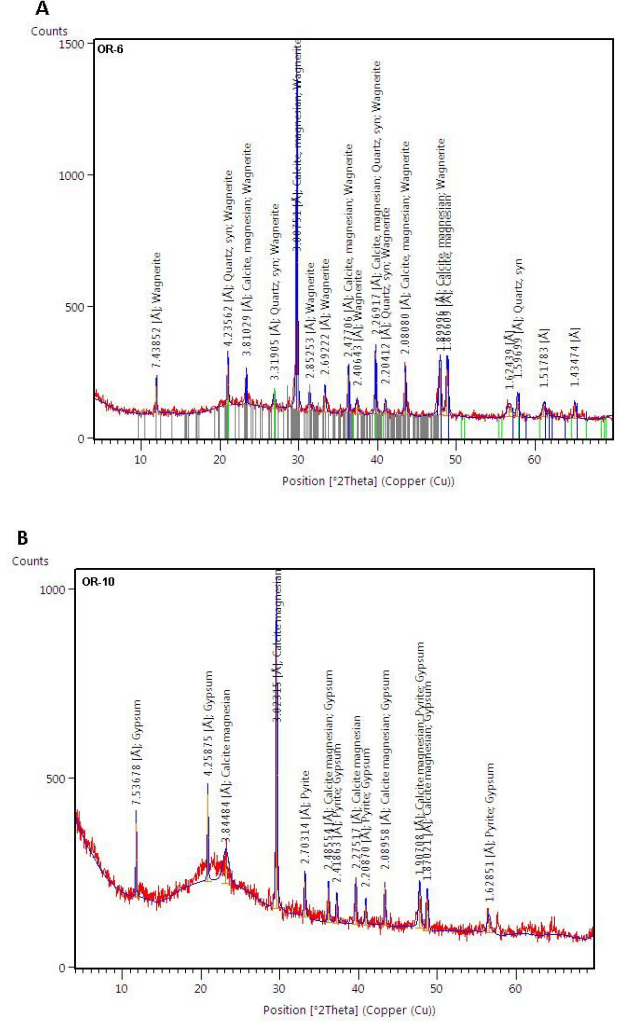
İlgün sahasındaki bitümlü kilitaşı örneklerinin Tüm kayaç XRD grafiği patern incelemelerinde pirit'in (FeS_2) hakim pikler şeklinde gözlenmesi depolanma esnasında ortamın oksijensiz, indirgen ve sülfidik anoksik koşullarda olduğunu ve sudaki çözünmüş Fe' in de pirit (FeS_2) fazında çökeldiğini göstermektedir (Şekil 21a, b; Şekil 22a,b). OR-1 numaralı örneğin tüm kayaç XRD grafiği paterninde Fersmitte: $(\text{Ca,Ce,Na}) (\text{Nb,Ta,Ti})_2 (\text{O,OH,F})_6$. Jips: $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, Kalsit: (CaCO_3) ve Pirit: (FeS_2) mineralleri hakimdir (Şekil 21a).



Şekil 21. (a, b) OR-1 ve OR-3/2 örneklerine ait Tüm kayaç XRD grafiği paterni.

Bu mineraller çoğunlukla depolanma ortamının yarı indirgen/disoksik veya indirgen/anoksik şartlarında çökelerler. Örneğin; tortul evaporit yataklarında oluşan Jips: $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ minerali en yaygın sülfat mineralidir. Genellikle halit ve indirgeyici koşullar altında kükürt mineralleri ile ilişkilidir. OR-3/2 numaralı bitümlü kilitaşı örneğinin tüm kayaç XRD grafiği paterninde de yine Jips: $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ve Pirit: (FeS_2) mineralleri hakimdir (Şekil 21b). Bu da OR-3/2 numaralı örneğin çökelişi esnasında depolanma ortamının indirgen sülfidik anoksik şartlarda olduğuna işaret eder. İncelenen bitümlü kilitaşlarından OR-6 ve OR-10 numaralı örneklerin tüm kayaç XRD grafiği paterninde; Wagnerite ($\text{Mg,Fe}^{2+})_2\text{PO}_4\text{F}$, Magnesian: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Kuvars: (SiO_2) , Kalsit: (CaCO_3) ve

Pirit: (FeS_2) mineralleri belirlenmiştir (Şekil 22a,b). Bu durum İlgün paleo-göl havzasında P'un önemli bir besin maddesi element olduğunu ve benzer jeokimyasal şartların hakim olduğunu ifade eder.



Şekil 22. (a,b) OR-6 ve OR-10 örneklerine ait tüm kayaç XRD grafiği paterni.

Cu'nun incelenen örneklerde Fe'le olan zayıf korelasyon ilişkisi (Şekil 6) Cu'nun ortamda sülfidli bileşikler olan Kalkopirit (CuFeS_2) ve Bornit (Cu_3FeS_3) fazında da çökemediğini gösterir (Şekil 21a,b; Şekil 22a,b). Yine, Cu'nun kükürtle (S) ($r=0.216334$) zayıf korelasyon ilişkisi de (Şekil 7) Cu'nun piritte absorpsiyon veya adsorpsiyon yaparak CuS_2 şeklinde çökelişi olmadığını gibi Bakır monosülfür (CuS), Bakır (I) sulfur (Cu_2S) veya bakır sülfat (CuSO_4) şeklinde de çökmemiş olduğunu da gösterir (Şekil 21a,b; Şekil 22a,b). Cu'nun besin maddesi olan fosforla (P) ($r=-0.01539$) olan çok zayıf bir korelasyon ilişkisi de Cu'nun indirgen sülfidik şartlarda Bakır(I) fosfür (Cu_3P) şeklinde çökelişiminin olmadığını göstermektedir (Şekil 21a,b; 22a,b).

Ni'nin Fe ($r=0.029961$) ve S'le ($r=-0.065$) olan çok zayıf korelasyonları bitümlü kilitaşı örneklerinin depolanması sırasında Ni'nin ortamda pentlandit $[(\text{Fe,Ni})\text{S}]$ minerali

şeklinde çökelmediğini ve ayrıca da Ni'in indirgen sülfidik ortam şartlarında Nikel sülfat (NiSO_4) şeklinde çökelişiminin olmadığını göstermektedir (Şekil 21a,b; Şekil 22a,b).

Zn'nun demir (Fe) ($r = -0.14246$) ve kükürt (S) ($r = -0.13583$) ile çok zayıf bir korelasyon ilişkisinin bulunması (Şekil 13), Zn'nun indirgen sülfidik ortam şartlarında Çinko Sülfür (ZnS), Sferitit [$(\text{Zn,Fe})\text{S}$], Çinko Sülfat (ZnSO_4) veya Melanterit [$(\text{Fe,Zn})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] minerali şeklinde çökelmediğini gösterir (Şekil 21a,b; Şekil 22a,b). Aynı zamanda, Zn'nun Mangan (Mn) ($r = -0.16381$), Fosfor (P) ($r = 0.140809$) ve Selenyum'la (Se) ($r = 0.171402$) ile olan çok zayıf korelasyon ilişkisi (Şekil 14) Zn'nun çökelişiminde mangan oksit-hidroksitlerin hiçbir etkisinin olmadığını gösterirken, yine Zn'nun, indirgen sülfidik ortam şartlarında Çinko selenid (ZnSe), Çinko fosfür (Zn_3P_2), Çinko fosfat [$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$] ve Çinko pirofosfat ($\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) şeklinde de bir çökelişim de olmadığını göstermektedir (Şekil 21a,b; Şekil 22a,b).

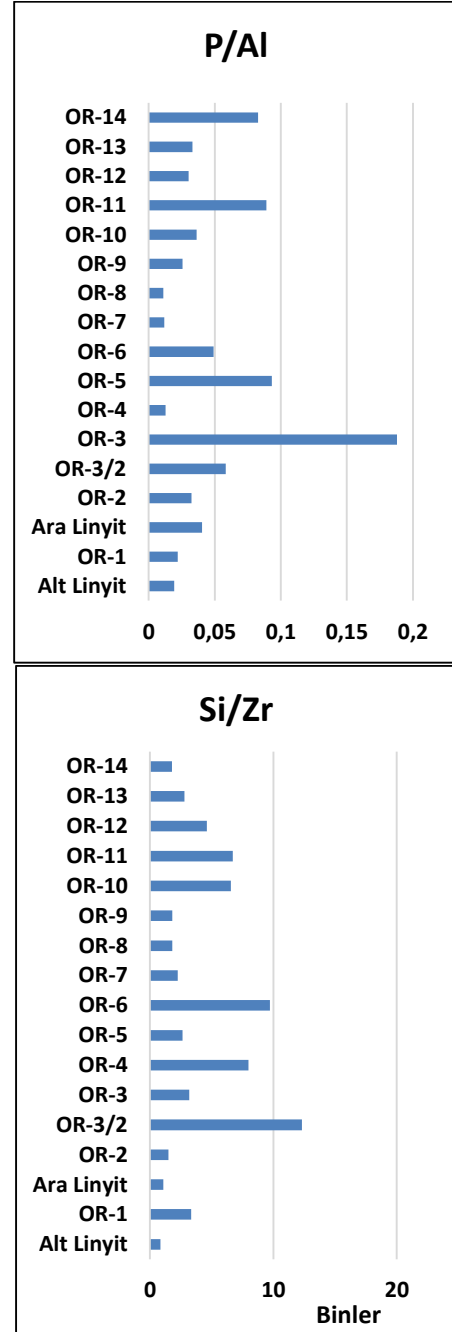
Cd'un demir (Fe) ($r = 0.379346$), kükürt (S) ($r = 0.26276$) ve Selenyum (Se) ($r = -0.03883$) ile olan zayıf ve çok zayıf korelasyon ilişkileri (Şekil 16) Cd'un sülfat indirgeme koşulları altında Kadmiyum sülfür (CdS), Kadmiyum sülfat (CdSO_4) veya Kadmiyum selenit (CdSe) şeklinde çökelişiminin olmadığını göstermektedir (Şekil 7a,b; Şekil 8a,b).

Bitümlü örneklerde Se'un Fe ($r = 0.696563$) ve S ile ($r = 0.732987$) kuvvetli bir korelasyon ilişkisi göstermesi (Şekil 18) Ilgın paleo-göl havzasında, çökeltme ortamı redoks koşulunun indirgen sülfidik anoksik koşullarda olduğunu ve Se'un da çoğunlukla pirit içerisinde çökeldiğine işaret eder (Şekil 21a,b; Şekil 22 a,b).

Ba'un S ($r = -0.5154$) ile çok zayıf korelasyon ilişkisi göstermesi (Şekil 20) sülfat indirgeme koşulları altındaki indirgen çökeltme şartlarında Ba'un Baryum Sülfür (BaS), Baryum Sülfid (BaSO_3), Baryum Sülfat (BaSO_4) şeklinde çökeltmediğine de işaret eder (Şekil 21a,b; Şekil 22 a,b).

Bitümlü killi kayalardaki organik madde zenginliği çökeltme sırasında paleo-gölün üst bölümündeki besin bolluğu ve organik üretkenlikle paralellik gösterir. Organik üretkenliği ise sudaki besin elementlerden en önemlisi olan P kontrol eder. Sucul ortamlarda fito ve zooplankton algler için besin maddesi olan P'un kaynağı kayaların ayrışmasıyla denizlere ve göllere nehirlerin taşınması yanında atmosferik taşınadır. P bolluğundaki önemli bir azalma göl veya denizlerdeki organik üretkenlikteki azalmayla eş zamanlıdır [6,42,43]. Bitümlü kayalardaki kavkı kaynaklı biyojenik silis ve fito ve zooplankton kaynaklı organik maddelerinin bolluğu suyun üst bölümündeki yüksek biyolojik üretkenliği gösterir [44]. Bitümlü kayalarda Si'un iki farklı kaynağı olabilir; bunlar ya kuvarsın bileşimine giren detritik kaynak veya canlıların kavkılarında kaynaklanan biyojenik Si'dir. Bu nedenle sucul ortamlardaki biyolojik üretkenliğin göstergesi olarak Si elementi kullanılabilir. Zirkon (Zr) elementi kökensel olarak karasal kaynaklı detritik bir elementtir. Bu nedenle Si/Zr oranını kullanarak Si'un kaynağı belirlenebilir. Bu açıdan değerlendirildiğinde, Si/Zr oranı ve P (toplam) değerleri arasında bir korelasyon olması durumunda, P zenginleşmesi ile birlikte Si/Zr oranlarının çakışan noktaları sudaki yüksek

biyolojik üretkenliği yansıtır. Biyojenik kökenli silis radyolaryalardan, diatomlardan ve sünger spiküllerinden türeyebilir [44-46]. Ilgın sahası bitümlü kiltası örneklerinde genel olarak P'un Si/Zr artış oranına uygunluk gösterdiği seviyeler, paleo-göldeki yüksek üretkenliği yansıtmaktadır (Şekil 23).

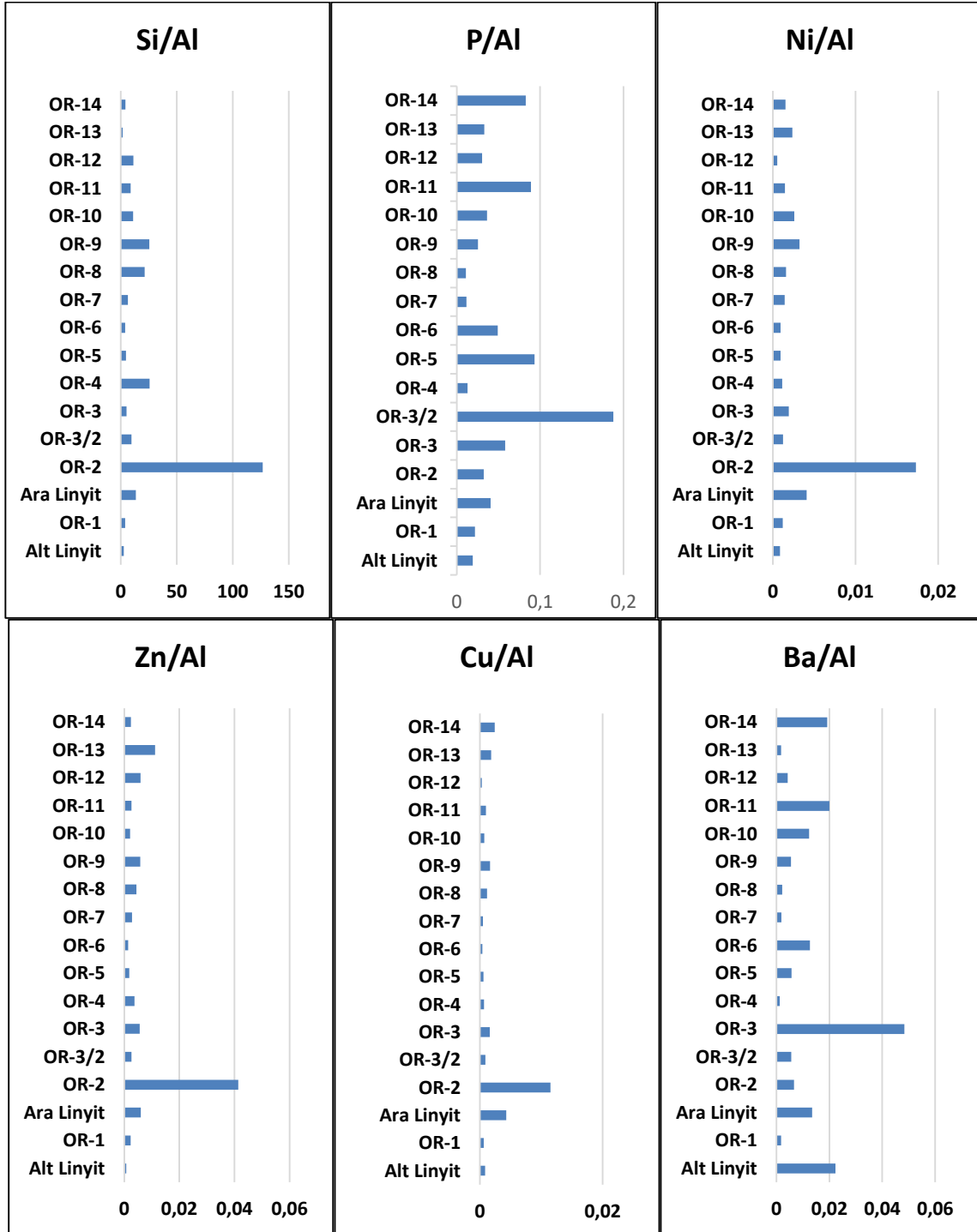


Şekil 23. Ilgın sahası bitümlü kiltası örneklerinde P/Al ve Si/Zr dağılımları.

Ayrıca, incelenen OR-6 ve OR-10 numaralı örneklerin tüm kayaç XRD grafiği paterlerinde de; Wagnerite ($\text{Mg,Fe}^{2+})_2\text{PO}_4\text{F}$, Magnesian: $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)$, Kuvars: (SiO_2) ve Kalsit: (CaCO_3) minerallerinin hakim olduğu belirlenmiştir (Şekil 22a,b). Bu durum Ilgın paleo-göl havzasında P'un

suda önemli bir besin maddesi element olduğunu ve P'un Wagnerite (Mg, Fe^{2+}) $_2PO_4F$ ve Magnesian: $Mg_3(PO_4)_2$ fazında çökeldiğini, bu nedenle de bu örnekte belirlenen Kuvars: (SiO_2)'ın kaynağının biyojenik kavkı kaynaklı silis olduğunu söyleyebiliriz. Bu bulguya göre, incelenen herhangi bir kayadaki Si/Zr oranı, PAAS standardına (Si/Zr: 0.31) göre zenginleşme gösterirse, bu durumda P (toplam) zenginleşmeleri Si artışıyla uyumluluk gösterir. Tersine, P'un bolluğundaki önemli bir azalma ise sucul üretkenlikteki

bir azalmaya ve Si/Zr oranındaki düşüşe karşılık gelir [24]. Ilgın sahası bitümlü kıltaşlarında hesaplanan Si/Zr oranı (1.497.0-12.321.2) ortalama 4.600.40 olup, PAAS standardına göre (Si/Zr: 0.31) çok yüksek bir değer gösterdiğinden, Ilgın havzasında paleo-gölün üst su kolonunda P'un aşırı yüksek seviyede olduğunu ve bunun sonucunda fitoplankton alglerin biyolojik üretkenliğinin de çok yüksek olduğuna, silisyumun kaynağının da biyojenik kavkı kaynaklı olduğuna işaret eder (Tablo 2).



Şekil 24. Ilgın sahası bitümlü kıltaşı örneklerinde Si/Al, P/Al, Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al ve Ba/Al, 'un dağılımları.

Tablo 2. Ilgın sahası bitümlü kiltaşlarında hesaplanan Si/Zr oranları

Örnekler	Zr, ppm	Si, ppm	Si/Zr
OR-14	31.2	55858.97	1.790.4
OR-13	50.7	141855.9	2.797.9
OR-12	33.0	152372.4	4.617.3
OR-11	16.9	113578.2	6.720.6
OR-10	30.2	197756.9	6.548.2
OR-9	48.6	87964.68	1.810.0
OR-8	73.4	132928.6	1.811.0
OR-7	50.8	114139.1	2.246.8
OR-6	23.4	227390.1	9.717.5
OR-5	17.4	45758.46	2.629.8
OR-4	36.9	294181.6	7.972.4
OR-3	14.4	177425	12.321.2
OR-3/2	20.7	65940.79	3.185.5
OR-2	32.7	48950.8	1496.966
Ara Linyit	0.00085	0.929659	1093.716
OR-1	15.0	50105.28	3.340.4
Alt Linyit	0.00299	2.556211	854.9201

Ni, Cu ve Zn elementlerinin sucul canlılar için mikro besinler olması ve organizmalarının hayatta kalmaları için gerekli olmaları nedeniyle, paleo-üretkenlik veya su sütununda birincil olarak üretilen ve daha sonra yaşam koşullarının ortadan kalkması ile kitlesel olarak gerçekleşen canlı ölümleri sonucunda çökeltme alanına taşınan organik madde miktarının temsilcisi olarak yaygın olarak kullanılırlar [9]. Baryum (Ba), barit ($BaSO_4$) olarak tortuya getirildiğinde birincil üretkenlik temsilcisi olarak kabul edilir ve barit ciddi şekilde sülfat indirgeyici anoksik koşullara duyarlıdır. Ba'un hafif bir zenginleşme gösterdiği seviyeler organofil elementler olan Cu ve Ni ile ilişkili olabilir. Artan Si bolluğu, silika-salgılayan radyolaryaya veya diyatome türü organizmaların üretkenlik koşullarının çok yüksek olduğunu ve Ni, Cu ve Ba zenginleşmesi ile de tutarlı olarak artmış olan biyojenik üretkenlikle bağlantılı olduğunu gösterir [9]. [47] çalışmasına göre biyo-besinlendirici Ni, Cu, Zn ve P elementlerinin sucul ortamlarda artması, birincil üretkenlikteki bir yükselmeyi tetikleyebilir. Bu nedenle Cu, Ni ve Zn gibi elementler, paleo-üretkenliği göstermektedir [9].

Ilgın sahası bitümlü kiltaş örneklerinde P'un (P/Al) çok yüksek olduğu seviyelerde organofil elementler olan Ni/Al, Zn/Al, Cu/Al, Ba/Al ile biyojenik kaynaklı Si/Al'un da genel olarak birbirleri ile uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 24).

6 Sonuçlar

Ilgın sahası bitümlü kiltaş örneklerinde XRD tüm kayaç grafiği paternlerinde pirit mineralinin hâkim olması paleogöl ortamının organik madde birikimi ve korunumu açısından

uygun olan O_2 'siz indirgen anoksik şartlarda olduğuna işaret eder.

Ilgın sahası bitümlü kiltaş örneklerinde %TOC'la Cu ($r=0.374331$) zayıf, Ni'in çok zayıf ($r=0.002288$), Zn'nun çok zayıf ($r=0.081467$), Cd'nin çok zayıf ($r=-0.27993$), Ba'un çok zayıf korelasyon ($r=-0.66142$) göstermesi bu elementlerin su sütunundan organik maddeye absorpsiyon şeklinde bağlanarak organometalik kompleksler şeklinde sediman içerisine taşınmasında genel olarak organik maddenin hiç bir rolünün olmadığını göstermektedir.

Çalışma alanına ait incelenen örneklerde, KI-Alt linyit ve KI-Ara linyit kömürlerinin de olduğu değerlendirilmedi Se'un %TOC ile ($r=0.404653$ orta kuvvette bir korelasyonu ($r=0.685$) söz konusudur. Ancak, incelenen örneklerden KI-Alt linyit ve KI-Ara linyit kömür örnekleri çıkartıldıktan sonra Se'un %TOC ile kuvvetli bir korelasyonu ($r=0.631929$) söz konusudur. Bu durum Ilgın sahası bitümlü kiltaşlarında Se'un algal organik madde ile ilişkili bir organofil element olduğunu ve organik maddeyle birlikte sediman içerisine taşındığına işaret eder.

İncelenen bitümlü kiltaş örneklerinde Cu'nun Fe ($r=0.220112$) ve S'le ($r=0.216334$) zayıf; Zn'nun Fe ($r=-0.14246$) ve S ($r=-0.13583$) ile çok zayıf; Cd'un Fe ($r=0.379346$) ve S ($r=0.26276$) ile zayıf; Ba'un yine, incelenen örneklerde S ($r=-0.5154$) ile çok zayıf korelasyon ilişkisi göstermesi; Cu, Zn, Cd ve Ba'un çökeltme ortamının oldukça yüksek olan sülfat indirgeme koşulları altında pirit absorpsiyon veya adsorpsiyon yaparak yada bağımsız sülfidli veya sülfatlı bileşikler şeklinde çökeltmelerinin olmadığını gösterir.

İncelenen bitümlü kayaç örneklerinde Cu'nun ($r=-0.52424$) Zn'nun ($r=-0.16381$) Mn ile çok zayıf korelasyon ilişkisi Cu'nun Zn'nun su kolonundan süpürülmesi ve sediment içerisinde zenginleşmesinde mangan oksihidroksitlerin hiçbir etkisinin olmadığını gösterir.

İncelenen bitümlü örneklerde Se'un Fe ($r=0.696563$) ve S ile ($r=0.732987$) kuvvetli bir korelasyon göstermesi Ilgın paleo-göl havzasında, çökeltme ortamı redoks koşulunun indirgen ve sülfidik olduğunu ve Se'un da çoğunlukla pirit içerisinde çökeldiğine işaret eder.

İncelenen Ilgın sahası bitümlü kiltaşlarına ait OR-6 ve OR-10 numaralı örneklerin tüm kayaç XRD grafiği paternlerinde; Wagnerite ($(Mg,Fe^{2+})_2PO_4F$, Magnesian: $Mg_3(PO_4)_2$ ve Kuvars: (SiO_2), minerallerinin hakim olması, Ilgın paleogöl havzasında P'un önemli bir besin maddesi element olduğunu ve P'un Wagnerite ($(Mg,Fe^{2+})_2PO_4F$ ve Magnesian: $Mg_3(PO_4)_2$ fazında çökeldiğini ayrıca Kuvars (SiO_2)'ın da biyojenik kaynaklı kuvars olduğunu göstermektedir.

Teşekkür

Yazarlar, bu makaleyi eğitim-öğretimindeki 90. yıl münasebetiyle (1934-2024) Ankara Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'ne (Ankara Jeoloji) ithaf ederler. Bu çalışmada incelenen örneklerde ana ve iz element analizleri A.Ü. YEBİM Araştırma Merkezinde ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) model cihaz kullanılarak yapılmış olup, kendilerine teşekkür ederiz.

Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %8

Kaynaklar

- [1] V. F. Cherepovsky, World's Oil Shale Deposit. Moscow, Russia, Science Press, 263 pp, 1988.
- [2] R.F. Cane, The origin and formation of oil shale. In Teh Fu Yen; Chilingar, George V. (eds.). Oil Shale. Amsterdam: Elsevier. pp.1–12. 56. ISBN 978-0-444-41408-3, 1976.
- [3] J. Schieber, Evidence for high-energy events and shallow-water deposition in the Chat-tanooga Shale, Devonian, central Tennessee, USA. *Sedimentary Geology*, 93, 193–208, 1994. [https://doi.org/10.1016/037-0738\(94\)90005-1](https://doi.org/10.1016/037-0738(94)90005-1).
- [4] J.R. Dyni, Oil Shale: Encyclopedia of Energy. Survey of Energy Resources, 73-91, 2004. <https://doi.org/10.1016/B978-0080444109/50007-3>.
- [5] J.R. Dyni, Oil Shale. In Clarke, Alan W.; Trinnaman, Judy A. (eds.). Survey of energy resources (22 ed.). World Energy Council. ISBN 978-0-946121-02-1, 2010.
- [6] E.D. Ingall, R.M. Bustin, and P. Van Cappellen, Influence of water column anoxia on the burial and preservation of carbon and phosphorus in marine shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 303-316, 1993. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90433-W](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90433-W).
- [7] T.J. Algeo and S. Scheckler, Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events. *Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci.*, 353(1365), 113-128, 1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.1998.0195>.
- [8] J. Schieber, W. Zimmerle, and P. Sethi, Shales and Mudstones (vol. 1 & 2). Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung. 1998.
- [9] N. Tribouillard, T.J. Algeo, T. Lyons, and A. Riboulleau, Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1-2), 12-32, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.02.012>.
- [10] H.P. Mort, T. Adatte, K.B. Follini, G. Keller, P. Steinmann, V. Matera, Z. Berner, and D. Stüben, Phosphorus and the roles of productivity and nutrient recycling during oceanic anoxic event 2. *Geology*, 35, 483-486, 2007. <https://doi.org/10.1130/G23475A.1>.
- [11] K.W. Bruland, Trace elements in sea water. In: Riley, J.P., Chester, R. (Eds.), *Chemical Oceanography*. Academic Press, London, UK, 398p, 1983.
- [12] L. Waxman, The structure of arthropod and mollusc hemocyanins. *The Journal of Biological Chemistry* 250(10), 3796-3806, 1975. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(19\)41469-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(19)41469-5).
- [13] H.J. Brumsack, The trace metal content of recent organic carbon-rich sediments: Implications for Cretaceous black shale formation. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 232, 344-361, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.05.011>.
- [14] H.J. Brumsack, Geochemistry of recent TOC-rich sediments from the Gulf of California and the Black Sea. *Geologische Rundschau*, 78, 851-882, 1989. <https://doi.org/10.1007/BF01829327>.
- [15] S.E. Calvert, T.F. Pedersen, Geochemistry of Recent oxic and anoxic marine sediments: implications for the geological record. *Marine Geology*, 113, 67-88, 1993.
- [16] J. B. Murphy, R. A. Strachan, R. D. Nance, K.D. Parker, and M.B. Fowler, Proto-Avalonia: A 1.2–1.0 Ga tectonothermal event and constraints on the evolution of Rodinia. *Geology*, 28, 1071–1074, 2000
- [17] T.J. Algeo and J.B. Maynard, Trace-Element Behavior and Redox Facies in Core Shales of Upper Pennsylvanian Kansas-Type Cyclothems. *Chemical Geology*, 206, 289-318, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.12.009>.
- [18] M. Lipinski, B. Warning, and H.J. Brumsack, Trace metal signatures of Jurassic/Cretaceous black shales from the Norwegian Shelf and the Barents Sea. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 190, 459-475, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0031-0182\(02\)00619-3](https://doi.org/10.1016/S0031-0182(02)00619-3).
- [19] M. Alberdi-Genolet, and E. Lafergue, Vertical variations of organic matter content in Guayuta Group (Upper Cretaceous), Interior Mountain Belt, Eastern Venezuela. *Organic Geochemistry*, 20(4), 425-436, 1993. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(93\)90091-O](https://doi.org/10.1016/0146-6380(93)90091-O).
- [20] T.J. Nameroff, L.S. Balutrier, and J.W. Murray, Suboxic trace metal geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1139-1158, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00843-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00843-2).
- [21] K. Loukola-Ruskeeniemi, Geochemical evidence for the hydrothermal origin of sulphur, base metals and gold in Proterozoic metamorphosed black shales, Kainuu and Outokumpu areas, Finland. *Mineralium Deposita*, 26, 152-164, 1991. <https://doi.org/10.1007/BF00195262>.
- [22] J.S. Levanthal, and J.W. Hosterman, Chemical and mineralogical analysis of devonian black-shale samples from Martin County, Kentucky; Carroll and Washington counties, Ohio; Wise County, Virginia; and Overton County, Tennessee, U.S.A. *Chemical Geology*, 37, 237-264, 1982. [https://doi.org/10.1016/009-2541\(82\)90081-X](https://doi.org/10.1016/009-2541(82)90081-X).
- [23] S.J. Schatzel, and B.W. Stewart, Rare Earth Element sources and modification in the Lower Kittanning coal bed, Pennsylvania; Implications for the origin of coal mineral matter and rare earth element exposure in underground mines. *International Journal of Coal Geology*, 54, 223-251, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(03\)00038-7](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(03)00038-7).
- [24] S. Paradis, Fluid Inclusion and Isotope Evidence for the Origin of the Upton Ba-Zn-Pb Deposit, Quebec Appalachians, Canada. *Economic Geology*, 99(4), 807-817, 2004. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.99.4.807>.

- [25] D.J. Mossman, B. Naggy, and D.W. Dawis, Hydrothermal alteration of organic matter in uranium ores, Elliot Lake, Canada: Implications for selected organic-rich deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(14), 3251-3259, 1993. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90538-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90538-8).
- [26] D.J. Mossman, F. Goodarzi, and T. Gentzis, Characterization of insoluble organic matter from the Lower Proterozoic Huronian Supergroup, Elliot Lake, Ontario. *Precambrian Research*, 61(3-4), 279-293, 1993. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(93\)90117-K](https://doi.org/10.1016/0301-9268(93)90117-K).
- [27] D.J. Mossman, Carbonaceous substances in mineral deposits: implications for geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*, 66(1-2), 241-247, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(99\)00015-1](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(99)00015-1)
- [28] J.R. Dyni, D.E. Anders, and R.C. Rex, Comparison of hydrotreating, Fisher assay, and Rock-Eval analyses of some world oil shales. *Proc.1989 Eastern Oil Shale Symp. Univ. Kentucky, Institute for Mining and Research*, P.270-286, 1990.
- [29] A. Kogerman, Estonian oil shale energy, when will it come to the end? *Oil Shale*, 16, 291-301, 1996. <https://doi.org/10.3176/oil.1996.4.01>.
- [30] A. Sari, K. Ismayılzada, B.Y. Pehlivanlı and F. Erol, The Relationship between Depositional Processes and Biological Productivity of Bituminous Claystones: Ilgın (Konya) Field, *General Topics in Geology and Earth Sciences 1*, Chapter II. pp. 23-40, 2023.
- [31] M.Y. Hüseyinca, ve Y. Eren, Ilgın (Konya) kuzeyinin stratigrafisi ve tektonik evrimi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23, 1-2, 2007.
- [32] A.I. Karayığit, F. Akgün, R.A. Gayer, and A. Temel, Quality, Palynology, and Paleoenvironmental Interpretation of the Ilgın Lignite, Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 38, 219-236, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0166-5162\(98\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0166-5162(98)00015-9).
- [33] M.A. Huerta-Diaz, and J.W. Morse, Pyritization of Trace Metals in Anoxic Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 2681-2702, 1992. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90353-K](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90353-K).
- [34] J.W. Morse, and G.W. Luther III, Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3373-3378, 1999. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00258-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00258-6)
- [35] A.M. Piper, A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. *Transactions American Geophysical Union*, 25, 914-923, 1944. <https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>.
- [36] D.Z. Piper, and S.E. Calvert, A marine biogeochemical perspective on black shale deposition. *Earth Science Reviews*, 95(1-2), 63-96, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.03.001>.
- [37] G.W. Luttrell, Annotated bibliography on the geology of selenium/ U.S. Geological Survey Bulletin 1019-M Series, Washington, 1959.
- [38] J.K.B. Bishop, The barite-opal-organic carbon association in oceanic particulate matter. *Nature*, 332, 341-343, 1988. <https://doi.org/10.1038/332341a0>.
- [39] J. Dymond, E. Suess, and M. Lyle, Barium in deep-sea sediment: A geochemical proxy for paleoproductivity. *Paleoceanograph*, 7, 163-181, 1992. <https://doi.org/10.1029/92PA00181>.
- [40] M.E. Torres, H.J. Brumsack, G. Bohrman, and K.C. Emeis, Barite fronts in continental margin sediments: a new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in diagenetic fronts. *Chemical Geology*, 127, 125-139, 1996. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00090-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00090-9).
- [41] J.W.M. McManus, W.M. Berelson, G.P. Klinkhammer, K.S. Johnson, K.H. Coale, R.F. Anderson, N. Kumar, D.J. Burdige, D.E. Hammond, H.J. Brumsack, D.C. McCorkle, and A. Rushdi, Geochemistry of barium in marine sediments: Implications for its use as a paleoceanographic proxy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3453-3473, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00248-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00248-8).
- [42] K.B. Föllmi, The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Science Reviews*, 40, 55-124, 1996. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(95\)00049-6](https://doi.org/10.1016/0012-8252(95)00049-6).
- [43] M.L. Delaney, Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 12(4), 563-572, 1998. <https://doi.org/10.1029/98GB02263>.
- [44] J.B. Comer, Facies Distribution and Hydrocarbon production potential of Woodford Shale in the Southern Midcontinent, in: B.J. Cardott, (Eds.) *Unconventional energy resources in the southern midcontinent*, 2004 Symposium, Oklahoma Geological Survey Circular, 110, 51-62, 2005.
- [45] D.W. Kirkland, R.E. Denison, D.M. Summers and J. R. Gormly, Geology and organic geochemistry of the Woodford Shale in the Criner Hills and western Arbuckle Mountains, in K. S. Johnson, B.J. Cardott, eds., *Source rocks in the southern Midcontinent*, 1990 Symposium: Oklahoma Geological Survey Circular 93, 38-69, 1992.
- [46] D.J. Over, Conodonts and the Devonian-Carboniferous boundary in the upper Woodford Shale, Arbuckle Mountains, south-central Oklahoma. *Journal of Paleontology*, 66, 293-311, 1992. <https://doi.org/10.1017/S0022336000033801>.
- [47] T.J. Algeo, and S.E. Scheckler, Terrestrial-marine teleconnections in the Devonian: Links between the evolution of land plants, weathering processes, and marine anoxic events. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B, Biological Sciences*, 353, 113-130, 1998. <https://doi.org/10.1098/rstb.1998.0195>.

